



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES  
AVANZADOS, S. C.  
POSGRADO**

**Evaluación de un proceso híbrido electrooxidación-electrocoagulación (EO – EC) en flujo continuo asistido por modelación hidrodinámica en CFD para la degradación de paracetamol y remoción de fluoruro y arsénico en agua**

**Tesis que como Requisito para Obtener el Grado de  
Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental presenta:**

**Miriam López Guzmán**

**Director de Tesis: Dra. Liliana Reynoso Cuevas**

**Codirector: Dr. Manuel Alberto Flores Hidalgo**

**Durango, Durango., febrero de 2025**

## RESUMEN

La presencia de contaminantes en el agua puede ser de origen natural o antropogénico como resultado de las actividades de la población humana que requieren del uso directo e indirecto del agua. En el agua de tipo superficial y subterránea se encuentran contaminantes de tipo inorgánico, como fluoruro y arsénico, y contaminantes emergentes de tipo farmacéutico, como el paracetamol; Dichos contaminantes tienen efectos nocivos a la salud, perjudican a los organismos acuáticos debido a que algunos de ellos pueden llegar a acumularse en sus diversos órganos, y alteran la calidad de los suelos.

En este contexto, los procesos de electrooxidación y electrocogulación han mostrado altas eficiencias en la degradación de paracetamol y remoción de fluoruro y arsénico. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones se han llevado a cabo en escala batch y no existe un diseño establecido para los reactores. La implementación de estos procesos a gran escala depende de que se compruebe su eficiencia en sistemas de flujo continuo y de que exista un análisis más detallado del diseño de reactor, además de las altas eficiencias de degradación y remoción. El objetivo del proyecto de investigación consistió en obtener un diseño de reactor asistido por el análisis de hidrodinámica mediante dinámica de fluidos computacional (CFD) y evaluar un proceso de tratamiento de agua para degradar paracetamol y remover fluoruro y arsénico en una misma matriz de agua a través de un proceso híbrido electrooxidación (EO) – electrocoagulación (EC) en flujo continuo que pueda ser una opción viable de aplicación en el tratamiento de agua con presencia de dichos contaminantes

## TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS .....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
AGRADECIMIENTOS.....	VIII
RECONOCIMIENTOS .....	IX
I. Introducción .....	1
1. Problemática ambiental.....	4
1.1. Contaminantes emergentes .....	6
1.2. Co-ocurrencia de fluoruro y arsénico .....	14
2. Procesos electroquímicos para la remoción y degradación de contaminantes .....	15
2.1. Electrocoagulación.....	15
2.2. Electrooxidación.....	19
2.3. Procesos híbridos Electrocoagulación-Electrooxidación (EC-EO) .....	32
3. Diseño de reactores electroquímicos .....	37
3.1. Geometría de la celda.....	38
3.2. Caracterización hidrodinámica del proceso .....	40
4. Análisis numérico de hidrodinámica mediante dinámica de fluidos computacional (CFD) .....	43
4.1. Descripción del funcionamiento del software ANSYS.....	45
II. Justificación .....	55
III. Hipótesis .....	57
IV. Objetivos .....	58
1. Objetivo General .....	58
2. Objetivos específicos .....	58

V. Metodología.....	59
1. Diseño del reactor y modelación de la hidrodinámica en CFD.....	59
1.2. Curvas RTD teóricas mediante CFD.....	60
2. Población y muestra.....	62
2.1. Modelos de agua sintética .....	62
3. Métodos analíticos .....	62
3.1. Caracterización de muestras de agua de pozo.....	62
3.2. Determinación de paracetamol y subproductos .....	63
3.3. Análisis FTIR en agua tratada .....	64
4. Experimentación .....	65
4.1. Pruebas por lote del proceso electrooxidación .....	65
4.2. Pruebas en flujo continuo del proceso electrocoagulación para remoción de fluoruro y arsénico .....	67
4.3. Pruebas en flujo continuo del sistema EO-EC .....	69
5. Análisis estadístico.....	69
VI. Resultados y discusión.....	70
1. Diseño asistido por CFD del reactor .....	70
2. Simulación CFD de Curvas RTD inyección pulsada .....	73
2.1. Integración de área de las curvas concentración vs tiempo .....	76
3. Tren de tratamiento EC en flujo continuo para remoción de fluoruro y arsénico .....	79
3.1. Caracterización del agua de pozo .....	81
3.2. Corridas experimentales .....	82
4. Degradación de paracetamol en pruebas batch .....	87
4.1. Análisis estadístico .....	92
4.2. Pruebas confirmatorias .....	93

5. Evaluación en flujo continuo del proceso híbrido EO-EC .....	95
5.1. Degradación de paracetamol y subproductos.....	95
5.2. Remoción de fluoruro y arsénico .....	98
5.3. Análisis FTIR en agua tratada .....	102
6. Análisis de factibilidad técnica .....	105
VII. Conclusiones y recomendaciones .....	107
VIII. Referencias .....	110
IX. Anexos .....	128

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Concentraciones de Paracetamol reportadas en agua superficial y agua subterránea.....	11
Tabla 1-2. Eficiencias de procesos empleados para la remoción y degradación de productos farmacéuticos presentes en agua.....	13
Tabla 1-3. Materiales empleados como ánodos en el proceso de electrooxidación.....	26
Tabla 1-4. Condiciones de operación de procesos de electrooxidación para degradación de Paracetamol.....	31
Tabla 1-5. Resumen de condiciones operacionales para la remoción de farmacéuticos en agua mediante el proceso de electrocoagulación.....	36
Tabla 5-1. Curva de calibración para la identificación y cuantificación de subproductos de paracetamol mediante UPLC .....	63
Tabla 5-2. Programa de gradiente empleado en el análisis UPLC para determinación de paracetamol y subproductos .....	64
Tabla 5-3. Valores de los niveles de los factores evaluados en las pruebas por lote para degradación de paracetamol.....	66
Tabla 6-1. Valores utilizados para la obtención del área bajo la curva concentración vs tiempo (caso original) .....	77
Tabla 6-2. Valores obtenidos para los casos simulados .....	79
Tabla 6-3. Resultados de la caracterización del agua de pozo.....	82
Tabla 6-4. Valores seleccionados en los factores para las pruebas confirmatorias.....	93
Tabla 6-5. Valores pKa del paracetamol y sus subproductos .....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Rutas de contaminación y destino de farmacéuticos .....	8
Figura 1- 2. Tipos de oxidación y mecanismos llevados a cabo en el proceso electrooxidación .....	20
Figura 1-3. Clasificación y características de ánodos utilizados en electrooxidación, de acuerdo con las especies reactivas de oxígeno y cloro .....	23
Figura 1-4. Mecanismo propuesto para la degradación de paracetamol mediante electro-oxidación .....	30
Figura 1-5. Transformación de las especies de As <sup>3+</sup> y As <sup>5+</sup> en el proceso de electrooxidación. ....	33
Figura 1-6. Factores de diseño, fenómenos y condiciones que tienen efecto en la eficiencia de un proceso electroquímico para tratamiento de agua.....	38
Figura 1-7. Tipos de reactor electroquímico .....	38
Figura 1-8. Tipos de flujo según el acomodo de los electrodos.....	39
Figura 1-9.Comportamiento de concentración vs tiempo en un flujo pistón ideal y no ideal.....	42
Figura 1-10. Interfaz del módulo Fluent en el software ANSYS. ....	46
Figura 1-11. Etapas del proceso de modelación de dinámica de fluidos computacional (CFD) .....	48
Figura 5-1. Metodología general del trabajo de investigación .....	59
Figura 5-2. Dispositivos empleados para las pruebas batch de degradación de paracetamol.....	66
Figura 5-3. Configuración de la conexión eléctrica en ambos reactores. ....	67
Figura 5-4. Diagrama de bloques del tren de tratamiento para remoción de fluoruro y arsénico. ....	68
Figura 6-1. Esquema del tren de tratamiento EC-EO-EC.....	71
Figura 6-2. Diseños de reactor.....	72
Figura 6-3. Líneas de corriente. ....	73

Figura 6-4. Curvas de concentración vs tiempo para inyección tipo pulse .....	74
Figura 6-5. Líneas de corriente en canal de entrada (Plano YZ).....	74
Figura 6-6. Presencia de zonas muertas en las zonas cercanas a la entrada de un reactor tubular .....	75
Figura 6-7. Contornos de concentración de trazador para t=950 s. ....	76
Figura 6-8. Curva de concentración vs tiempo, obtenida de la simulación en Fluent para el caso original. ....	77
Figura 6-9. Comparativo de curvas de concentración vs tiempo.....	78
Figura 6-10. Dispositivos del módulo de tratamiento.....	80
Figura 6-11. Tren de tratamiento EC para remoción de fluoruro y arsénico.....	81
Figura 6-12. Tren de tratamiento EC en operación para remoción de fluoruro y arsénico.....	83
Figura 6-13. Concentraciones finales de arsénico obtenidas en muestras de agua del proceso continuo .....	84
Figura 6-14. Concentraciones finales de fluoruro obtenidas en muestras de agua del proceso continuo .....	85
Figura 6-15. Sedimentación de lodos del tratamiento .....	86
Figura 6-16. Acumulación de lodos en el canal de salida .....	87
Figura 6-17. Porcentajes de presencia de subproductos en el agua tratada en el proceso EO batch.....	88
Figura 6-18. Degradación de paracetamol con respecto al pH inicial en pruebas EO batch. ....	89
Figura 6-19. Degradación de paracetamol con respecto al electrolito de soporte en proceso EO batch.....	91
Figura 6-20. Degradación de paracetamol con respecto a la densidad de corriente en proceso EO batch.....	92
Figura 6- 21. Concentraciones promedio de subproductos de paracetamol en el agua tratada en las pruebas confirmatorias del proceso EO batch. ....	95
Figura 6-22. Comparación de concentraciones finales de subproductos de PCT en procesos EO y EC en proceso en flujo continuo. ....	96

Figura 6-23. Concentraciones de fluoruro y pH al final de los procesos EO y EC en tren de tratamiento .....	100
Figura 6-24. Concentraciones finales de arsénico total en el tren de tratamiento EO-EC.....	101
Figura 6-25. Espectro FTIR del agua tratada en el proceso electrooxidación....	103
Figura 6-26. Espectro FTIR del agua tratada en el proceso electrocoagulación.	104

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios. En quien confío, porque me ha demostrado muchas veces que sus planes son mejores que los míos: “Crecerás, a pesar tuyo”.

Al Sr. Müller. Por enseñarme el valor de la disciplina y la importancia de soñar en grande. Gracias por su cariño, por cada lección y por su apoyo en todo momento, lo llevo en mi corazón eternamente.

A mi esposo Mario. Por apoyar cada decisión, por el invaluable apoyo técnico, por su amor e infinita paciencia.

A mis hijas Mariana Sofía y Cristina Marlén. La razón de este logro en mi vida. Gracias por esos pequeños abrazos que renuevan mis ganas de salir adelante.

A mi madre. Por su esfuerzo para educarme y hacer de mí una buena persona.

A mi padre. Que cuida de mí eternamente.

A mis suegros. Por su apoyo moral y su disposición para ayudar en cualquier situación.

A mi compañera de doctorado y amiga Diana Elisa Soto Nájera. Por ser mi persona vitamina en este proceso, por los abrazos y momentos de felicidad que compartiste conmigo, pero sobre todo por estar en los peores momentos. Gracias infinitas.

## **RECONOCIMIENTOS**

Al Departamento de Ingeniería Sustentable CIMAV Subsede Durango, del Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., por todas las facilidades brindadas para la realización de este proyecto de investigación.

A la Dra. Liliana Reynoso Cuevas por ser mi directora de tesis, por compartir sus conocimientos y porque desde el primer día se caracterizó por su accesibilidad y total disposición como docente y como persona. Gracias por el apoyo moral y por creer en mí.

Al Dr. Manuel Alberto Flores Hidalgo, codirector de este proyecto, por el apoyo técnico y por todo el apoyo moral que me brindó a lo largo de este proceso.

A la Dra. María Teresa Alarcón Herrera, por su confianza y su disposición para apoyar con su amplio conocimiento a la mejora de este trabajo.

Al M.C. José Rafael Irigoyen Campuzano, por compartir sus conocimientos y por su amistad. Todo mi respeto y admiración por su calidad humana.

Al M.C. Luis Arturo Torres Castañón, por su confianza, disposición y apoyo en todas las actividades llevadas a cabo en el laboratorio.

Al grupo de trabajo UJED-CA-129 de la Facultad de Ciencias Químicas de la UJED por todas las facilidades brindadas en el laboratorio de cómputo para la realización de las simulaciones en CFD, y por los gratos momentos vividos.

A Lilia Magdalena Bautista Carrillo, técnico del Laboratorio de Espectroscopía y Tamaño de Partícula de CIMAV Subsede Monterrey por el apoyo en la realización de las pruebas FTIR.

## I. Introducción

La presencia de contaminantes en el agua superficial y subterránea representa una problemática global. Algunos de los contaminantes, como el fluoruro, se encuentran en forma aniónica (Pulkka et al., 2014); mientras que otros, como el arsénico, se encuentran formando en su mayoría compuestos inorgánicos. Por otro lado, los catalogados como contaminantes emergentes, incluyen aquellos derivados del uso de medicamentos (Sopaj et al., 2015), tienden a acumularse en organismos acuáticos, teniendo un efecto tóxico en ellos, algunos son persistentes y pueden llegar a tener un efecto negativo en los procesos de nitrificación en los suelos (Carlesi Jara et al., 2007). Dentro de los contaminantes farmacéuticos destaca el paracetamol por ser uno de los medicamentos más recetados (Žur et al., 2018), el cual se ha reportado estar presente en agua superficial (Boleda et al., 2013; Fekadu et al., 2019; Meffe & de Bustamante, 2014) y en agua subterránea (Fram & Belitz, 2011; Lapworth et al., 2012; Radjenović et al., 2008; M. Stuart et al., 2012).

La presencia en el agua de contaminantes de diferente naturaleza ha generado la necesidad de desarrollar tecnologías más avanzadas para su remoción y degradación. Para ello, se han empleado métodos químicos, físicos y biológicos. La remoción de fluoruro y arsénico se ha llevado a cabo por técnicas como adsorción, coagulación química y tecnologías de membrana como ósmosis inversa (Jadhav et al., 2015). Por otro lado, para la remoción de paracetamol se han empleado métodos como biodegradación con bacterias (Palma et al., 2018), procesos Fenton y foto-Fenton (Audino et al., 2017; Yamal-Turbay et al., 2014), catálisis en membranas con enzimas inmovilizadas (Xu et al., 2015) y electrooxidación (Brillas et al., 2005a; Periyasamy & Muthuchamy, 2018; Waterston et al., 2006).

Dentro de las tecnologías de tratamiento existentes, los métodos electroquímicos han generado gran interés como procesos de tratamiento en agua residual, así como de consumo, para la remoción de diversos contaminantes. El uso de procesos electroquímicos se basa en la transformación de los contaminantes directamente por medio de la manipulación de las condiciones redox de la matriz (Carlesi Jara et

al., 2007). Los procesos que han mostrado ser efectivos en la remoción de contaminantes son: electrocoagulación, electrodeposición, electrooxidación, electro-reducción, electrodesinfección, electrofenton, electroflotación y electrosorción. Entre ellas, las que mayormente se han empleado en el tratamiento de agua son electrocoagulación y electrooxidación, este último también conocido como oxidación anódica (Zheng et al., 2015).

El proceso de electrocoagulación consiste en la generación electroquímica de especies dentro de la solución acuosa por medio de la aplicación de corriente eléctrica a través de los electrodos de sacrificio. Las especies producidas desestabilizan a las partículas coloidales a través de la neutralización de cargas, lo que produce la formación de coágulos de mayor tamaño en los que quedan atrapados los contaminantes. Dichos coágulos pueden separarse de la solución al flotar o al sedimentarse (Emamjomeh & Sivakumar, 2009; Hakizimana et al., 2017). Este proceso se ha empleado en la remoción de una amplia gama de contaminantes como son metales pesados, compuestos orgánicos, nitratos, fluoruro, arsénico, cianuro y contaminantes emergentes de tipo farmacéutico (Garcia-Segura et al., 2017; Ghanbari et al., 2014; Kumari & Kumar, 2021; Moussavi et al., 2011; Sandoval et al., 2018; Yoosefian et al., 2017).

Por otro lado, el proceso de electrooxidación consiste en la aplicación de corriente eléctrica entre ánodos y cátodos especiales para tratar el efluente que pasa entre ellos. Los electrodos utilizados en dicho proceso son insolubles, estables y de alta durabilidad; entre los de mayor eficiencia se encuentran los electrodos de grafito, platino y ánodos dimensionalmente estables (DSA) (Zheng et al., 2015). Los contaminantes disueltos son oxidados en la superficie de los electrodos en una oxidación directa, o por medio de una oxidación indirecta a través de la producción de oxidantes en los electrodos, como radicales libres, ozono, peróxidos, cloro, entre otros. La mayor ventaja de dicho proceso es principalmente que no es necesario agregar sustancias químicas. Este proceso se ha utilizado principalmente en remoción de compuestos orgánicos, cianuros, nitratos, nitritos, amoniaco, sulfuros, sulfatos y antibióticos (Carlesi Jara et al., 2007; Pulkka et al., 2014).

A pesar de las altas eficiencias de remoción y degradación obtenidas en estos procesos, una de las limitantes para su aplicación ha sido la falta de un diseño universal de reactor además de que la mayoría de las investigaciones se han realizado a escala batch y no en flujo continuo (López-Guzmán et al., 2021).

El amplio campo de aplicación, las altas eficiencias de remoción, así como la problemática creciente de contaminación del agua por causas naturales y antropogénicas, han impulsado el estudio en las tecnologías electroquímicas en los últimos años. Debido a la presencia de diversos contaminantes en el agua es necesario evaluar la factibilidad de diseñar y desarrollar un proceso integral que permita remover varios contaminantes a la vez, con el fin de generar una propuesta de un tren de tratamiento de procesos electroquímicos como solución a la presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua.

## **1. Problemática ambiental**

Las necesidades hídricas y la población mundial han ido en aumento en los últimos años. Sin embargo, la presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua de consumo humano representa un riesgo latente de salud. Los contaminantes inorgánicos de mayor consideración son el fluoruro y el arsénico, mientras que los contaminantes orgánicos son compuestos sintéticos, que engloban una amplia variedad, provenientes principalmente de industrias de diversas ramas. Debido a su persistencia y a su liberación continua hacia el medio ambiente, estos últimos se han considerado como contaminantes emergentes. Estos no tienen una regulación en la calidad del agua y por ello son considerados como posibles amenazas a los ecosistemas y a la salud humana (Palma et al., 2018).

La problemática ambiental asociada con la presencia de fluoruro y arsénico en agua de consumo ha sido bien documentada en cuanto a sus fuentes y sus efectos en la salud de las personas (Alarcón-Herrera et al., 2013; Basu et al., 2014; Bibi et al., 2017; Kim et al., 2012; Reyes-Gómez et al., 2015), así como las tecnologías que pueden ser empleadas para su remoción (Jadhav et al., 2015). Dentro de dichas tecnologías, una de las que ha destacado por su eficiencia es el proceso de electrocoagulación, el cual ha demostrado remover ambos contaminantes incluso cuando se encuentran de manera simultánea en el agua (López-Guzmán et al., 2019; Silva et al., 2018; Thakur & Mondal, 2017).

Con la finalidad de prevenir daños severos a la salud en seres humanos se han establecido límites máximos permisibles en el agua de consumo para estos dos contaminantes. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido 1.0 mg/L y 10 µg/L como concentración máxima permitida para fluoruro y arsénico, respectivamente (WHO, 2011). Por su parte la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-2021 recientemente ha adoptado dichos valores como límite máximo permisible, estableciendo hasta seis años a partir de su publicación, dependiendo del número de habitantes por localidad, para cumplir con dichos lineamientos (SSA, 2021).

Por otro lado, dentro de los contaminantes emergentes aquellos que son de tipo farmacéutico comienzan a ser una preocupación puesto que se han detectado en

agua residual, superficial y subterránea (Benotti et al., 2009; Bunting et al., 2021; Chinnaiyan et al., 2018; Courtier et al., 2019; Ebele et al., 2017; Fekadu et al., 2019; Fram & Belitz, 2011; Gogoi et al., 2018); estos fueron diseñados para actuar y ser efectivos a pequeñas dosis y por lo tanto es posible que, aunque las dosis encontradas en los cuerpos acuáticos sean bajas, estas pueden ser farmacológicamente activas en otros microrganismos para los que no fueron diseñados originalmente (Ebele et al., 2017). Además, la presencia de ciertos fármacos en los cuerpos de agua, como los antibióticos, puede causar resistencia en ciertas cepas de bacterias, las cuales se convierten en un riesgo para seres humanos y animales.

No existe una regulación de su presencia en cuanto a calidad de agua. Sin embargo, se han hecho algunas listas de productos que se consideran de mayor preocupación por su presencia en el agua por parte de algunas agencias en diferentes partes del mundo; la Agencia Ambiental de Inglaterra y Wales propuso un sistema de clasificación basado en procedimientos de evaluación de riesgos, persistencia, criterios de bio acumulación y toxicidad, datos de presencia en diversos países, disponibilidad de métodos analíticos adecuados para su determinación, así como el hecho de que fueran compuestos representativos de diversos tratamientos terapéuticos. De esta manera fue hecha una lista en la que aparecen los primeros diez compuestos: lofepramina, dextropropoxifeno, prociclidina, tramadol, paracetamol, clotrimazol, tioridazina, mebeverina, aminofilina y tamoxifeno (Ebele et al., 2017).

El agua de los efluentes de plantas de tratamiento de agua residual es utilizada en agricultura para ciertos cultivos. Esta práctica puede ser la causante de la introducción de productos farmacéuticos y de cuidado personal que se depositan directamente en los suelos, por escorrentía hacia agua superficial y por infiltración pueden llegar al agua subterránea. Gibson et al. (2010) realizaron un estudio en el distrito de riego del Valle de Tula, en México, en el cual se utilizaba agua residual sin tratar. Dichos autores encontraron concentraciones de ibuprofeno en el rango de 742 a 1406 ng/L, de naproxeno entre 7267 y 13 589 ng/L, y de diclofenaco entre 2052 y 4824 ng/L. También se encontraron en dicho estudio concentraciones de

carbamazepina de 84 a 240 ng/L que, aunque no son concentraciones tan altas como las de los otros compuestos detectados, se observó que la carbamazepina es más persistente y por ello existe una mayor probabilidad de que llegue a contaminar el acuífero.

Las condiciones de vulnerabilidad intrínsecas de los acuíferos, como son el grado de confinamiento, las propiedades hidráulicas, así como las características del suelo cercano, tienen un efecto en el grado de exposición y de contaminación del agua subterránea por contaminantes emergentes de tipo orgánicos. En este contexto, se han detectado concentraciones de algunos fármacos, como la carbamazepina, la cual se encontró en concentraciones por encima de 16 ng/L en agua subterránea de acuíferos confinados y semiconfinados en Francia. Por otro lado, los acuíferos aluviales poco profundos también presentan condiciones que los hacen propensos a los contaminantes emergentes, debido a los tiempos de residencia cortos y a las vías de intercambio con los cuerpos de agua superficial (Lapworth et al., 2012).

Entre la amplia variedad de compuestos farmacéuticos que se han encontrado en el agua, el paracetamol ha sido uno de los que más ha destacado ya que se ha detectado incluso en agua subterránea. Lo anterior supone un riesgo potencial de que los tres contaminantes, fluoruro, arsénico y paracetamol, se encuentren en co-ocurrencia en el agua de consumo humano pues en zonas donde la presencia de fluoruro y arsénico está consolidada como un problema de salud, la presencia de compuestos farmacéuticos, como el paracetamol, es una posibilidad latente.

### **1.1. Contaminantes emergentes**

Los contaminantes emergentes provienen de diversas fuentes y tienen diferentes rutas de distribución en el ambiente. Dichos contaminantes representan un riesgo ambiental debido principalmente a su persistencia, su toxicidad y su bio acumulación. Estos ya han sido detectados en agua superficial, agua de pozo, agua de consumo y en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual (Gogoi et al., 2018). También existen los compuestos pseudo persistentes, los cuales incluso pueden llegar a ser fácilmente degradables, pero que debido a que son continuamente liberados al ambiente, pueden considerarse persistentes. El grupo

de contaminantes emergentes de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs, por sus siglas en inglés), incluye una amplia variedad de químicos que son utilizados de manera habitual por los seres humanos, en cuidado personal y para uso veterinario (Chinnaiyan et al., 2018). La principal ruta de dichos contaminantes hacia los cuerpos de agua superficial son las plantas de tratamiento de aguas residuales, las cuales no están diseñadas para removerlos o degradarlos ya que, en general, estas se diseñan para remover materia orgánica, nutrientes y agentes microbiológicos. Algunos compuestos pueden llegar a ser degradados a lo largo del tratamiento biológico; sin embargo, existe la posibilidad de que dicha degradación dé como resultado un metabolito que puede llegar a ser más tóxico que el compuesto original (Gogoi et al., 2018). Los rellenos sanitarios también son una fuente importante de contaminantes emergentes, ya que en ellos se generan lixiviados que, de no ser adecuadamente contenidos, pueden llegar a infiltrarse hacia el agua subterránea o escurrir hacia una fuente de agua superficial (Li, 2014). Por otro lado, la recarga de acuíferos es también una potencial fuente de contaminantes emergentes en el agua subterránea (Lapworth et al., 2012).

En el caso específico de los compuestos farmacéuticos, estos provienen de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, tanques sépticos, efluentes de hospitales, actividades pecuarias en las que se construyen y utilizan lagunas de desechos, así como de la aplicación de estiércol en suelos, almacenamiento de residuos industriales, y el intercambio que existe entre agua superficial y agua subterránea (Figura 1-1).

La ingesta de medicamentos por parte de seres humanos y animales es un acto cotidiano, y necesario en la mayoría de los casos. Una vez que el medicamento es ingerido, éste comienza a realizar la función para la cual fue diseñado dentro del metabolismo. Posterior a ello, el medicamento en algunos casos es metabolizado y transformado en otros metabolitos, mientras que en otros casos es excretado sin cambio alguno y transportado a través del sistema de drenaje hacia las plantas de tratamiento de aguas residuales. En algunos casos, la fuente de dichas sustancias es directamente una mala disposición de productos farmacéuticos, los cuales son arrojados directamente al sistema de drenaje (Klatte et al., 2017).

En el caso de los productos veterinarios, estos son de especial consideración, ya que en la mayoría de los casos, estos no pasan por el sistema de drenaje, y por lo tanto no tienen un tratamiento biológico en las plantas de tratamiento que los degrade en alguna medida (Klatte et al., 2017). Dichas sustancias son liberadas directamente al medio ambiente y pueden llegar a cuerpos de agua mediante la escorrentía. Una vez que los productos farmacéuticos han alcanzado un cuerpo de agua superficial, como un río o un lago, pueden llegar al agua subterránea en menores concentraciones.

De acuerdo con Chinnaian et al. (2018) los productos farmacéuticos que mayormente se reportan como contaminantes emergentes son la carbamazepina (antiepiléptico), mientras que del grupo de drogas antiinflamatorias no esteroideas (NSAID, por sus siglas en inglés) se encuentran el diclofenaco, ibuprofeno, y el paracetamol. De este último grupo, resalta el fármaco paracetamol o acetaminofén, debido a que su prescripción es de las más elevadas. Tan solo en el Reino Unido, en el año de 2012 la prescripción de paracetamol fue mayor a los 2 millones de kilogramos, mientras que de diclofenaco e ibuprofeno se tuvo una prescripción de 10,652 y 108,435 kilogramos, respectivamente.

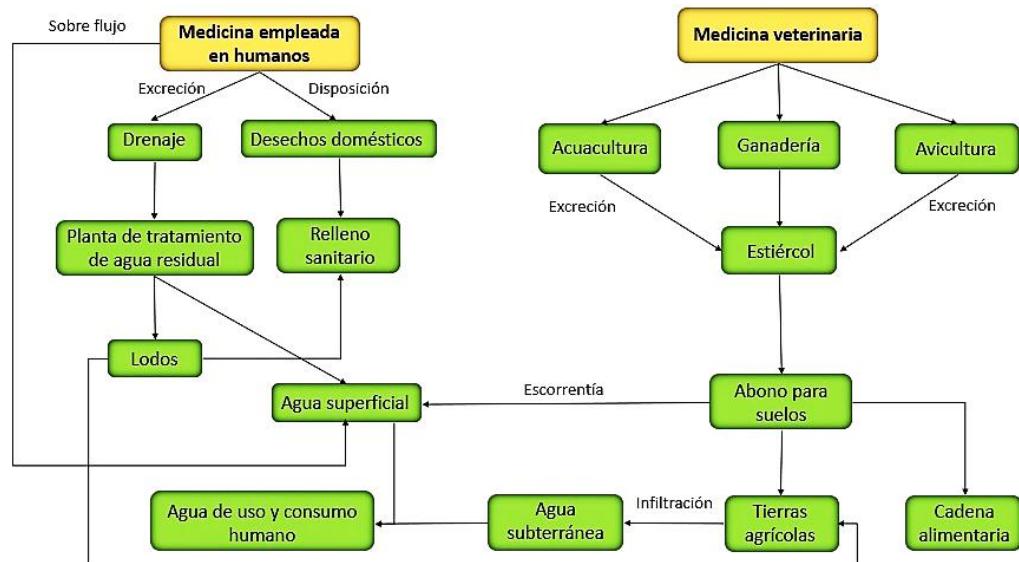


Figura 1-1. Rutas de contaminación y destino de farmacéuticos (modificado de Ebele et al. 2017).

### **1.1.1. Paracetamol**

El paracetamol (N-(4-hidroxifenil) acetamida) o acetaminofén es el analgésico mayormente consumido y debido a ello se considera un contaminante emergente, ya que se acumula en los ecosistemas acuáticos causando efectos adversos. Alrededor de un 30 a 55 % del paracetamol consumido por el ser humano es excretado en la orina como sulfato paracetamol y glucuronida paracetamol. Sin embargo, se han detectado concentraciones de paracetamol de 180 mg/L en el influente de plantas de tratamiento de aguas residuales, mientras que en el efluente se llegan a detectar 0.305 mg/L en sistemas que utilizan tanques de aireación, y de 13 mg/L en sistemas de humedales. Debido a ello, se considera que en los sistemas de tratamiento se logra remover gran cantidad de paracetamol (Palma et al., 2018). La estabilidad del paracetamol disminuye en condiciones ácidas o alcalinas y puede ser lentamente degradado a ácido acético y 4-aminofenol. Posteriormente, el compuesto 4-aminofenol sufre una auto oxidación debido a que es un compuesto fotosensible y termo sensible. El subproducto 4-aminofenol es de consideración por sus efectos a la salud ya que tiene efectos genotóxicos y mutagénicos (Palma et al., 2018).

En el Reino Unido, el paracetamol está clasificado dentro de los tres mayormente prescritos, por lo que el incremento de las concentraciones de paracetamol y otros contaminantes emergentes tiene como resultado la ocurrencia de posibles fenómenos tóxicos en especies en ambientes acuáticos. Debido a que el paracetamol tiene una alta dispersión en la naturaleza su destino en el ambiente, así como su evaluación ambiental, debe ser una prioridad (Žur et al., 2018).

A pesar de que las plantas de tratamiento de aguas residuales logran degradar una parte importante del paracetamol, la ocurrencia de este fármaco en aguas superficiales y subterráneas se ha reportado en algunos estudios (Tabla 1-1). Meffe & de Bustamante (2014) reportan en su estudio llevado a cabo en Italia que, de 13 compuestos reportados en el agua superficial, el paracetamol fue el de mayor concentración reportada (3.59 µg/L), mientras que en España se han detectado concentraciones de paracetamol de hasta 292.78 ng/L en las cuencas de los ríos españoles (Osorio et al., 2016).

Por su parte, Stuart et al. (2012) señalan que el acetaminofén ha sido detectado en aguas superficiales de Reino Unido, principalmente en aquellas cuyo origen son descargas de plantas de tratamiento. Fekadu et al. (2019) realizaron un estudio para determinar la presencia de farmacéuticos en ambientes acuáticos de agua dulce en África y en Europa, para poder evaluar el riesgo potencial en el que se encuentran algunas especies acuáticas; los resultados de dicho estudio señalan que se tienen reportadas concentraciones de paracetamol de hasta 106 970 ng/L en África, mientras que en Europa la concentración máxima reportada es de 1 289 ng/L. De acuerdo con sus resultados, los autores concluyen que, en países como Kenia, la concentración máxima de paracetamol en el agua de ambientes acuáticos excede hasta 43 veces el límite de ecotoxicidad para una especie de almeja en particular. En un estudio reciente llevado a cabo por Lesser et al. (2018) se evaluó la presencia de contaminantes orgánicos en agua subterránea en el Valle del Mezquital en México, como resultado de la utilización de agua residual sin tratar para riego agrícola. Se encontraron 65 compuestos de tipo farmacéutico y de cuidado personal, así como tres hormonas reproductivas, en el sistema de irrigación de agua residual. Los compuestos de mayor concentración en el agua residual fueron metformina (107 µg/L), cafeína (42.8 µg/L) y acetaminofén (67.2 µg/L). Lapworth et al. (2012) llevaron a cabo un estudio sobre los contaminantes emergentes orgánicos con mayor presencia en el agua subterránea, entre los que se incluían farmacéuticos, productos de cuidado personal y compuestos industriales; los farmacéuticos son los más reportados. En el grupo de los analgésicos, el paracetamol es el farmacéutico reportado con mayor frecuencia y es también el de mayor concentración reportada (120 µg/L). En un estudio llevado a cabo en Estados Unidos por Fram & Belitz (2011) se determinó la presencia y concentraciones de 14 compuestos farmacéuticos en el agua subterránea del estado de California, la cual se utiliza como fuente de agua de consumo humano. Los resultados mostraron concentraciones de paracetamol en el agua subterránea de 1.89 µg/L, lo que lo coloca como el fármaco de mayor concentración reportada con respecto a los otros fármacos encontrados en el estudio.

Algunos estudios llevados a cabo en agua subterránea de Europa han mostrado la presencia de paracetamol en regiones de Francia, donde se han detectado concentraciones de 10.3 ng/L de dicho fármaco, mientras que en España también ha sido reportada su presencia en acuíferos en concentraciones de hasta 34.7 ng/L (Jurado et al., 2012; Radjenović et al., 2008; Stuart et al., 2012).

Tabla 1-1. Concentraciones de paracetamol reportadas en agua superficial y agua subterránea.

Agua Superficial		Agua Subterránea	
Concentración (ng/L)	Referencia	Concentración (ng/L)	Referencia
67200	(Lesser et al., 2018)	10.3	(Vulliet & Cren-Olivé, 2011)
3590	(Meffe & de Bustamante, 2014)	1890	(Fram & Belitz, 2011)
106970	(Fekadu et al., 2019)	34.7	(Radjenović et al., 2008)
1289	(Boleda et al., 2013)	120000	(Lapworth et al., 2012)
292.78	(Osorio et al., 2016)		

### 1.1.2. Tecnologías de tratamiento

A pesar de que su presencia en el agua no ha sido aún regulada, la preocupación por el posible impacto a la salud humana y al medio ambiente ha orillado a la búsqueda de una solución a la problemática que representa la presencia de los contaminantes emergentes. En este contexto, se ha investigado la eficiencia de algunos procesos para degradar algunas sustancias consideradas dentro de esta categoría, como algunos antibióticos. Un ejemplo es el empleo de procesos convencionales de tratamiento, como coagulación química mediante policloruro de aluminio y filtración mediante carbón activado granular. Esta técnica mostró buenos resultados de remoción en siete tipos de tetraciclina (43 a 94%) en agua sintética. Sin embargo, dicho proceso muestra una disminución en la eficiencia de remoción cuando se evalúa en agua con alto contenido de componentes orgánicos adicionales al antibiótico de interés, como los contenidos en un agua superficial de río (Choi et al., 2008). Aunado a lo anterior, la eficiencia de la coagulación química depende de diversos factores como la temperatura y pH así como el tipo y cantidad de coagulante (Gogoi et al., 2018).

La adsorción en carbón activado ha mostrado perspectivas favorables, sobre todo para compuestos no polares. Sin embargo, la recuperación térmica del carbón activado granular requiere de una gran cantidad de energía, lo que puede derivar en un daño ecológico mucho más grave que la presencia del contaminante emergente en sí (Gogoi et al., 2018).

Por otro lado, se han evaluado algunos sistemas de degradación de paracetamol mediante procesos con enzimas inmovilizadas en membranas de nano fibras, procesos de degradación con bacterias, y procesos Fenton y Foto-Fenton (Garrido et al., 2007; Sirés & Brillas, 2012; Xu et al., 2015). Por su parte, los procesos electroquímicos de electrocoagulación y electrooxidación también se han utilizado para remover y degradar productos farmacéuticos como ciprofloxacina, amoxicilina, ofloxacina y diclofenaco (Tabla 1-2). Dichos procesos han mostrado eficiencias mayores al 90% de degradación y de remoción en tiempos de tratamiento cortos, comparadas con las tecnologías que utilizan medios biológicos para la degradación.

Tabla 1-2. Eficiencias de procesos empleados para la remoción y degradación de productos farmacéuticos presentes en agua.

Contaminante removido/degradado	Proceso	Concentración inicial (mg/L)	Material de electrodo	Tiempo	% de remoción/degradación	Referencia
Ciprofloxacina	Electrocoagulación	60	Hierro	17.5 min	100 <sup>(r)</sup>	[1]
Amoxicilina	Electrooxidación	36.54	BDD	20 min	100 <sup>(d)</sup>	[2]
Ofloxacina	Electrooxidación	50	3D GAC	102.3 min	90 <sup>(d)</sup>	[3]
Diclofenaco	Electrooxidación	150	BDD	50 min	100 <sup>(d)</sup>	[4]
Paracetamol	Enzimas inmovilizadas en membranas de nano fibras	20	-	60 min	84.4 <sup>(d)</sup>	[5]
Paracetamol	Biodegradación <i>Flavobacterium, Dokdonella y Methylphilus</i>	50	-	2 días	100 <sup>(d)</sup>	[6]
Paracetamol	Proceso Fenton y Foto-Fenton	40	-	2.5 min	100 <sup>(d)</sup>	[7]

d: degradación; r: remoción.

[1] Yoosefian et al., 2017; [2] Sopaj et al., 2015; [3] Carlesi Jara et al., 2006; [4] Coria et al., 2014; [5] Xu et al., 2014; [6] Palma et al., 2018;  
[7] Audino et al., 2017.

## **1.2. Co-ocurrencia de fluoruro y arsénico**

La coexistencia de fluoruro y arsénico en agua subterránea es una problemática global. Países como China, Argentina, México, Pakistán, entre otros, tienen la presencia de ambos contaminantes en el agua subterránea (Jadhav et al., 2015). Esta contaminación en el agua es común en regiones áridas y semiáridas, áreas de actividad geotermal, acuíferos aluviales y en áreas de actividad minera (Alarcón-Herrera et al., 2013; S. Kim et al., 2012).

La presencia de ambos contaminantes se ha asociado a ambientes oxidantes en acuíferos, debido a su desorción a partir de óxidos e hidróxidos de hierro cuando existe un pH alto. Sin embargo, también se han encontrado en acuíferos con ambientes reductores, en los cuales el enriquecimiento de arsénico en el agua se debe a la disolución reductiva de óxidos e hidróxidos de hierro, y en el caso del fluoruro es a partir de erosión de minerales como la fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) (Kim et al., 2012)

La exposición a ambos contaminantes como resultado de la ingestión de agua contaminada ha mostrado tener efectos negativos en la salud de las personas. Procesos como apoptosis e inflamación en niños y adultos expuestos a altas concentraciones han sido reportados (Estrada-Capetillo et al., 2014; Salgado-Bustamante et al., 2010). Un bajo nivel en el coeficiente intelectual en niños también ha sido asociado con la exposición a dichos contaminantes (Alarcón-Herrera et al., 2020), además de enfermedades crónicas de hígado (Arreola-Mendoza et al., 2012). Esto aunado a los efectos que cada contaminante tiene en la salud como fluorosis dental y esquelética, deformidades en huesos y diversos tipos de cáncer, padecimientos asociados al fluoruro (Jadhav et al., 2015; Vithanage & Bhattacharya, 2015); mientras que la exposición a arsénico provoca cáncer de pulmón, hígado, riñón, piel y vejiga, enfermedades cardiovasculares, defectos neurológicos, Alzheimer, además de considerarse teratogénico (Ali et al., 2012; Basu et al., 2014; Jadhav et al., 2015).

Un estudio reciente hecho por Alarcón-Herrera et al. (2020) muestra una evaluación de riesgo de padecer cáncer debido a la exposición a fluoruro y arsénico mediante el consumo de agua en México. Los estados con mayor exposición a arsénico son

Chihuahua, Durango, Sinaloa y Sonora con más de un millón de habitantes expuestos a concentraciones mayores a 10 µg/L. De entre ellos, Durango es el estado en el que se estima se presentarán mayor número de casos de cáncer asociado a la exposición a arsénico. Por otro lado, los estados con mayor exposición a fluoruro son San Luis Potosí y Durango, con más de 600 mil habitantes expuestos a una ingesta de 0.06 mg/(kg\*día), considerado el límite al cual los efectos a la salud comienzan a ser significativos.

## **2. Procesos electroquímicos para la remoción y degradación de contaminantes**

Los procesos electroquímicos aplicados en el tratamiento de agua han atraído la atención en recientes años debido a que se considera que su operación se lleva a cabo mediante reactivos limpios, los electrones. Aunado a lo anterior, es posible lograr condiciones de reacción y tasas de transferencia de electrones efectivas a través del control de la densidad de corriente y del potencial del electrodo (Carlesi Jara et al., 2007). Los métodos electroquímicos de tratamiento de agua incluyen los procesos de electrocoagulación (EC) y electrooxidación (EO).

### **2.1. Electrocoagulación**

El proceso de electrocoagulación consiste en la generación electroquímica de especies dentro de la solución por medio de la aplicación de corriente eléctrica a través de los electrodos de sacrificio. Las especies producidas desestabilizan a las partículas coloidales a través de la neutralización de cargas, lo que produce la formación de coágulos de mayor tamaño, en los que quedan atrapados los contaminantes. Dichos coágulos pueden separarse de la solución al flotar o sedimentarse (Emamjomeh & Sivakumar, 2009; Hakizimana et al., 2017)

El proceso de electrocoagulación es capaz de tratar diversas fuentes de agua. El uso de la técnica de electrocoagulación ha sido en la remoción de una amplia gama de contaminantes como son metales pesados, compuestos orgánicos, nitratos,

fluoruro, arsénico, cianuro y contaminantes emergentes como compuestos derivados de antibióticos (Garcia-Segura et al., 2017; Ghanbari et al., 2014; Moussavi et al., 2011; Sandoval et al., 2018; Yoosefian et al., 2017).

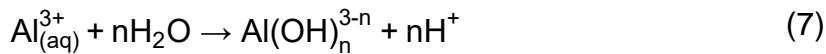
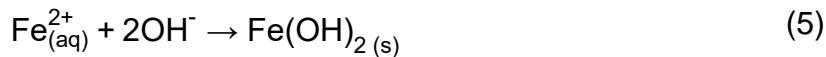
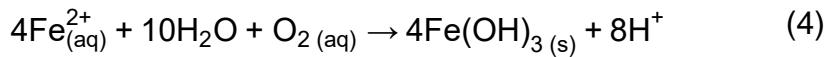
Comparado con el proceso de coagulación química, en el proceso de electrocoagulación no es necesario agregar sustancias químicas, ya que las especies metálicas se adicionan por la disolución de los electrodos de sacrificio, mientras que la reacción de reducción llevada a cabo en el cátodo promueve la formación de iones hidroxilo. Dichas especies generadas pueden llegar a formar hidróxidos metálicos bajo ciertas condiciones de mezclado y de pH. Los flóculos formados en este proceso son más estables y resistentes que los que se forman en la coagulación química (Lee & Gagnon, 2016), además de que la generación de burbujas de gas en el cátodo promueve la transferencia de masa (Liu et al., 2021).

Los coágulos son formados a partir de la electrodisolución del ánodo de sacrificio, el cual usualmente es de aluminio o hierro, y la producción de iones hidroxilo en el cátodo. En el ánodo se lleva a cabo una reacción de oxidación que produce cationes metálicos (Ecuación 1) mientras que en el cátodo se produce una reacción de reducción del agua que produce hidrógeno gaseoso y iones OH<sup>-</sup> (Ecuación 2).



Donde Z representa el número de electrones transferidos en el proceso de disolución anódica por mol de metal (Hakizimana et al., 2017).

En un proceso que se ve favorecido por la agitación, los cationes metálicos y los iones OH<sup>-</sup> se combinan para formar hidróxidos metálicos, generalmente de hierro y aluminio, de acuerdo con las reacciones descritas en las Ecuaciones 3-7 (Moussa et al., 2017).



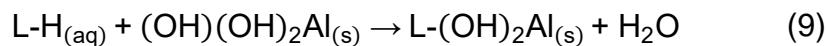
La eficiencia del proceso de electrocoagulación se ve afectada por parámetros operacionales como: (a) densidad de corriente; (b) pH; (c) material del electrodo; (d) electrolito de soporte; (e) conductividad; (f) arreglo de los electrodos y (g) el tiempo de tratamiento, así como por aspectos que tienen que ver con el diseño del reactor como la geometría de la celda y el acomodo de los electrodos.

### 2.1.1. Remoción de fluoruro y arsénico mediante electrocoagulación

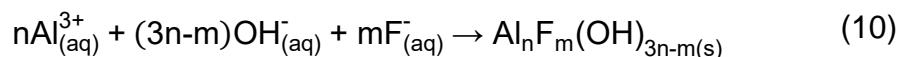
Diversos estudios han demostrado la efectividad que tiene el proceso de electrocoagulación en la remoción exclusiva de fluoruro o arsénico presentes en diversos tipos de agua (Hashim et al., 2017; Hu et al., 2003; Mohora et al., 2014; Parga et al., 2005; Song et al., 2014; Tezcan Un et al., 2013). Por otro lado, la remoción simultánea, con altas eficiencias, de ambos contaminantes ha sido posible mediante este proceso (Dhadge et al., 2018; Guzmán et al., 2016; López-Guzmán et al., 2019; Rosales et al., 2018; Sandoval et al., 2019; Thakur et al., 2019; Thakur & Mondal, 2017).

A pesar de que las reacciones que ocurren en el proceso de electrocoagulación son diversas y complejas, los principales mecanismos de remoción de fluoruro y arsénico son complejación y precipitación. En el mecanismo de complejación, el

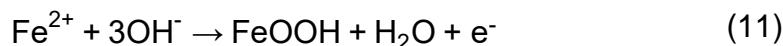
contaminante actúa como un ligando (L) que une hierro hidratado o hidróxidos de aluminio, como se muestra en las Ecuaciones 8 y 9 (Hakizimana et al., 2017):



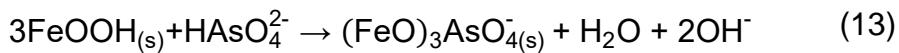
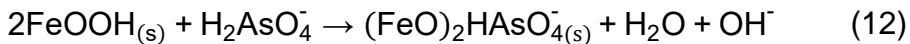
El ion fluoruro ha mostrado tener una mayor afinidad por los hidróxidos de aluminio que por los hidróxidos de hierro. Una vez que el  $Al^{3+}$  es liberado en la solución, debido a la reacción de oxidación en el ánodo, se comienzan a formar diferentes especies como  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$  y  $Al(OH)_3$ , entre otras especies poliméricas. La remoción de fluoruro se lleva a cabo cuando los iones  $F^-$  reemplazan a los iones hidroxilo  $OH^-$ , de manera que precipita como  $Al_nF_m(OH)_{3n-m(s)}$  (Ecuación 10) (Kim et al., 2016):



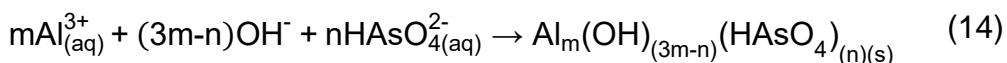
Por otro lado, el arsénico ha logrado removese exitosamente tanto con electrodos de hierro como de aluminio. La especie lepidocrocita ( $FeOOH$ ) es la responsable de la adsorción de las especies de arsénico (Maldonado-Reyes et al., 2015). Dicha especie se forma cuando el  $Fe^{2+}$  es oxidado a  $Fe^{3+}$ , de acuerdo con la reacción descrita en la Ecuación 11 (García-Lara & Montero-Ocampo, 2010; Kobya et al., 2011b).



Al mismo tiempo se lleva a cabo la oxidación del  $As^{3+}$  a  $As^{5+}$  y las especies  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  que se presentan en la solución son atraídas debido a su carga negativa hacia la especie  $FeOOH$  (Ecuaciones 12 y 13), la cual tiene una carga positiva cuando el pH es menor a 7.0 (Kobya et al., 2011b).



En el caso de la remoción de arsénico mediante el uso de electrodos de aluminio, esta ocurre cuando el contaminante es adsorbido en los complejos amorfos de  $\text{Al(OH)}_3$  (Ecuación 14), de la misma manera que el fluoruro (Flores et al., 2013; Kobyka et al., 2011b).



## 2.2. Electrooxidación

El proceso de electrooxidación consiste en la aplicación de un campo eléctrico entre ánodos y cátodos especiales para tratar el efluente que pasa entre ellos. Los electrodos utilizados en dicho proceso son insolubles, estables y de alta durabilidad; entre los de mayor eficiencia se encuentran los electrodos de grafito, platino y ánodos dimensionalmente estables (DSA) (Zheng et al., 2015). Los contaminantes disueltos son oxidados en la superficie de los electrodos en una oxidación directa, o por medio de una oxidación indirecta a través de la producción de oxidantes en los electrodos, como radicales libres, ozono, peróxidos, cloro, entre otros (Figura 1-2). El proceso puede optimizarse con la colocación de una membrana de intercambio catiónico dentro de la celda electrolítica (Kim et al., 2006). Este proceso se ha utilizado principalmente en remoción de compuestos orgánicos, cianuros, nitratos, nitritos, amoniaco, sulfuros, sulfatos y antibióticos (Carlesi Jara et al., 2007; Pulkka et al., 2014).

En este proceso, las moléculas de los contaminantes reaccionan directamente en la superficie del ánodo con óxidos superiores que se han formado *in situ*, o con algún radical hidroxilo adsorbido. La conversión de los contaminantes es definida

en mayor parte por la transferencia de masa, mientras que el factor limitante es la evolución de oxígeno que ocurre en el mismo ánodo (Carlesi Jara et al., 2007).

Una oxidación anódica directa ocurre en el ánodo (M) y en ella los contaminantes se transforman por contacto directo con la superficie del ánodo, por medio de los electrones que oxidan los compuestos orgánicos. Por otro lado, la oxidación indirecta implica la electrogeneración de especies oxidantes en el ánodo, como son especies reactivas de oxígeno, y de especies activas de cloro y otras especies oxidantes que se consideran muy débiles para llevar a cabo una mineralización completa (Garcia-Segura et al., 2018).

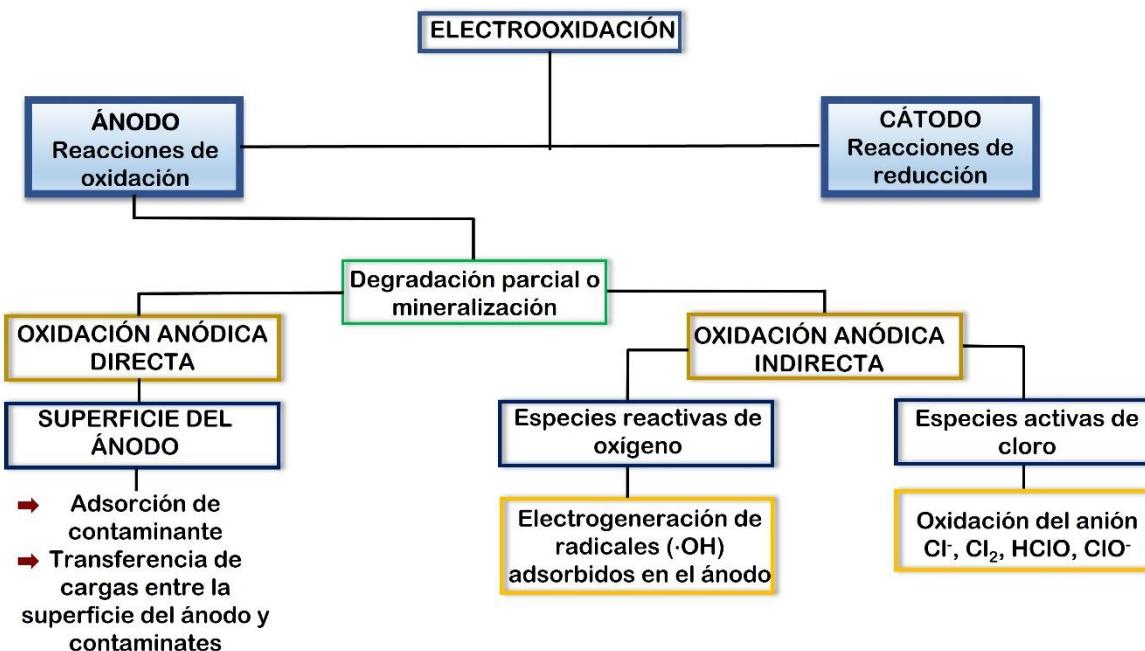


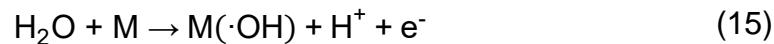
Figura 1-2. Tipos de oxidación y mecanismos llevados a cabo en el proceso electrooxidación (Garcia-Segura et al., 2018; Shestakova & Sillanpa, 2017).

La electroquímica del proceso de oxidación depende en gran medida del tipo de ánodo, y los fenómenos de adsorción son extremadamente importantes ya que afectan la cinética de la transferencia de carga (Carlesi Jara et al., 2007); por ello, la elección del material del electrodo determina en gran medida la eficiencia de un proceso de tratamiento electroquímico, incluyendo la formación de subproductos tóxicos. La electrólisis directa requiere que se lleve a cabo una adsorción de los

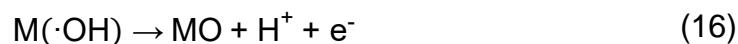
contaminantes en el electrodo, y ello puede ocurrir a bajos potenciales (antes de la reacción de evolución de oxígeno). Dicho fenómeno adsortivo está afectado por una difusión limitada, cinéticas de reacción y disminución de la actividad catalítica del electrodo en presencia de solutos disueltos. La electrólisis indirecta consiste en la producción de especies oxidantes en el electrodo mediante la transformación de contaminantes. La naturaleza de las especies producidas electroquímicamente depende del material del electrodo, del sobrepotencial de oxígeno y de las propiedades adsorptivas en la superficie del electrodo (Radjenovic & Sedlak, 2015).

Los materiales que se han utilizado como electrodos en este tipo de procesos son: metales nobles como Pt y Au, diamante dopado con boro (BDD), mezclas de óxidos de metales (DSA), grafito y carbono. De estos, los mayormente utilizados son los electrodos de DSA y BDD, los cuales tienen aplicación en tratamiento de aguas con presencia de pinturas, pesticidas, farmacéuticos y aguas residuales provenientes de industrias. Las excelentes propiedades catalíticas y su resistencia, tanto a la corrosión como a la disolución, los hacen los mejores candidatos para el tratamiento de diversos contaminantes. La actividad catalítica de los electrodos DSA depende de su composición y de su método de fabricación. A pesar de que existe una gran variedad de materiales utilizados como ánodos, muchos de ellos no son convenientes desde el punto de vista costo beneficio, ya que son costosos, no son capaces de tratar grandes volúmenes de agua, y algunos se componen de metales que son potencialmente tóxicos (Shestakova & Sillanpa, 2017).

Una manera de clasificar los electrodos es en activos e inactivos (Figura 1-3), según su actividad con respecto a los radicales hidroxilos con su superficie. En los primeros se lleva a cabo una oxidación indirecta mediante especies reactivas de oxígeno debido a la generación del radical hidroxilo adsorbido ( $\cdot\text{OH}$ ) en la superficie del ánodo (Garcia-Segura et al., 2018). A potenciales que exceden el potencial de las reacciones de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés), las moléculas del agua se encuentran bajo la descarga electrolítica y posteriormente se lleva a cabo una adsorción física de los radicales ( $\cdot\text{OH}$ ) en la superficie del ánodo, de acuerdo con la Ecuación 15.



Donde M se refiere al ánodo y M( $\cdot$ OH) es el radical hidroxilo adsorbido. Los radicales hidroxilos adsorbidos en los electrodos activos pueden interactuar con el material del ánodo formando óxidos mayores (MO), los cuales reaccionan con los contaminantes (R), formando productos de oxidación de los contaminantes (RO), o liberan oxígeno libre, de acuerdo con las Ecuaciones 16-18.



Este comportamiento se presenta con ánodos con bajos sobrepotenciales de la reacción de evolución de hidrógeno, presente en materiales como Pt, carbono, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>. Como resultado se tiene una menor actividad en la oxidación orgánica. Para evitar las reacciones de evolución de oxígeno y promover grandes cantidades de M( $\cdot$ OH) para la degradación, se debe seleccionar ánodos con altos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno (Garcia-Segura et al., 2018).

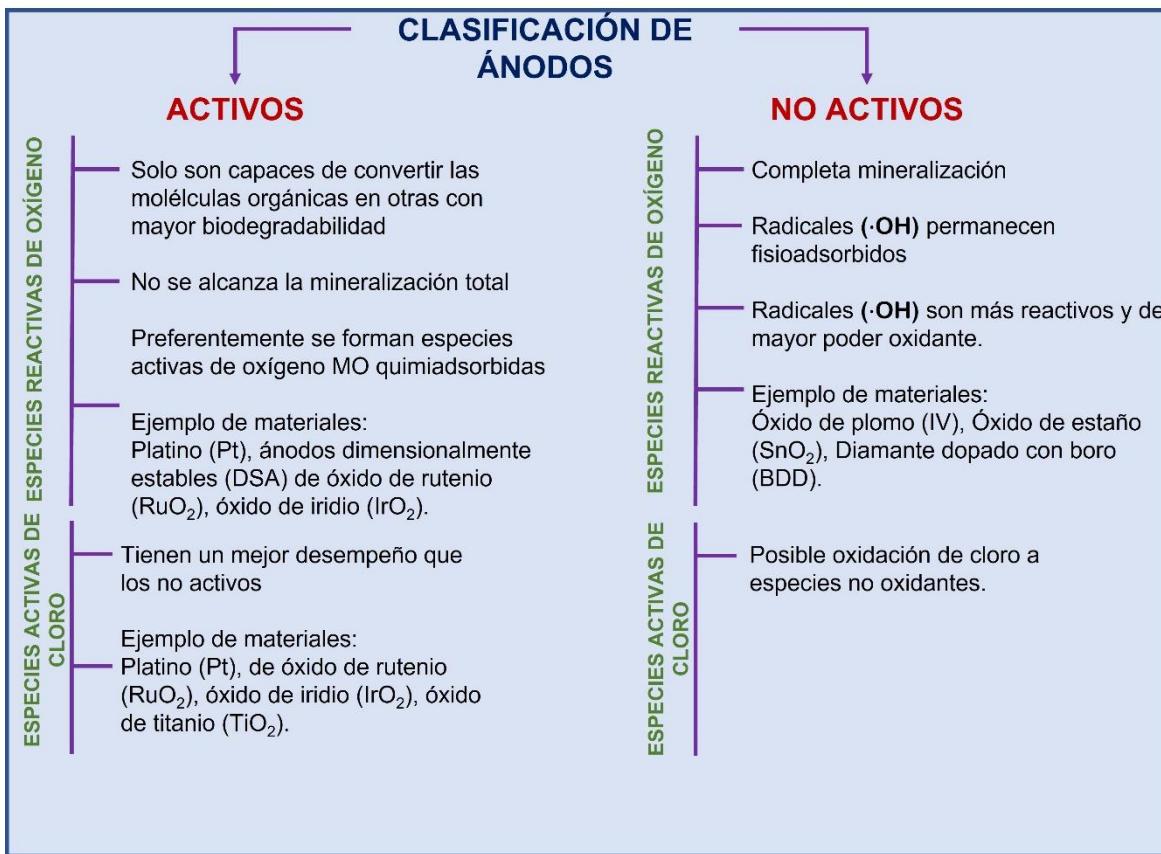
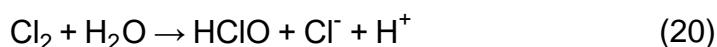
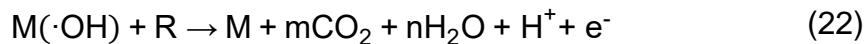


Figura 1-3. Clasificación y características de ánodos utilizados en electrooxidación, de acuerdo con las especies reactivas de oxígeno y cloro (Garcia-Segura et al., 2018; Shestakova & Sillanpa, 2017).

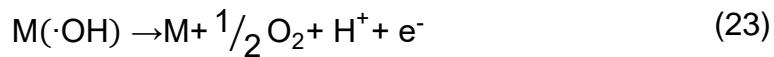
Otro de los métodos para llevar a cabo una oxidación electroquímica indirecta es mediante la generación de especies activas de cloro. El proceso se lleva a cabo cuando el ion cloruro se oxida en el ánodo y se transforma en cloro, el cual es hidrolizado mediante la difusión al alejarse del ánodo, formando  $\text{HClO}$  y  $\text{Cl}^-$ , posteriormente se forman especies aniónicas de hipoclorito (Ecuación 19-21) en una reacción que es reversible (Ganiyu et al., 2021).



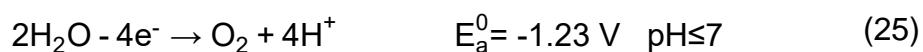
Por otro lado, en electrodos no activos, como PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>2</sub> o BDD se lleva a cabo una oxidación directa debido a que tienen menor actividad electroquímica hacia la evolución de oxígeno y hay una adsorción más débil de los radicales (·OH). Esto contribuye a disminuir la evolución de oxígeno y a llevar a cabo una mineralización directa de los compuestos orgánicos a través de la reacción descrita en la Ecuación 22 y como resultado, se tiene una mayor tasa de degradación de los contaminantes (Radjenovic & Sedlak, 2015; Shestakova & Sillanpa, 2017).

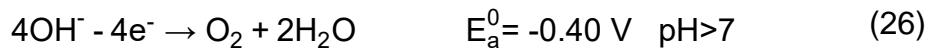


En ambos casos, tanto con electrodos activos como no activos, la degradación de los contaminantes está en una continua competencia con las reacciones de evolución de oxígeno descritas en las Ecuaciones 18 y 23.



Se debe considerar además que, junto con las reacciones que son de utilidad para la degradación de los contaminantes, existen otras reacciones indeseadas que son paralelas, las cuales pueden causar la corrosión de los electrodos, lo que propicia la disolución del ánodo (Ecuación 24), evolución de oxígeno anódico (Ecuación 8 y 9), así como la evolución de gas cloro tóxico (Ecuación 10) cuando existen iones cloruro en la solución (Shestakova & Sillanpa, 2017).





La formación de subproductos halogenados es uno de los problemas que puede llegar a presentarse en el proceso, y es de importancia debido a que muchos de ellos son tóxicos. Las especies activas de cloro producidas pueden formar productos halogenados con restos de los compuestos que se han oxidado, los cuales pueden llegar a ser incluso más persistentes y tóxicos que el compuesto principal a oxidar. Es importante considerar que en la mayoría de los procesos en los que se lleva a cabo una oxidación indirecta, como cuando se emplean ánodos DSA, el cloro libre es considerado el principal oxidante en la presencia de cloruros (Radjenovic & Sedlak, 2015). En la Tabla 1-3 se muestra la clasificación de los principales materiales empleados como electrodos, sus aplicaciones, así como sus ventajas y desventajas; aspectos que deben ser tomados en cuenta a la hora de seleccionar un electrodo para un proceso de electrooxidadación.

Tabla 1-3. Materiales empleados como ánodos en el proceso de electrooxidación.

Electrodo	Composición	Clasificación	Contaminante degradado	Ventajas	Desventajas
<b>Metales Nobles</b>	Pt y Au	Activos [8]	Fenol [3]	Resistentes a la corrosión Excelentes propiedades catalíticas Larga vida de uso [3]	Alto costo Bajo sobrepotencial a evolución de oxígeno [1][2][3]
<b>BDD</b>	Diamante dopado con boro (BDD)	No activo [1] [3]	Colorantes, pesticidas, farmacéuticos [6], fenol [4]	El mayor sobrepotencial a reacciones de evolución de oxígeno [1][3] Mayor mineralización Electroquímicamente estables.	Alto costo [3]
<b>MMO ó DSA®</b>	Ti/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –IrO <sub>2</sub> Ti/TiO <sub>2</sub> –IrO <sub>2</sub> Ti/RuO <sub>2</sub> –IrO <sub>2</sub> RuO <sub>2</sub> –TiO <sub>2</sub> IrO <sub>2</sub> –Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Activo [2]	Colorantes [5], Pesticidas, farmacéuticos [3]	Larga vida de uso Resistentes a la corrosión Alto sobrepotencial a evolución de oxígeno [3] Según método de fabricación, pueden ser viables económicamente	Contienen materiales costosos (Ir y Ru) y compuestos tóxicos como Sb y Pb [3]
	Ti/PbO <sub>2</sub> Ti/Sb–SnO <sub>2</sub> Ti/SnO <sub>2</sub> –Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	No activo [2][3]			
<b>Grafito o carbono</b>	Grafito o carbono	Activo [8]	Colorantes Paracetamol [7]	Son los de menor costo Mayor uso en laboratorio [3]	Bajo sobrepotencial a evolución de oxígeno Baja actividad de oxidación Corrosión, pérdida del material y de estabilidad [3]

[1] (He et al., 2019); [2] (Radjenovic & Sedlak, 2015); [3] (Shestakova & Sillanpa, 2017); [4] (Patel et al., 2013); [5] (Palma-Goyes et al., 2015); [6] (Brillas et al., 2005b); [7] (Periyasamy & Muthuchamy, 2018); [8] (Rahmani et al., 2019).

### **2.2.1. Degradación de paracetamol mediante electrooxidación**

La degradación de paracetamol se ha llevado a cabo mediante procesos de oxidación avanzada (AOPs por sus siglas en inglés) como ozonización, fotocatálisis y procesos Fenton. Dichas técnicas se basan en la producción del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), el cual es un fuerte oxidante capaz de llevar a cabo una mineralización de los compuestos orgánicos hasta convertirlos en  $\text{CO}_2$  y agua (Brillas et al., 2005a). El proceso Fenton y Foto Fenton ha mostrado degradar paracetamol en un 100% a partir de una concentración inicial de 40 mg/L (Audino et al., 2017). Sin embargo, dichas técnicas requieren la adición de reactivos químicos, regulación de pH y las lámparas UV utilizadas son de alto costo (Sirés & Brillas, 2012).

El paracetamol también ha sido degradado mediante procesos biológicos, como es el caso del empleo de enzimas inmovilizadas en membranas de nanofibras en las que se alcanza una eficiencia de degradación de 84.4% en 60 minutos (Xu et al., 2015), mientras que mediante biodegradación por medio de *Flavobacterium*, *Dokdonella* y *Methylophilus* ha sido posible biodegradar paracetamol en un 100% en un periodo de 2 días (Palma et al., 2018).

Por otro lado, los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs, por sus siglas en inglés) se han establecido como tecnologías emergentes promisorias que trabajan bajo el mismo principio de las AOPs de oxidar compuestos mediante radicales hidroxilos generados *in situ* y adsorbidos en la superficie de ánodos que tienen como característica un alto sobrepotencial para la evolución de oxígeno. Algunos procesos de este tipo son la oxidación anódica, electro Fenton, foto electro Fenton y sono electro Fenton (Boudreau et al., 2010; Mehmet et al., 2018).

La oxidación anódica o electrooxidación ha mostrado ser efectiva en la degradación de paracetamol en altas concentraciones (hasta 157 mg/L) logrando eficiencias de 100% de degradación (Brillas et al., 2005a). Para ello, se han empleado diversos materiales como ánodos, con la finalidad de determinar el material más eficiente (Tabla 1-4). Waterston et al. (2006) hicieron una comparación del uso de electrodos de diamante dopado con boro (BDD) y dos tipos de ánodos DSA ( $\text{Ti-IrO}_2$  y  $\text{Ti-SnO}_2$ ). Los resultados de dicho estudio revelaron que el electrodo BDD es el más eficiente en la mineralización de paracetamol, seguido por el electrodo de  $\text{Ti-SnO}_2$ , mientras

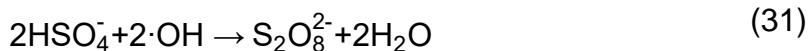
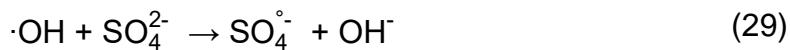
que en el electrodo de Ti-IrO<sub>2</sub> el paracetamol fue mayormente degradado solo a benzoquinona. Los autores atribuyen las altas eficiencias de los ánodos BDD y Ti-SnO<sub>2</sub> a que la oxidación de la molécula de paracetamol se lleva a cabo indirectamente a través de los radicales hidroxilos producidos, mientras que en el ánodo Ti-IrO<sub>2</sub> la oxidación se lleva a cabo en la superficie del electrodo.

Boudreau et al. (2010) también señalan en su investigación que la eficiencia de degradación es mayor con el uso de ánodos BDD que con ánodos DSA Ti-RuO<sub>2</sub>. En general, los ánodos BDD son considerados los más eficientes en degradar contaminantes orgánicos (Sirés & Brillas, 2012).

Otro de los materiales que ha sido empleado como ánodo en este proceso es el grafito. Este tipo de electrodos son más económicos que los mencionados anteriormente y han mostrado buenas eficiencias de degradación de paracetamol, permitiendo degradar hasta el 90% a partir de una concentración inicial de 20 mg/L, reduciendo en un 65% el carbono orgánico total (COT) en 240 minutos al aplicar una densidad de corriente de 5.1 mA/cm<sup>2</sup> (Periyasamy & Muthuchamy, 2018).

Como se mencionó anteriormente, en el proceso de electrooxidación ocurre una oxidación del agua lo que produce radicales hidroxilos que se encuentran fisiosorbidos. En ánodos no activos, dicho radical interactúa débilmente con la superficie, reaccionando directamente con el contaminante orgánico; debido a ello es posible llevar a cabo una mineralización completa. En el caso de ánodos activos, se lleva a cabo una quimisorción, formándose un superóxido (Sirés & Brillas, 2012). La degradación de paracetamol ocurre por medio de hidroxilación al haber una interacción con el radical hidroxilo, para producir en primera instancia el compuesto 4-aminofenol y posteriormente 4-nitrofenol, hasta llegar a hidroquinona y acetamida (Figura 1-4). La hidroquinona reacciona nuevamente con el radical hidroxilo para formar benzoquinona, la cual al ser degradada da como resultado ácido cetomalónico, ácido maleico y ácido fúmico, los cuales se oxidan para formar ácido oxálico hasta llegar a la mineralización y obtener CO<sub>2</sub>. Por su parte, el subproducto acetamida se degrada a ácido oxámico y éste a su vez se degrada hasta formar CO<sub>2</sub> (Brillas et al., 2009; Periyasamy & Muthuchamy, 2018; Waterston et al., 2006).

La adición de electrolitos de soporte en la solución puede promover la degradación del paracetamol, además de reducir el consumo de energía. Cuando el electrolito de soporte es  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se produce el ion  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Ecuación 28, 30 y 31) y radicales sulfato (Ecuación 29) (Periyasamy & Muthuchamy, 2018):



Otro de los electrolitos que ha sido ampliamente utilizado es el  $\text{NaCl}$ , con el que se han obtenido mejores resultados que con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Liu et al., 2019). Sin embargo, su uso puede derivar en especies organocloradas y en productos más peligrosos que la molécula inicial a degradar (Periyasamy & Muthuchamy, 2018).

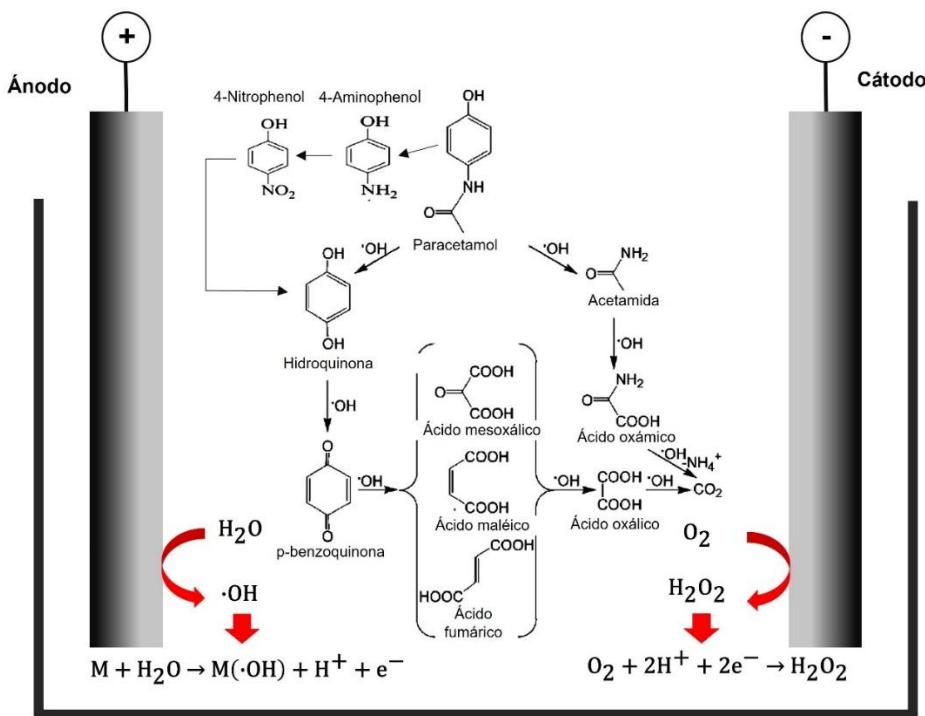


Figura 1-4. Mecanismo propuesto para la degradación de paracetamol mediante electro-oxidación. Adaptado de Brillas et al., 2009; Waterston et al., 2006; Periyasamy & Muthuchamy, 2018.

Tabla 1-4. Condiciones de operación de procesos de electrooxidación para degradación de paracetamol

Concentración Inicial Paracetamol	Material del electrodo	Electrolito de soporte	Condiciones de operación	pH inicial	Tiempo de tratamiento	Eficiencia de degradación	Referencia
1 mM (151.163 mg/L)	BDD DSA (Ti-SnO <sub>2</sub> ) DSA (Ti-IrO <sub>2</sub> )	0.025 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	I = 200 mA	-	210 min	73% COT 40% COT 1% COT	(Waterston et al., 2006)
157 mg/L	BDD	0.05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	I = 300 mA	-	150 min	100% Paracetamol 98% COT	(Brillas et al., 2005a)
1 mM (151.163 mg/L)	Ti-RuO <sub>2</sub> BDD	0.1 M NaCl	I = 80 mA	-	300 min	28% COT 55% COT	(Boudreau et al., 2010)
20 mg/L	Grafito	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	J = 5.1 mA/cm <sup>2</sup>	4	240 min	90% Paracetamol 65% COT	(Periyasamy & Muthuchamy, 2018)
10 mg/L	Acero Inoxidable	-	J = 5.7 mA/cm <sup>2</sup> J = 7.6 mA/cm <sup>2</sup> J = 9.5 mA/cm <sup>2</sup>	3	120 min 7.5 min 2.5 min	100% Paracetamol	(López Zavala & Estrada, 2016)
15 µM (2.26 mg/L)	Grafito	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  NaCl	I=0.5 A	-	60 min	74.3% Paracetamol 48.9% COT  100% Paracetamol 89.6% COT	(Liu et al., 2019)

I: Corriente aplicada; J: Densidad de corriente; COT: Carbono orgánico total.

### **2.3. Procesos híbridos Electrocoagulación-Electrooxidación (EC-EO)**

Debido a la diferente naturaleza de los contaminantes presentes en el agua estos pueden ser o no susceptibles a la remoción o degradación en determinados procesos. Los procesos convencionales de tratamiento generalmente no son efectivos para remover contaminantes emergentes de naturaleza orgánica, ni contaminantes como fluoruro y arsénico. Es por ello que en últimos años los esfuerzos, en cuanto al desarrollo de tecnologías de tratamiento de agua, se han enfocado en diseñar e implementar sistemas híbridos con dos o más procesos de tratamiento, los cuales han mostrado ser más efectivos que una sola de las técnicas o que los procesos convencionales (Kumar et al., 2022; Rodriguez-Narvaez et al., 2017).

Los procesos electrocoagulación y electrooxidación recientemente se han estado acoplando en procesos híbridos para la remoción y degradación de diversos contaminantes en aguas residuales textiles, industriales y de refinerías de petróleo para remoción de colorantes, turbidez, carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO), entre otros (Asfaha et al., 2021). Zhao et al. (2011) evaluaron ambos procesos en la remoción de arsénico y fluoruro combinando el uso de electrodos DSA, hierro y aluminio dentro de una misma celda. Los autores señalan que en este sistema el proceso de electrooxidación promueve la oxidación del  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  el cual es removido posteriormente, junto con el fluoruro, por los hidróxidos de hierro y aluminio producidos por el proceso de electrocoagulación. Con ello se confirma que ambos procesos pueden ser empleados para remover estos contaminantes. En el estudio de Lacasa et al. (2012) se confirma que el proceso de electrooxidación es un excelente pretratamiento para procesos posteriores en los que las especies de  $\text{As}^{5+}$  son más susceptibles a ser removidas. En el proceso se llevan a cabo reacciones de oxidación de oxo-aniones de  $\text{As}^{3+}$  en la superficie del ánodo (Ecuación 32 y 33). Sin embargo, se señala que el proceso de oxidación es reversible en celdas que no están divididas debido a las reacciones de reducción que se producen en el cátodo (Ecuación 34 y 35) en las cuales las especies de  $\text{As}^{5+}$  se reducen (Figura 1-5); por ello se requieren altas densidades de corriente para tener una alta tasa de oxidación, por lo que una celda dividida por

una membrana catiónica tiene mejor desempeño incluso a densidades de corriente menores. Además, la presencia de cloruros o sulfatos también tienen un efecto en la tasa de oxidación.

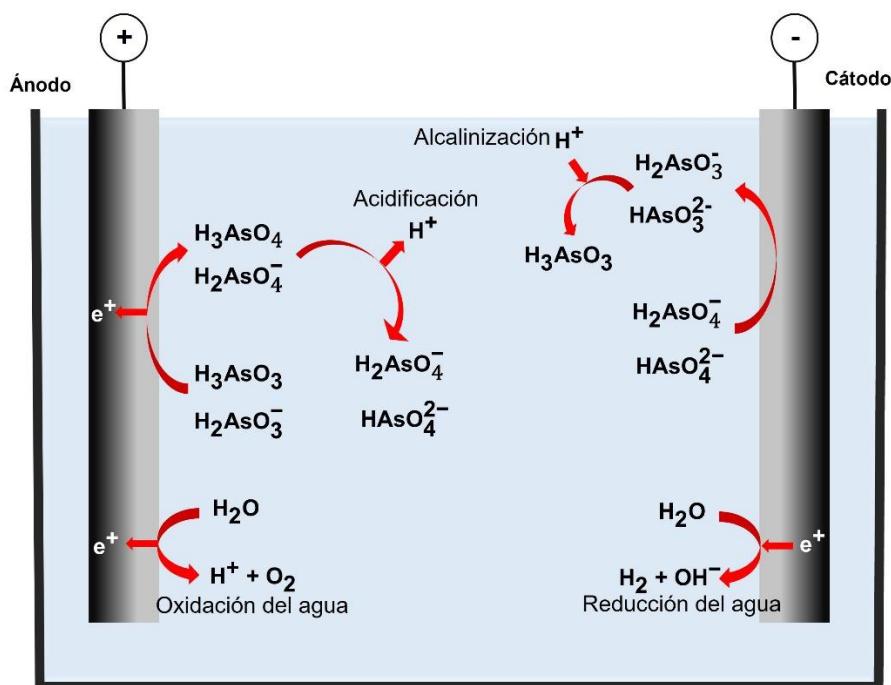
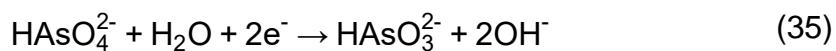
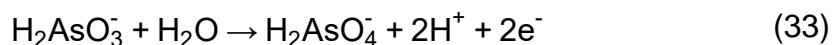
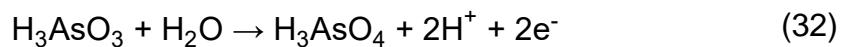


Figura 1-5. Transformación de las especies de  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  en el proceso de electrooxidadación. Adaptado de Lacasa et al., 2012.

Dependiendo del tipo de agua que se trate, los procesos de electrocoagulación y electrooxidadación tienen diferente orden en un tren de tratamiento. En el caso del

tratamiento de aguas residuales es más conveniente que el proceso de electrocoagulación se encuentre en primer lugar para remover sólidos suspendidos ya que una de las desventajas del proceso de electrooxidación es que su eficiencia se reduce cuando existe alta cantidad de sólidos, o en su caso requiere largos periodos de operación (Asfaha et al., 2021). Además, dicho orden secuencial ha demostrado ser eficiente pues en el proceso de electrooxidación se promueve la desinfección y se disminuye la DQO en agua residual doméstica (Özyonar & Korkmaz, 2022). Por otro lado, también se ha evaluado el proceso EC-EO para desinfección de agua residual en una misma celda tipo filtro prensa en la cual se llevan a cabo ambos procesos la cual consiste en un ánodo BDD y un cátodo de acero inoxidable, los cuales llevan a cabo el proceso de electrooxidación, mientras que en medio de dichos electrodos se encuentran placas de hierro las cuales funcionan como electrodos bipolares (Cotillas et al., 2020).

A pesar de que el proceso de electrooxidación por lo general se emplea para remover contaminantes orgánicos, recientemente se ha estudiado la remoción de farmacéuticos mediante electrocoagulación (Tabla 1-5). Los resultados han sido satisfactorios en remoción de antibióticos como ciprofloxacino, oxitetraciclina y amoxicilina (Baran et al., 2018; Ensano et al., 2019; Nariyan et al., 2017; Yoosefian et al., 2017) así como diclofenaco, ibuprofeno y paracetamol (Kumari & Kumar, 2021; Negarestani et al., 2020). De acuerdo con dichos estudios se ha establecido que el mecanismo de remoción de los compuestos farmacéuticos es mediante adsorción en los coagulantes de hidróxidos de hierro y aluminio, y su posterior precipitación (Zaiied et al., 2020).

Al momento no se ha evaluado un proceso híbrido EC-EO para remover y degradar compuestos farmacéuticos del agua. Sin embargo, con base en las eficiencias reportadas en ambos procesos, la combinación de ambos procesos puede aumentar la eficiencia de remoción y degradación, así como disminuir la cantidad de subproductos de compuestos orgánicos. Al ser un campo de investigación relativamente reciente, la cantidad de estudios de procesos híbridos EC-EO en flujo continuo es considerablemente reducida en comparación con estudios a escala batch (Asfaha et al., 2021). Debido a que la aplicación de dichos procesos debe

encaminarse a una escala industrial la cual requiere tratar grandes volúmenes de agua, es importante que se desarrollen sistemas continuos.

Tabla 1-5. Resumen de condiciones operacionales para la remoción de farmacéuticos en agua mediante el proceso de electrocoagulación.

Fármaco	Concentración inicial (mg L <sup>-1</sup> )	Material de ánodo	pH	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de tratamiento (min)	Electrolito soporte	Tipo de agua	% Remoción	Referencia
<b>Ciprofloxacino</b>	32.5 0.154	Aluminio	7.78	12.5	20	NaCl	Sintética Residual de hospital	88.57 ≈ 100	(Ahmadzadeh et al., 2017)
<b>Tetraciclina</b>	50	Hierro	6	1.8	36	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sintética	≈ 100	(Baran et al., 2018)
<b>Diclofenaco Carbamazepina Amoxicilina</b>	4	Aluminio	7.4	1.8	360	-	Residual de PTAR	≈ 48 ≈ 44 ≈ 35	(Ensano et al., 2019)
<b>Acetaminofén</b>	1	Aluminio	7.1	9 <sup>a</sup>	60	-	Agua de río	60	(Kumari & Kumar, 2021)
<b>Acetaminofén Ibuprofeno</b>	40 40	Aluminio	7.12	2 <sup>b</sup>	110	-	Agua de pozo	32 71	(Negarestani et al., 2020)

<sup>a</sup>Voltaje aplicado; <sup>b</sup> Corriente aplicada.

### **3. Diseño de reactores electroquímicos**

El diseño de un reactor electroquímico es una etapa indispensable para alcanzar la máxima eficiencia del proceso. Para ello es necesario tomar en cuenta diversos parámetros debido a que el efluente y diversas especies sólidas afectan las condiciones hidrodinámicas en el reactor durante los procesos electrolíticos (Garcia-Segura et al., 2017).

Con la finalidad de optimizar el proceso en términos de consumo de energía e incrementar la tasa de oxidación, un diseño adecuado de reactor es deseable que tenga las siguientes características (Nava & Ponce de León, 2017):

- 1.- Bajo costo en cuanto a materiales de construcción, mantenimiento y operación, así como fácil instalación y simplicidad en su escalamiento.
- 2.- Baja diferencia de potencial en la celda.
- 3.- Baja caída de presión.
- 4.- Es preferible una celda no dividida para no aumentar el costo.
- 5.- Grandes áreas superficiales en los electrodos trabajando a densidades de corriente y potencial uniformes.
- 6.- Alta tasa de remoción o degradación, las cuales pueden alcanzarse con altas tasas de transporte de masa.

Los factores antes mencionados, están asociados con la selección de una geometría adecuada y con el acomodo de los electrodos. Dichos aspectos tienen un efecto en la hidrodinámica del sistema y esta tiene impacto en otros fenómenos y condiciones que se presentan dentro del reactor como la pasivación de los electrodos, el régimen de flujo y las caídas de presión. La transferencia de masa depende de los fenómenos antes mencionados, y determina la formación de flóculos y el acarreo o estancamiento de lodos. Por otro lado, el acomodo de los electrodos determina la distribución de corriente y potencial en la celda. La conjunción de los factores de diseño, fenómenos y condiciones antes mencionadas, tienen influencia en la eficiencia del proceso (Figura 1-6).

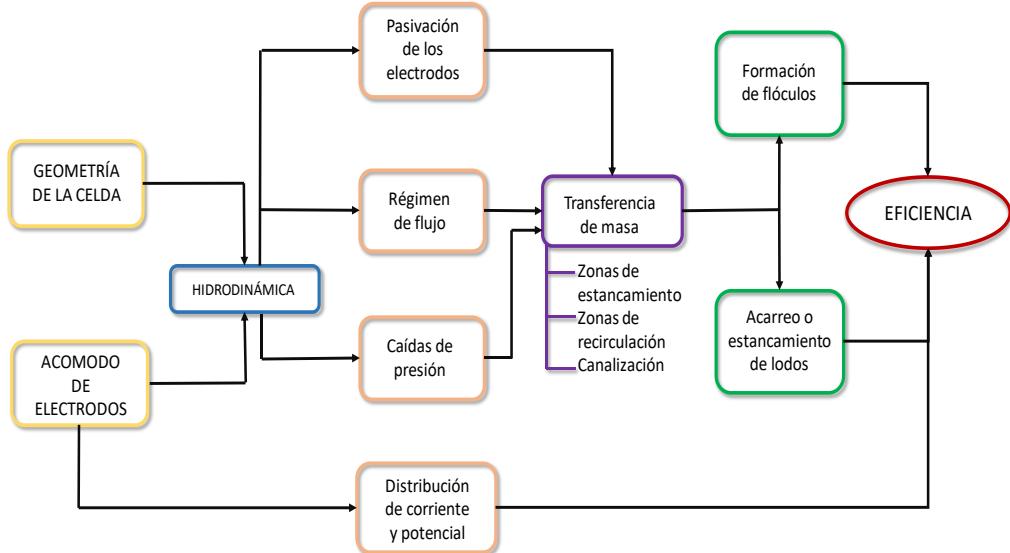


Figura 1-6. Factores de diseño, fenómenos y condiciones que tienen efecto en la eficiencia de un proceso electroquímico para tratamiento de agua.

### 3.1. Geometría de la celda

La eficiencia de un reactor se ve afectada en gran medida por la geometría de la celda y por las configuraciones de los electrodos e implementos de mezclado (Martinez-Delgadillo et al., 2012). Dependiendo de la orientación de las placas que conforman los electrodos, el flujo en los reactores puede ser horizontal o vertical (Figura 1-7). El flujo a través de los electrodos puede dividirse en canales múltiples o desplazarse en un solo canal (Figura 1-8).

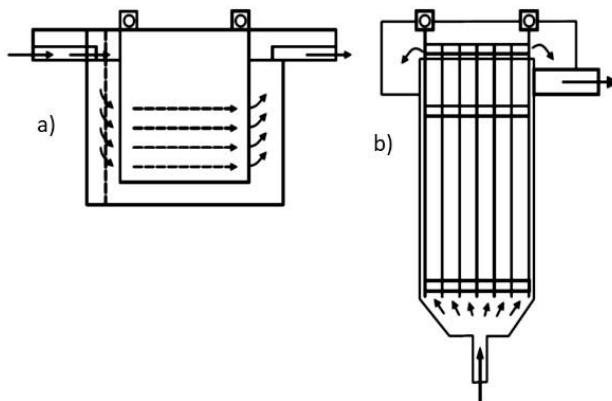


Figura 1-7. Tipos de reactor electroquímico: a) Flujo Horizontal b) Flujo Vertical. (Chen & Hung, 2007).

Los canales múltiples ofrecen un acomodo más sencillo, pero ofrecen una tasa de flujo pequeña, y es imposible atacar algunos inconvenientes como la pasivación de los electrodos (Chen & Hung, 2007). Por otro lado, un canal simple ofrece una tasa de flujo mayor.

Algunos factores que se ven afectados por la geometría y configuración de la celda son la hidrodinámica del sistema, la transferencia de masa, la distribución de corriente y potencial, así como la pasivación de los electrodos. El diseño de la celda debe ser tal que la distribución de corriente y potencial sea uniforme con la finalidad de optimizar el consumo de energía, la tasa de oxidación y la selectividad (Nava & Ponce de León, 2017). Generalmente las configuraciones en las que los electrodos se disponen de manera paralela ofrecen una distribución uniforme de corriente y potencial. Además, es más sencillo controlar la distancia entre los electrodos y se tiene una alta transferencia de masa.

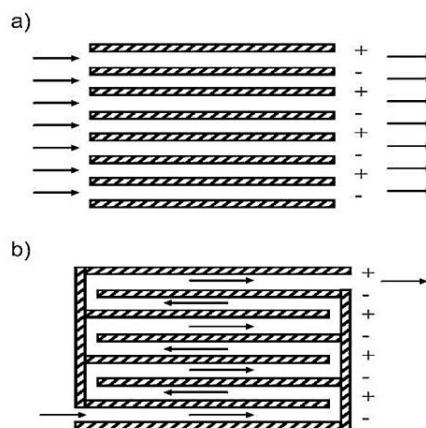


Figura 1-8. Tipos de flujo según el acomodo de los electrodos: a) Canal múltiple; b) Canal simple (Chen & Hung, 2007).

En la investigación de procesos electroquímicos para remoción y degradación de contaminantes, como son electrocoagulación y electrooxidación, se han estudiado diferentes configuraciones de reactores en batch y en flujo continuo. Generalmente los diseños corresponden a las geometrías más comunes de reactores electroquímicos, que consisten en formas rectangulares, en los cuales los electrodos son placas y se encuentran acomodados de forma paralela. Pueden ser

verticales u horizontales, de canales múltiples o de un solo canal. Sin embargo, se han hecho investigaciones en otros tipos de diseño que están encaminados a mejorar las condiciones de mezclado como reactores en columna, filtros prensa y reactores de disco giratorio, con la finalidad de optimizar dichos procesos y ofrecer alternativas para su escalamiento (López-Guzmán et al., 2021).

### **3.2. Caracterización hidrodinámica del proceso**

La caracterización de la hidrodinámica permite conocer variables como los perfiles de velocidad del fluido, los cuales tienen un efecto en la formación de flóculos y en el transporte de los lodos formados. La producción de lodos dentro del proceso de electrocoagulación es algo que debe considerarse a la hora de diseñar un reactor de flujo continuo. El estancamiento de dichos lodos puede convertirse en un problema, el cual puede ser evitado o reducido en gran medida al aumentar el flujo volumétrico (Vázquez et al., 2014).

La pasivación de los electrodos es otro fenómeno que puede disminuirse mediante el control de la hidrodinámica del proceso. En los reactores que no cuentan con un elemento mezclador y en su lugar tienen electrodos estáticos es común que se forme una capa de óxido en la superficie de los electrodos dando como resultado la pasivación de estos y la disminución de la transferencia de masa y de la eficiencia del proceso, así como un aumento en el consumo de energía eléctrica (Martinez-Delgadillo et al., 2012).

Mediante la determinación de los patrones de flujo en el fluido se puede determinar la distribución del tiempo de residencia, la cual tiene un efecto en la eficiencia del proceso debido a que los elementos del fluido tienen diferentes tiempos de residencia (Nava & Ponce de León, 2017) y dichas fluctuaciones generan una diferencia en el contacto de las especies coagulantes u oxidantes con los contaminantes e incluso pueden promover o inhibir la formación de los flóculos. La distribución del tiempo de residencia permite conocer la existencia de zonas de estancamiento o zonas muertas dentro del reactor que tienen como resultado que al fluido le tome un tiempo mayor al esperado abandonar el reactor (Song et al., 2018).

### **3.2.1. Distribución de tiempos de residencia**

Las curvas de distribución de los tiempos de residencia (RTD, por sus siglas en inglés) en un reactor proporcionan información sobre el tiempo de permanencia de las partículas de fluido. Generalmente, los patrones de flujo en reactores continuos son modelados como un tanque perfectamente agitado (CSRT, por sus siglas en inglés) o como flujo pistón (PFR, por sus siglas en inglés) ideales. En la práctica, el comportamiento del flujo en los reactores no es el ideal y ello tiene como consecuencia un contacto inefectivo debido a zonas de estancamiento, recirculación, cortocircuitos o canalizaciones (Cruz-Díaz et al., 2014). Por lo tanto, las tasas de conversión pueden ser menores a las esperadas.

En un reactor de tipo flujo pistón ideal, todos los átomos permanecen el mismo intervalo de tiempo en el reactor. Este tiempo es conocido como el tiempo de residencia de los átomos en el reactor, y este parámetro es uno de los más importantes para caracterizar la hidrodinámica de un reactor (Fogler, 2016).

La distribución de tiempos de residencia se determina experimentalmente mediante la inyección de un trazador en la entrada del reactor en el tiempo cero ( $t=0$ ) y midiendo en la salida la concentración de éste en función del tiempo. Dos de las metodologías más empleadas para dicho propósito son la inyección de tipo pulse (pulsada) y la inyección de tipo step (escalonada). En la primera de ellas, se inyecta una cantidad determinada de trazador mientras que en la segunda la inyección de trazador es continua en la entrada del reactor hasta que la concentración en la salida iguale a la de entrada. Las curvas típicas de RTD para un flujo pistón se presentan en la Figura 1-9. En el caso de la inyección tipo pulse, la curva concentración vs tiempo obtenida se conoce como curva-C.

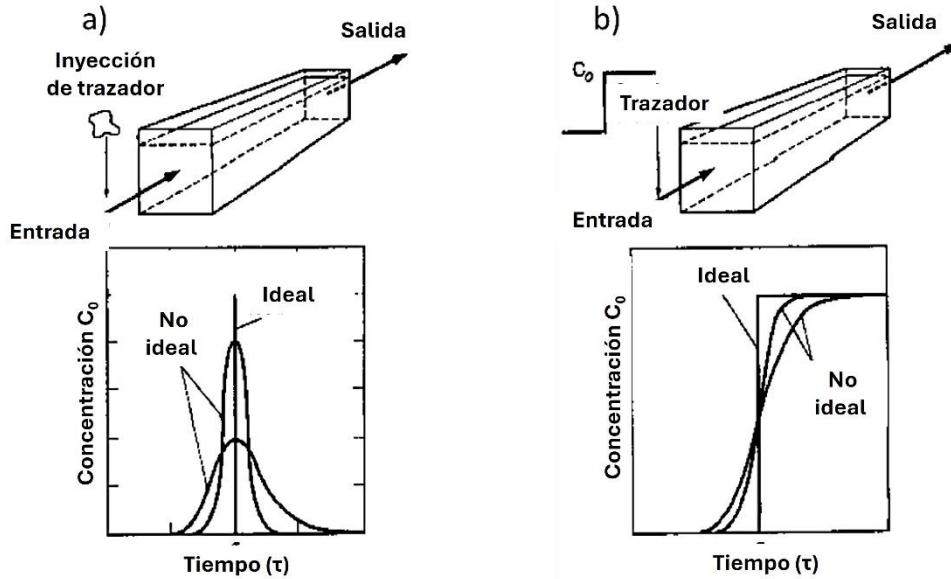


Figura 1-9.Comportamiento de concentración vs tiempo en un flujo pistón ideal y no ideal. a) Inyección tipo pulse; b) inyección tipo step. (adaptado de Tchobanoglous et al., 2003).

Posterior a la obtención de la curva-C, es necesario conocer la función de distribución de tiempo de residencia  $E(t)$  la cual describe cuánto tiempo han permanecido en el reactor los elementos del fluido. La función  $E(t)$  se calcula con la Ecuación 36, en la cual la curva-C es dividida por el área bajo la curva-C (Fogler, 2016):

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (36)$$

La función  $E(t)$  sirve también para conocer el tiempo que los elementos de fluido han permanecido en el reactor un intervalo de tiempo de interés (Ec. 37).

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t)dt \quad (37)$$

Puesto que la fracción que reside en el reactor entre  $t=0$  y  $t=\infty$  es 1, entonces

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (38)$$

Análogamente, cuando se obtiene una curva concentración vs tiempo para una inyección de tipo step, se puede conocer la distribución acumulativa  $F(t)$  la cual permite conocer la fracción de material del efluente  $F(t)$  que ha estado en el reactor a un tiempo  $t$  o menos (Ec. 39), así como la fracción que ha permanecido un tiempo mayor o igual a  $t$  (Ec. 40).

$$\int_0^t E(t) dt = F(t) \quad (39)$$

$$\int_t^\infty E(t) dt = 1 - F(t) \quad (40)$$

Finalmente, a partir de la función  $E(t)$  es posible calcular el tiempo de residencia medio  $t_m$  (Ec. 41).

$$t_m = \int_0^\infty tE(t) dt \quad (41)$$

#### **4. Análisis numérico de hidrodinámica mediante dinámica de fluidos computacional (CFD)**

La modelación de la hidrodinámica puede llevarse a cabo mediante técnicas de dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés), las cuales permiten medir variables y parámetros como velocidad y concentración. Los resultados obtenidos dependen en gran medida de la sensibilidad o nivel de mallado (Nava & Ponce de León, 2017). La caracterización del entorno de reacción, como la hidrodinámica, el transporte de masa, las distribuciones de potencial y corriente permiten determinar las condiciones operacionales óptimas que se aplicarán en un reactor electroquímico.

Para obtener un diseño adecuado de reactor para procesos EO y EC es necesario lograr un mayor entendimiento de las interacciones de los procesos que están involucrados, como son: los mecanismos de reacción electroquímicos, la coagulación, la flotación y la sedimentación. En este contexto, la modelación del proceso es una herramienta de mucha utilidad para mejorar el diseño y reducir costos, tanto de equipamiento como de operación. El modelado permite obtener soluciones precisas y robustas a los problemas que se pueden presentar en el proceso; además es posible predecir el desempeño de la celda en una amplia variedad de condiciones de operación, así como su optimización y reducir costos de consumo de energía (Hakizimana et al., 2017; Martinez-Delgadillo et al., 2012).

Todos los flujos en la práctica ingenieril se vuelven inestables por encima de cierto número de Reynolds, conocido como Reynolds crítico ( $Re_{crit}$ ). A números de Reynolds bajos ( $Re < Re_{crit}$ ), los flujos son laminares y a números de Reynolds altos ( $Re > Re_{crit}$ ), los flujos son turbulentos. En el régimen laminar, el flujo es suave y las capas adyacentes del fluido se deslizan entre sí ordenadamente. Si las condiciones no cambian con el tiempo, el flujo es estable. Por otro lado, el comportamiento del flujo turbulento es radicalmente diferente y el movimiento se vuelve inestable, incluso con condiciones de frontera constantes. Generalmente, tanto en reactores electroquímicos industriales como en reactores a escala laboratorio, el régimen laminar es preferible, ya que el comportamiento hidrodinámico es más sencillo de describir y se requiere menor energía de bombeo de fluido a través del reactor (Vázquez et al., 2013).

Al momento de modelar flujos laminares, los cuales tienen un número de Reynolds entre 100 y 2 300, es necesario resolver las ecuaciones de Navier-Stokes (NS) así como ecuaciones de difusión-convección para determinar el campo de velocidad y la distribución del tiempo de residencia. Por otro lado, cuando se presenta un flujo turbulento, se resuelven las ecuaciones Reynolds Promedio Navier-Stokes (RANS, por sus siglas en inglés) (Nava & Ponce de León, 2017). El flujo de un fluido puede modelarse a partir de los principios básicos de conservación de masa, momento y energía. Esto implica un sistema de cinco ecuaciones diferenciales parciales que describen el flujo del fluido en tres dimensiones: la conservación de masa (ecuación

de continuidad), conservación de momento y conservación de energía. Si se asume que no hay variación en la energía el sistema se reduce a cuatro ecuaciones diferenciales parciales que describen el flujo en tres dimensiones; estas corresponden a conservación de masa (Ecuación 43) y de momento en las coordenadas x, y, z (Ecuación 43).

$$\nabla(\vec{v}) = 0 \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} &= v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} &= v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} &= v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (43)$$

Donde  $\vec{v}$  representa el vector de velocidad,  $\rho$  la densidad del fluido y  $\mu$  es la viscosidad dinámica. En el régimen laminar el comportamiento del flujo puede ser completamente descrito por el conjunto de ecuaciones anteriormente mencionadas (Vázquez et al., 2010).

#### **4.1. Descripción del funcionamiento del software ANSYS**

ANSYS es una plataforma de modelación que se compone de diversos módulos; entre ellos Fluent el cual permite modelar el flujo de fluidos y los fenómenos de transporte relacionados en equipos y procesos con diversas características como medios porosos, flujos multifásicos, transferencia de calor, entre otros. El módulo Fluent resuelve las ecuaciones de conservación de masa y momento para todos los tipos de flujo; en los casos de transferencia de calor y compresibilidad, el software resuelve adicionalmente la ecuación de conservación de energía (ANSYS, 2017b). El software de modelación Fluent fue introducido en el año de 1983, y desde

entonces ha sido una herramienta poderosa para el diseño ingenieril basado en la simulación de fluidos, transporte de masa y calor, así como fenómenos relacionados a flujos laminares, turbulentos y multifásicos (Vázquez et al., 2010).

De manera general, una modelación de fluidos computacional en el software ANSYS® requiere del desarrollo de cinco etapas fundamentales (Figura 1-10). El primer paso para realizar la simulación consiste en tener una geometría cargada en el sistema (Geometry) de la cual se desea realizar un modelo. Posterior a ello, se lleva a cabo una etapa de mallado (Mesh), en la que el volumen del dominio se divide en un número determinado de volúmenes sobre los cuales se resuelven simultáneamente las tres ecuaciones de gobierno fundamentales: ecuación de continuidad, de momento y de energía.

Posteriormente se lleva a cabo una etapa en el software llamada Setup en la que se establecen las condiciones de frontera; con la finalidad de obtener las ecuaciones apropiadas que describan el sistema se seleccionan y se aplican los principios físicos fundamentales. En esta etapa también pueden hacerse suposiciones y simplificaciones del sistema como si el sistema es estable o transitorio, simulación 2D o 3D, fluido incompresible, etc.

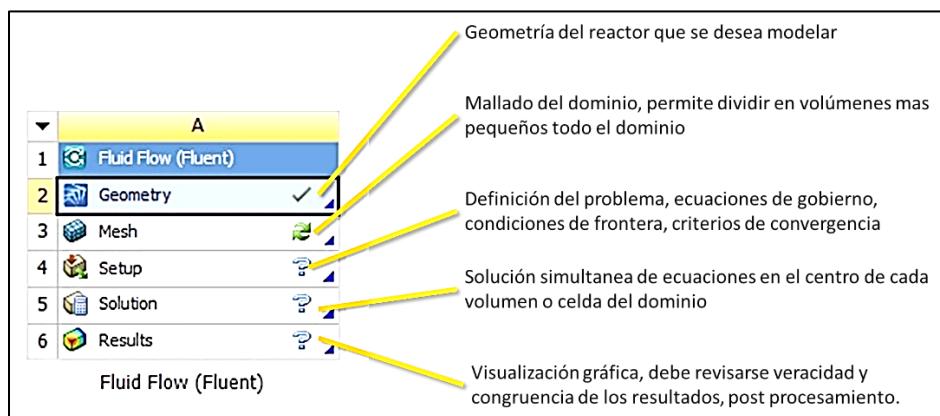


Figura 1-10. Interfaz del módulo Fluent en el software ANSYS.

Una vez que se tienen establecidas todas las condiciones de frontera y suposiciones del sistema se procede a la solución (Solution) de las ecuaciones de gobierno, las cuales se resuelven en los centros o nodos de cada volumen obtenido en el mallado

de la geometría, mediante una discretización. Las ecuaciones de gobierno son ecuaciones no lineales, por lo que es necesario linealizar a partir de un método numérico (Método Newton o Newton-Rapson) para de esta manera eliminar los términos cuadráticos. Al discretizar y al linealizar, se está induciendo un error. Una forma de reducir ese error consiste en dividir el volumen de dominio en un mayor número de volúmenes, es decir un mallado más fino. Por otro lado, es deseable que se cuente con el menor número de celdas o volúmenes posible que permitan obtener un resultado óptimo para reducir los tiempos de cómputo.

La solución simultánea de las ecuaciones de gobierno se lleva a cabo de manera iterativa y dichas iteraciones se detienen conforme a un criterio de convergencia. Los residuos o residuales son una de las herramientas más importantes a la hora de controlar la convergencia durante el proceso iterativo. Estos, de modo general, representan la diferencia entre los valores de las variables a resolver entre dos iteraciones. Si un código converge, estas diferencias tienden a reducirse hasta alcanzar un valor muy pequeño en el que se estabilizan. En un caso ideal, debería hacerse cero, pero los ordenadores tienen precisión finita, por lo que se puede conseguir que los residuos se estabilicen en torno a seis órdenes de magnitud respecto a los valores iniciales  $10^{-6}$  (precisión simple) o incluso valores próximos a los doce órdenes de magnitud  $10^{-12}$  (precisión doble), pero nunca se conseguirá que se hagan cero (Zamora Pina, 2016). Una vez que el software ha resuelto las ecuaciones de gobierno para todos los centros de los volúmenes del dominio puede, mediante interpolaciones, predecir lo que pasa en otros puntos de cada celda y, de esta manera, puede conocerse el comportamiento del fluido en un punto de interés. Finalmente, en la sección de Results se puede visualizar los resultados de la solución de las ecuaciones de manera gráfica, puede observarse el comportamiento del fluido en cuanto a su perfil de velocidades el cual indica dónde pueden existir zonas muertas y donde se tienen las mayores velocidades. Es esta etapa donde debe revisarse la veracidad y la congruencia de los resultados para que, si es necesario, se lleve a cabo una etapa de post procesamiento en la que pueden hacerse mejoras en la definición del problema, en las etapas de mallado y set up para mejorar los resultados obtenidos.

Para que el proceso sea exitoso es importante considerar la etapa de definición del problema de la cual no existe una sección en el software pero que es crucial pues en ella se establece qué es lo que desea conocerse del proceso que se modelará, sus alcances y los datos requeridos, los cuales pueden ser datos experimentales, calculados o aquellos que se puedan obtener mediante una consulta en la bibliografía. En esta etapa se llevan a cabo cálculos manuales de algunas variables como números adimensionales necesarios para definir régimen de flujo, velocidades y flujos básicos en entradas, entre otros. Una vez concluido el proceso de solución, es posible que sea necesario regresar a esta etapa de la definición del problema para verificar si es necesario modificar alguna variable calculada o verificar la veracidad de los resultados con respecto a los datos iniciales calculados.

Por lo tanto, el proceso de modelado comprende seis etapas (Figura 1-11).

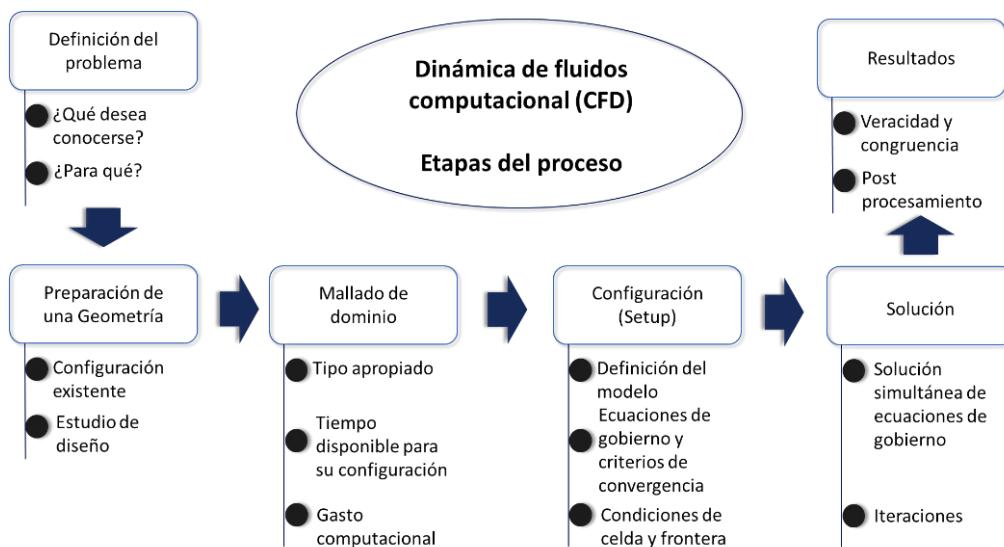


Figura 1-11. Etapas del proceso de modelación de dinámica de fluidos computacional (CFD)

#### 4.1.1. Mallado

La malla del dominio se divide en celdas que pueden tener diferentes topologías, dependiendo de si se trata de un dominio en dos o tres dimensiones. Las celdas de tipo 2D pueden ser triangulares o cuadriláteros, mientras que las celdas en 3D pueden presentarse como tetraedros, hexaedros, cuñas, pirámides o poliedros.

Una vez que se ha concluido la etapa de mallado, es necesario hacer una verificación de esta mediante la observación de parámetros estadísticos como el tamaño de malla y valores mínimos, máximos y promedio de calidad en las caras, lo cual permite revisar la conectividad de la malla.

La elección del tipo de mallado a utilizar depende de la aplicación. Sin embargo, en general, se recomienda que para geometrías simples se utilicen mallas de elementos de tipo cuadrilátero o hexaédrico. Para geometrías moderadamente complejas, se recomienda el uso de mallas no estructuradas de elementos cuadriláteros y hexaedros. Para geometrías relativamente complejas, usar mallas triangulares/tetraédricas con elementos de tipo cuña en las capas de frontera. Finalmente, para geometrías extremadamente complejas, se recomienda usar mallas totalmente triangulares/tetraédricas (ANSYS, 2017a).

#### **4.1.1.1. Estudio de independencia de malla**

A pesar de que los estudios científicos con simulaciones computacionales requieren de la obtención de un estudio de independencia de malla, como regla primordial y esencial, no existe un método o procedimiento estándar para su evaluación y validación (Wang & Zhai, 2012). La idea básica de un estudio de convergencia es analizar la evolución de alguna respuesta cuantitativa del modelo numérico a un refinamiento sistemático de la malla. Dicha respuesta puede ser algo de interés, como potencia, fuerza, pérdidas locales o globales. En el esquema de volumen finito, el error de truncamiento está ligado al tamaño de celda. Si la malla es suficientemente fina, reducir este tamaño debería reducir dicho error de manera sistemática. Si la malla es demasiado gruesa, algunas características físicas del flujo podrían perderse (Magnan et al., 2014).

En teoría, una solución que es independiente de la malla se alcanza cuando la diferencia o cambio entre dos soluciones numéricas tiende a ser insignificante. Para ello, se llevan a cabo una serie de resoluciones y los resultados son comparados. Sin embargo, la selección de las mallas que se probarán, así como la determinación de la solución, que es independiente de la malla, con frecuencia se basan en el

criterio de un usuario experimentado basado en su conocimiento propio (Wang & Zhai, 2012).

El índice de convergencia de malla (GCI, por sus siglas en inglés) es una metodología utilizada para determinar la influencia de la malla en la evaluación de un parámetro específico. Representa la incertidumbre numérica y se puede comparar con la incertidumbre experimental. Este índice proporciona una estimación del error incluido en la selección de una malla computacional específica con respecto a una solución de referencia obtenida mediante un enfoque asintótico (Salvadori, 2018). También se le considera una estimación de la diferencia entre la solución numérica y la solución exacta de las ecuaciones de gobierno y está definido por la Ecuación 44 (Wang & Zhai, 2012):

$$GCI = \frac{F_s |\varepsilon|}{r^p - 1} \quad (44)$$

Donde  $\varepsilon = \emptyset_1 - \emptyset_2 / \emptyset_2$  representa la diferencia de predicción relativa entre la malla gruesa y la malla fina;  $\emptyset_1$  y  $\emptyset_2$  son la predicción de la malla gruesa y fina respectivamente;  $r$  es el cambio de malla, ya sea para aumentar el doble o reducir a la mitad.  $\rho$  representa el orden del esquema numérico. El coeficiente  $F_s$  representa un factor de seguridad. De manera que, con un esquema de segundo orden numérico con un valor para  $r = 2$  y un factor de seguridad de 3, el GCI es igual al valor absoluto de  $\varepsilon$ :

$$GCI = |\varepsilon| \quad (45)$$

El factor de seguridad ( $F_s$ ) puede estar en el rango de 1 a 3, siendo el valor de tres el de máxima seguridad. Si se desea un factor de 50% de seguridad, el valor del factor debería ser 1.5. Sin embargo, es altamente recomendable utilizar un valor de 3. Por otro lado, en cuestión de los valores para la relación de refinamiento ( $r$ ), en

general se considera que realizar un refinamiento del doble de malla es preferible ( $r = 2$ ). Sin embargo, es común encontrarse con limitaciones computacionales debido a la cantidad de elementos generados en la malla. Por ello, es recomendable usar un cambio menor en la resolución de la malla, el cual como mínimo debe representar el 10 por ciento, lo que corresponde a un valor de 1.1 para  $r$ . Cuando se habla de un refinamiento de la malla, entre mayores sean los valores de  $r$ , se puede hablar de estimaciones más confiables (Roache, 1994).

Para obtener el GCI es necesario calcular el valor de orden de convergencia  $p$ . Cuando no se cuenta con un resultado exacto del problema que se está analizando, es necesario tener al menos tres soluciones de malla para obtener dicho valor. En el caso de que se lleve a cabo un refinamiento con un valor para  $r$  constante, el cual no necesariamente tiene que ser  $r = 2$ , se puede calcular el orden  $p$  a partir de estas tres soluciones de malla (Roache, 1997):

$$p = \frac{\ln \left( \frac{(f_3 - f_2)}{(f_2 - f_1)} \right)}{\ln(r)} \quad (46)$$

Donde  $f_3$ ,  $f_2$ ,  $f_1$  corresponden al valor de resultado del parámetro analizado en la malla más gruesa, la malla intermedia y la malla más fina, respectivamente. Por otro lado, también es posible calcular el valor de  $p$  a partir de los valores de diferencia de predicción relativa entre la malla fina y gruesa en un sistema de tres mallados,  $\varepsilon_{12}$  y  $\varepsilon_{23}$ :

$$p = \ln(\varepsilon_{23}/\varepsilon_{12})/\ln r \quad (47)$$

En el caso en el que no se conoce una solución exacta, se llevan a cabo al menos tres soluciones de malla y se calculan dos índices de convergencia de malla (GCI), uno que involucra la malla fina y la intermedia ( $GCI_{12}$ ) y otro para la malla intermedia y gruesa ( $GCI_{23}$ ). Entonces puede calcularse una constancia aproximada:

$$\frac{GCI_{2,3}}{r^p \times GCI_{1,2}} \cong 1 \quad (48)$$

Si la relación anterior se cumple, puede decirse que se ha alcanzado un rango asintótico de convergencia y que, por lo tanto, los resultados obtenidos son independientes del tamaño de mallado.

#### 4.1.2. Modelación de distribución de tiempos de residencia mediante CFD

La distribución de tiempos de residencia (RTD) en un reactor mediante simulación CFD puede hacerse desde el enfoque en el que el trazador es una inyección de partículas a las cuales, como fase discreta desde el marco de referencia Lagrangiano, es posible describir su trayectoria considerando que tienen la misma densidad del fluido de la fase continua (Le Moullec et al., 2008). Otra manera de simular la RTD es mediante la solución de la ecuación de transporte de especies para un trazador pasivo con las mismas propiedades que la fase continua. ANSYS Fluent predice la fracción local másica de cada especie  $Y_i$  mediante la solución de la forma general de la ecuación de difusión-convección para las  $i$  especies (Ecuación 49)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + R_i + S_i \quad (49)$$

Donde  $R_i$  es la tasa neta de producción de especies  $i$  por reacción química y  $S_i$  es la tasa de adición por la fase dispersa más cualquier fuente definida por el usuario. La ecuación será resuelta por cada N-1 especie, donde N es el total de especies químicas presentes en el sistema. Debido a que la fracción másica debe sumar la unidad, la enésima N fracción másica es determinada como uno menos la suma de N-1 fracciones másicas resueltas.

El software resuelve la difusión de las especies en un flujo laminar por medio de la ecuación que representa la ley de Fick:

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (50)$$

Donde  $D_{i,m}$  es el coeficiente de difusión de masa por especie  $i$  en la mezcla,  $Y_i$  es la fracción mísica de la especie  $i$  y  $D_{T,i}$  es el coeficiente de difusión térmica. Para llevar a cabo el cálculo es necesario proporcionar el coeficiente de difusión; en el caso de modelado de mezclas diluidas, con especies químicas presentes en una fracción mísica muy pequeña en un fluido de arrastre que está presente en una alta concentración, dicho coeficiente puede introducirse como aproximación diluida constante, en la que se introduce una constante como coeficiente de difusión, o como aproximación diluida, en la que se define un coeficiente de difusión constante para cada una de las especies (ANSYS, 2017b).

La concentración del trazador con respecto al tiempo dentro del reactor, en un flujo laminar, puede ser descrita por la forma general de la ecuación de difusión-convección (ANSYS, 2017; Sandoval et al., 2016):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mathbf{u} \cdot \nabla C + \nabla \cdot (D + D_T) \nabla C \quad (51)$$

Donde  $C$  es la concentración promedio del trazador,  $t$  es el tiempo,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\mathbf{u}$  es el vector de velocidad obtenido de la solución de ecuaciones de continuidad y momento del fluido, y  $D_T$  es la difusividad de Eddy o difusividad turbulenta.

Considerando condiciones de mezclado perfecto antes de la entrada y a la salida del reactor, las condiciones de frontera e iniciales pueden establecerse de la siguiente manera (Sandoval et al., 2016): “La concentración del trazador es cero,  $C=0$ , antes de la inyección del trazador en el reactor, es decir en el tiempo cero ( $t=0$ )”.

De acuerdo con Le Moullec et al. (2008), la implementación del método de transporte de especies en Fluent® para un trazador pasivo con las mismas características que la fase continua, se lleva a cabo en dos pasos: (1) la solución del campo de fluido de manera estacionaria; (2) la solución de la ecuación de

transporte de especies de manera transitoria. Cruz-Díaz et al. (2014) coinciden en su estudio en que para encontrar las zonas que causan desviaciones de un flujo ideal dentro de un reactor se debe resolver la hidrodinámica del sistema en estado estacionario o estable, mientras que la ecuación de transporte de masa del trazador debe ser resuelta de manera transitoria.

En estado estable, sin variaciones en la viscosidad ni en la densidad y para un flujo laminar incompresible sin variaciones de energía, el sistema de ecuaciones 42-43, mencionado en la sección 1.6, modela el comportamiento del fluido en tres dimensiones. Posterior a la solución de las ecuaciones de la fase continua en estado estable, se resuelve la ecuación de transporte de especies (Ecuación 49) para el trazador en estado transitorio y se monitorea la concentración promedio en la salida en función del tiempo.

## **II. Justificación**

Contaminantes como el fluoruro y el arsénico están presentes en el agua de consumo humano en concentraciones que representan un riesgo a la salud de una gran cantidad de personas en diversas partes del mundo. Tan solo en México se estima que más de 3 millones de personas están expuestas debido al consumo de agua contaminada con concentraciones de fluoruro por encima de la dosis de referencia de 0.06 mg/(kg/día), mientras que casi 9 millones de personas están expuestas a concentraciones de arsénico por encima de 10 µg/L (Alarcón-Herrera et al., 2020). Además, la co-ocurrencia de fluoruro y arsénico en agua de consumo humano es un hecho consolidado en México y se estima que aproximadamente 6 millones de personas están expuestas a ambos contaminantes (Alarcón-Herrera et al., 2013).

Del mismo modo, en los últimos años el desarrollo de la industria química ha generado residuos complejos y persistentes que se conocen como contaminantes emergentes. Existe una gran variedad de ellos; sin embargo, los de tipo farmacéutico son de interés ya que están presentes en el agua residual como resultado de su elaboración y su administración en seres humanos y animales. La mayoría de estos compuestos no son totalmente metabolizados y por lo tanto son excretados, llegan a las plantas de tratamiento de agua residual donde los procesos convencionales no son lo suficientemente especializados para degradarlos o removerlos en su totalidad. Por ejemplo, el paracetamol es el analgésico de mayor uso a nivel mundial (Palma et al., 2018) y su presencia ha sido detectada en agua residual, superficial y subterránea (Lapworth et al., 2012; Lesser et al., 2018b; Stuart et al., 2012). Existe la posibilidad de que se presenten estos tres contaminantes simultáneamente en el agua de uso y consumo humano y aunque se han evaluado diversas tecnologías para la remoción de fluoruro y arsénico, así como para degradar paracetamol, no se ha considerado la posibilidad de su co-ocurrencia, las dificultades que puede implicar remover y degradar al mismo tiempo estos contaminantes, así como las posibles interacciones que se pueden presentar entre

el fluoruro y el arsénico con el paracetamol, y los subproductos de este, en dichos procesos.

Los procesos electroquímicos de tratamiento de agua han atraído la atención en años recientes debido a sus altas eficiencias de remoción y degradación para una amplia gama de contaminantes. Por su parte el proceso de electrocoagulación (EC) ha demostrado ser eficiente en la remoción de fluoruro y arsénico, mientras que mediante el proceso electrooxidación (EO) se han obtenido altas tasas de degradación de paracetamol. Además, se han evaluado sistemas acoplados EO-EC en los que se tiene como ventaja que los agentes oxidantes y coagulantes se generan de manera simultánea para obtener mayores eficiencias de remoción y degradación.

El diseño adecuado de los reactores electroquímicos basado en su caracterización hidrodinámica ha demostrado aumentar su eficiencia. En este contexto, la modelación hidrodinámica mediante dinámica computacional de fluidos (CFD) ha sido una herramienta de gran valor ya que se pueden evaluar diversas geometrías de celda y condiciones de flujo para predecir problemas asociados a la configuración y geometría de la celda antes de la construcción de esta.

El aumento en el consumo de recursos hídricos, la presencia de contaminantes de diversa naturaleza en el agua y la falta de tecnologías que permitan tratar agua con este tipo de contaminantes hacen necesario el desarrollo de procesos avanzados de tratamiento. Debido a ello, se propone como tema de esta investigación “Evaluación de un proceso híbrido electrooxidación-electrocoagulación (EO-EC) en flujo continuo asistido por modelación hidrodinámica en CFD para la degradación de paracetamol y remoción de fluoruro y arsénico en agua” con la finalidad de generar una propuesta de solución a la problemática de presencia de diversos contaminantes en el agua como son fluoruro, arsénico y contaminantes emergentes de tipo farmacéutico como el paracetamol.

### **III. Hipótesis**

El diseño mediante modelación computacional de la hidrodinámica de un proceso acoplado de electrooxidación - electrocoagulación (EO-EC) permite obtener mejores condiciones de operación en el sistema de tratamiento e incrementar la eficiencia de remoción de fluoruro y arsénico, así como la degradación de paracetamol.

## **IV. Objetivos**

### **1. Objetivo General**

Evaluar la eficiencia de un sistema de electrooxidación (EO) - electrocoagulación (EC) en flujo continuo para la degradación de paracetamol, y remoción de fluoruro y arsénico en agua.

### **2. Objetivos específicos**

- 1.- Diseñar y acoplar un sistema de tratamiento de EO-EC para la degradación de paracetamol mediante electrooxidación y remoción de fluoruro y arsénico mediante electrocoagulación.
- 2.- Obtener un modelo en CFD de la hidrodinámica del sistema de tratamiento EO-EC para establecer el diseño de los reactores EO y EC.
- 3.- Determinar las condiciones óptimas de operación del prototipo en flujo continuo.
- 4.- Determinar la factibilidad técnica para su integración en un sistema de tratamiento de agua.

## V. Metodología

El trabajo de investigación se dividió en dos partes principales, a) la modelación en CFD y b) la parte experimental (Figura 5-1). En la primera, el objetivo fue obtener un diseño adecuado del reactor para que las condiciones hidrodinámicas permitan el desarrollo de las reacciones necesarias para la degradación y remoción de los contaminantes. Por ello, es importante tener una caracterización de la hidrodinámica en cuanto a la distribución de los tiempos de residencia y a la disminución de zonas muertas. Por otro lado, la parte experimental tiene como finalidad validar el modelo teórico mediante realización de las pruebas de remoción de fluoruro y arsénico, así como la degradación de paracetamol en el agua, y con ello determinar la eficiencia del proceso desarrollado.

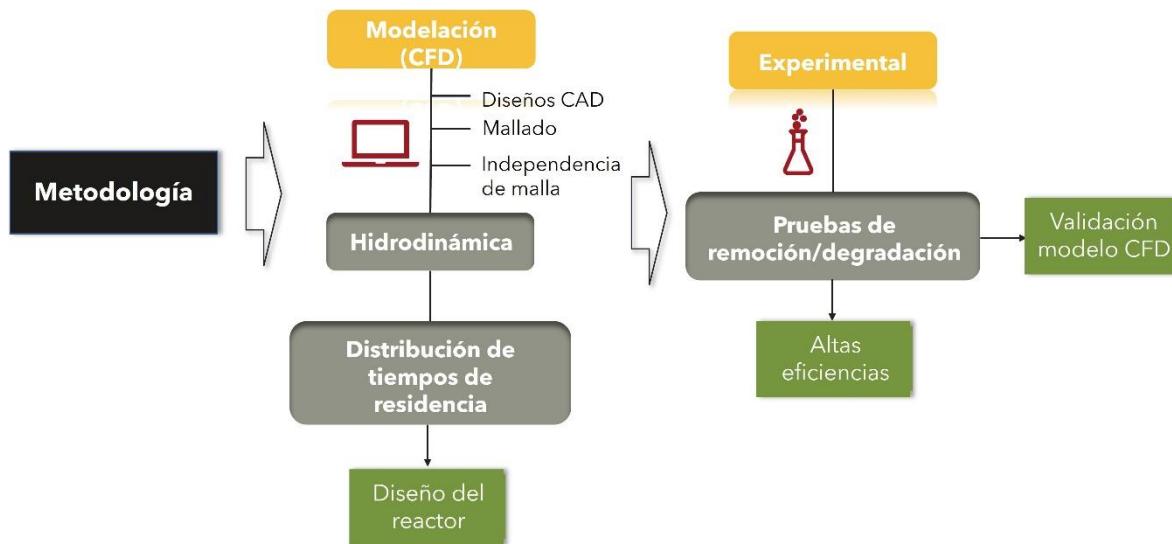


Figura 5-1. Metodología general del trabajo de investigación

### 1. Diseño del reactor y modelación de la hidrodinámica en CFD

Se diseñaron diferentes alternativas de prototipo de reactor, CAD, con el software Creo Parametric 5.0. Las ecuaciones de conservación de masa y momento para obtener el campo de fluido, así como la ecuación de transporte de especies, fueron resueltas mediante el módulo Fluent® del software ANSYS® en estado estable. El mallado se generó en el módulo Mesh y consistió en elementos de tipo hexahédrico

aplicando el método Multizone con dos capas de inflation cercanas a las paredes. Se realizó un estudio de independencia de malla mediante índice de convergencia de malla (GCI) para los dominios de flujo de los diseños propuestos, en el cual la variable a monitorear fue la velocidad promedio en la salida. El criterio de convergencia fue de  $1\times10^{-6}$  para los residuales; se tomó como monitor de convergencia la velocidad promedio a la salida. La entrada de fluido en el software fue establecida como tipo *velocity-inlet*, el flujo en el dominio como *interior*, las paredes como *wall*, siendo una pared estacionaria sin deslizamiento (*no slip*). El tipo de solucionador (*solver*) fue basado en presión (*pressure-based*), puesto que se trata del flujo de un fluido incompresible a baja velocidad. El esquema utilizado fue acoplado (*Coupled*). En los escenarios simulados en el software fue posible representar las velocidades de flujo gráficamente como contornos de velocidad en x, vectores de velocidad y perfiles de velocidad en todo el dominio del flujo. El fluido a modelar fue agua a 25 °C y se consideraron valores de densidad y viscosidad dinámica de 998.2 kg/m<sup>3</sup> y 0.001003 kg/m·s, respectivamente.

## 1.2. Curvas RTD teóricas mediante CFD

La distribución del trazador fue modelada mediante el módulo de transporte de especies sin reacción en Fluent®. El coeficiente de difusión del trazador se estableció como aproximación diluida constante con valor de  $1.91\times10^{-9}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> que corresponde a KCl 1M (Lobo et al., 1998). Se utilizó el algoritmo SIMPLE. La discretización espacial del término momentum se llevó a cabo en el esquema Second Order Upwind, mientras que el trazador fue discretizado en el esquema Third-Order MUSCL. El tamaño de paso de tiempo (Time Step Size) utilizado fue de 1 segundo, simulando 950 Time Steps.

El escenario modelado corresponde a un tiempo teórico ( $\tau$ ) de 5 minutos (300 segundos) calculado a partir de  $\tau = V/Q$ , donde  $V$  es el volumen del reactor (m<sup>3</sup>) y  $Q$  es el flujo volumétrico (m<sup>3</sup>/s).

Las ecuaciones de fluido fueron resueltas en primera instancia en estado estable para después resolver la ecuación de transporte de especies en estado transitorio,

dependiente del tiempo, aplicando para ello la solución obtenida en el estado estable del flujo. La concentración del trazador a la salida fue monitoreada con respecto al tiempo simulando un método de inyección pulsada de trazador, la cual supone como condiciones iniciales que la totalidad del trazador es inyectado en la entrada en el tiempo cero ( $t=0$ ). Se resolvieron las ecuaciones para el flujo en estado estable, sin resolver la ecuación de transporte de especies. Posterior a ello, se estableció como condición inicial la fracción mísica del trazador como 1; se resolvió la ecuación de transporte de especies en estado transitorio iterando por un paso de tiempo (Time Step) en el que se abarcaron las iteraciones que fueron necesarias para la convergencia de las ecuaciones de fluido en estado estable. Posteriormente se estableció la concentración del trazador como máxima ( $C=C_{max}$ ). Después de resolver un paso de tiempo, se estableció la fracción mísica en la entrada igual a cero, puesto que se supone que se hizo una sola inyección de una cantidad determinada de trazador. Posterior a ello se resolvió la ecuación de transporte de especies en estado transitorio.

### **1.2.1. Integración de área de las curvas concentración vs tiempo y obtención de tiempo de residencia medio**

Una vez obtenidos los datos de la curva-C (concentración vs tiempo) en la simulación del tiempo de residencia del trazador, se llevó a cabo la integración del área bajo la curva para obtener la función de distribución de tiempo de residencia  $E(t)$  (Ecuación 36); para ello se utilizó el software Polymath, el cual divide la curva en dos polinomios, uno para la porción ascendente y otro para la porción descendente de la curva. A partir de ello, mediante un código de programación (Anexo Sección 3), el software permitió calcular el área bajo dicha curva, así como el tiempo de residencia medio (Ecuación 41), la desviación estándar y cualquier intervalo de tiempo.

## **2. Población y muestra**

Se determinó la eficiencia de los procesos electroquímicos en muestras de agua sintética y de pozo. En el caso del agua sintética se le adicionó paracetamol en las concentraciones correspondientes para pruebas por lote, mientras que para las pruebas del proceso híbrido EO-EC se empleó agua de pozo a la cual se le adicionó paracetamol y, en algunos casos, fluoruro y arsénico aparte de las concentraciones contenidas en el agua.

### **2.1. Modelos de agua sintética**

Se prepararon tres soluciones stock: a)100 mg/L de paracetamol a partir de un estándar de referencia de la farmacopea europea; b)1000 mg/L de arsénico (III) a partir de NaAsO<sub>2</sub> (J.T.Baker, 98.4%); c)1000 mg/L de F<sup>-</sup> a partir de NaF (J.T.Baker, 99.5%). Posteriormente se realizaron las diluciones correspondientes con agua desionizada o de pozo, según correspondiera, para obtener las concentraciones de paracetamol, arsénico y fluoruro indicadas en el diseño experimental. La conductividad se ajustó a 850 µS/cm, aproximadamente, con NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> según correspondiera. El pH inicial se ajustó con HCl 1M o NaOH 1M.

## **3. Métodos analíticos**

### **3.1. Caracterización de muestras de agua de pozo**

El agua de pozo se caracterizó para determinar concentraciones de aniones y cationes mayoritarios. El análisis de los cationes se llevó a cabo por absorción atómica (Avanta GBC) con flama aire-acetileno; los cationes Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> se determinaron por emisión a una longitud de onda de 589.0 nm y 766.5 nm, respectivamente; Ca<sup>+</sup> y Mg<sup>+</sup> se determinaron por absorción a longitudes de onda de 422.7 nm y 285.0 nm, respectivamente. La determinación de carbonatos y bicarbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) se llevó a cabo de acuerdo con la metodología establecida en la NMX-AA-036-SCFI-2001. La determinación de sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>),

cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) se llevó a cabo por medio de cromatografía de iones de acuerdo con el método 300.0 de la EPA (EPA,1993) mediante elución isocrática en un equipo Dionex Integron HPIC equipado con detector de conductividad, columna 2 x 250 mm y un supresor de iones AERS 2 mm. Se determinó arsénico total por medio de absorción atómica con generador de hidruros con flama aire-acetileno a una longitud de onda de 189.0 nm. La determinación de fluoruros se llevó a cabo mediante método potenciométrico con electrodo ion selectivo (ISE Fluoride Ion Plus) empleando una mezcla de muestra a temperatura ambiente con TISAB II CTDA en una relación de volumen 1:1. La conductividad y el pH se determinaron en un equipo multiparamétrico Orion Versa Star-Thermo Scientific.

### **3.2. Determinación de paracetamol y subproductos**

A partir de una solución stock de paracetamol de 100 mg/L se prepararon soluciones para la curva de calibración de concentraciones de 0.02, 0.01, 0.5, 0.8 y 1.0 mg/L mediante las diluciones necesarias con agua grado UPLC. Para el monitoreo de subproductos se prepararon 4 soluciones stock de 50 mg/L de cada uno de los cuatro subproductos: 4-aminofenol (4-AP), 4-nitrofenol (4-NP), hidroquinona (HQ) y *p*-benzoquinona (BQ). A partir de las soluciones stock se preparó una curva de calibración con los cuatro subproductos en cada punto de calibración, para obtener la curva mostrada en la Tabla 6.

Tabla 5-1. Curva de calibración para la identificación y cuantificación de subproductos de paracetamol mediante UPLC

<b>Subproducto</b>	<b>Punto 1 (mg/L)</b>	<b>Punto 2 (mg/L)</b>	<b>Punto 3 (mg/L)</b>	<b>Punto 4 (mg/L)</b>	<b>Punto 5 (mg/L)</b>
4-Aminofenol	0.025	0.8	1.5	3.0	5.0
4-Nitrofenol	0.02	0.05	0.1	0.25	0.5
Hidroquinona	0.02	0.05	0.1	0.25	0.5
Benzoquinona	0.02	0.05	0.1	0.25	0.5

La concentración de paracetamol y subproductos se determinó mediante cromatografía líquida en un sistema Waters Acquity UPLC PDA equipado con una columna BEH C18 (2.1 x 50 mm) con tamaño de partícula de 1.7 µm, a una temperatura constante en la columna de 30 °C y flujo de 0.3 mL/min. El volumen de inyección empleado fue de 10 µL. Se utilizó una elución en gradiente, el cual se describe en la Tabla 7, cuyas fases fueron: Fase A-agua; Fase B-metanol; Fase C-acetonitrilo; Fase D-ácido acético 0.1%. El tipo de curva fue lineal y el tiempo de análisis fue de 10 minutos. Se empleó un barrido de longitud de onda de 195 a 400 nm. Las muestras analizadas fueron previamente filtradas con filtros con tamaño de poro de 0.3 µm.

Tabla 5-2. Programa de gradiente empleado en el análisis UPLC para determinación de paracetamol y subproductos.

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	%A	%B	%C	%D
<b>Inicial</b>	0.300	0.0	5.0	0.0	95.0
<b>2.0</b>	0.300	0.0	5.0	0.0	95.0
<b>3.5</b>	0.300	0.0	55.0	0.0	45.0
<b>4.5</b>	0.300	0.0	45.0	0.0	55.0
<b>6.5</b>	0.300	0.0	5.0	0.0	95.0

### 3.3. Análisis FTIR en agua tratada

Previo al análisis de FTIR se realizó una extracción en fase sólida de dos muestras por duplicado del agua tratada en el sistema EO-EC en flujo continuo, proveniente de la salida de cada uno de los reactores de EO y EC. Dicha extracción se hizo con la finalidad de concentrar los compuestos orgánicos y poder identificarlos mediante el análisis FTIR. Para la extracción en fase sólida se filtró la muestra a través de filtro Watman 1 y se tomaron 100 mL del filtrado los cuales se depositaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Se agregaron 50 mg de EDTA sal disódica dihidratada de 99.9% de pureza y el pH fue ajustado a 2 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Se usaron cartuchos Waters Oasis HLB acoplados a una bomba de vacío para la extracción en fase sólida. Los cartuchos fueron activados con 0.3 mL de agua desionizada y posteriormente se pasaron a través de los cartuchos 25 mL del agua

tratada. El concentrado del cartucho fue eludido con 6 mL de metanol y 3 mL de acetona. Se llevó a cabo una preconcentración con corriente de nitrógeno y se analizó la muestra en un equipo iS50 FT-IR (Thermo Scientific) con ATR cristal de diamante. El espectro empleado fue de 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

## 4. Experimentación

### 4.1. Pruebas por lote del proceso electrooxidación

Las pruebas de degradación se llevaron a cabo en un reactor de acrílico con capacidad para 400 mL de solución a tratar. El reactor y los dispositivos utilizados se muestran en la Figura 5-2.

El diseño experimental consistió en un diseño factorial fraccionado  $2^{7-2}$  resolución IV, correspondiente a una fracción de un cuarto, de siete factores con dos niveles cada uno, y dos centros. La Tabla 1 del Anexo muestra las corridas experimentales de dicha fracción. Los valores de los niveles de los factores evaluados se muestran en la Tabla 5-3. El diseño fraccionado permite realizar un tamizado de los factores significativos en un proceso ya que se obtiene información sobre los efectos principales e interacciones de orden inferior corriendo solo una fracción de un diseño factorial completo, asumiendo que interacciones de orden superior son insignificantes (Montgomery et al., 2013).

La variable de respuesta fue el porcentaje de degradación de paracetamol, y los factores considerados como constantes fueron el número de electrodos (dos ánodos de grafito y dos cátodos de acero inoxidable) y la velocidad de agitación (150 rpm) mediante un agitador magnético.



Figura 5-2. Dispositivos empleados para las pruebas batch de degradación de paracetamol.

Tabla 5-3. Valores de los niveles de los factores evaluados en las pruebas por lote para degradación de paracetamol.

Factor	Símbolo	Nivel bajo	Centro	Nivel alto	Unidades
Concentración inicial paracetamol	Ci PCT	0.5	1.0	1.5	mg/L
Concentración inicial flúor	Ci F	5	7.5	10	mg/L
Concentración inicial arsénico	Ci As	50	75	100	µg/L
Densidad de corriente	D.C.	2	3.25	4.5	mA/cm <sup>2</sup>
Tiempo	T	5	10	15	Minutos
pH inicial	pH	3	4	5	-
Electrolito de soporte	E.S.	NaCl	NaCl / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-

Los electrodos se lavaron con HCl al 15% (v/v) y con agua desionizada antes de cada corrida experimental (Rahmani et al., 2019). Se empleó una conexión monopolar paralela en los electrodos con la fuente de alimentación de corriente directa. Al final de cada experimento se tomó una muestra de 30 mL de la solución

tratada y se almacenó en frascos de vidrio ámbar, los cuales se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis.

#### **4.2. Pruebas en flujo continuo del proceso electrocoagulación para remoción de fluoruro y arsénico**

Se evaluó la eficiencia del tren de tratamiento en flujo continuo para remoción de fluoruro y arsénico mediante dos módulos de electrocoagulación. Para el tren de tratamiento se emplearon dos reactores de 334 mL y dos sedimentadores de acrílico de espesor de 6 mm. Los electrodos empleados en el módulo para remoción de arsénico fueron 4 placas de acero SAE 1010, mientras que para la remoción de fluoruro se emplearon 4 placas de perfil de aluminio; todas las placas de 75 x 110 mm de dimensiones. Las placas se conectaron a la fuente de corriente directa en modo monopolar paralelo, en la cual todas las placas tienen conexión con la fuente alternando positivo y negativo (Figura 5-3).

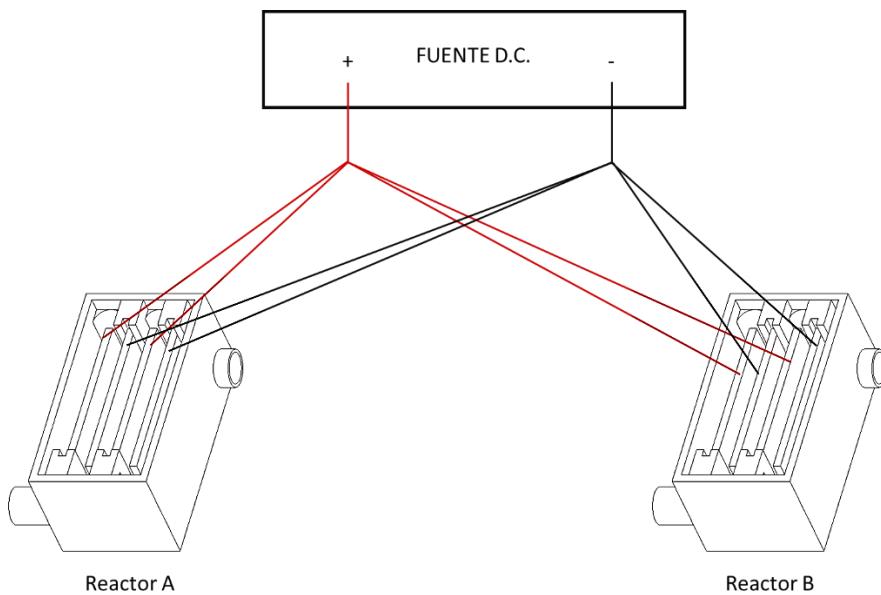


Figura 5-3. Configuración de la conexión eléctrica en ambos reactores.

La configuración del tren de tratamiento se muestra en la Figura 5-4. En primera instancia, se encuentra un reservorio de agua a tratar, la cual contiene fluoruro y arsénico. Mediante el empleo de una bomba peristáltica se suministró el agua a

tratar al Reactor A (remoción de fluoruro) del cual sale hacia el Sedimentador A, en el cual se lleva a cabo una clarificación del agua mediante la sedimentación de los lodos generados en el proceso. El agua clarificada se almacena en un tanque o recipiente para ser suministrada al Reactor B (remoción de arsénico) mediante la bomba peristáltica y prácticamente sigue el mismo trayecto que en el primer módulo de tratamiento, hasta obtener el agua tratada.

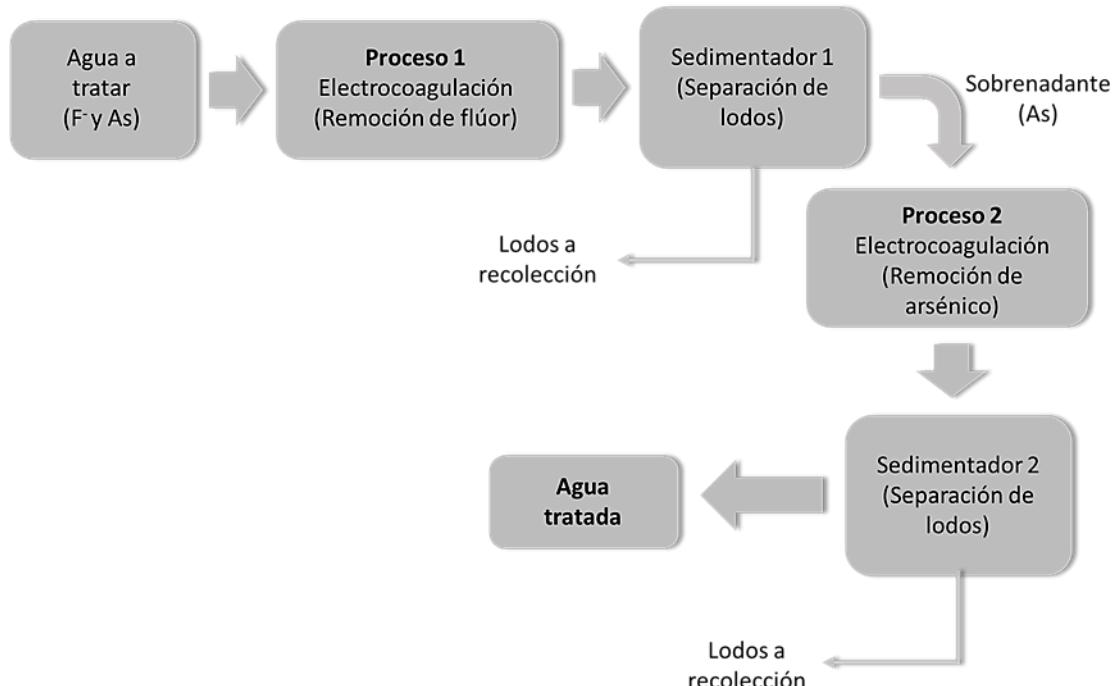


Figura 5-4. Diagrama de bloques del tren de tratamiento para remoción de fluoruro y arsénico.

Las corridas experimentales se llevaron a cabo por duplicado con flujo constante de agua de pozo suministrado al reactor mediante una bomba peristáltica, con un tiempo de residencia de 5 y 15 minutos, una densidad de corriente de  $4.5 \text{ mA/cm}^2$  y un pH inicial de 5, condiciones de operación óptimas al evaluar el proceso en batch en un trabajo anterior (López-Guzmán et al., 2019). El ajuste de pH se hizo mediante la adición de HCl 1M. Se tomaron muestras en la salida de cada reactor en intervalos de tiempo de 5 y 15 minutos, según correspondiera. Las muestras de agua se filtraron a través de filtros Whatman con tamaño de poro de 0.3  $\mu\text{m}$ . Posterior al tratamiento, se evaluó la eficiencia de remoción con respecto a las concentraciones medidas de fluoruro y arsénico en el efluente a la salida del reactor y en los tanques de almacenamiento.

#### **4.3. Pruebas en flujo continuo del sistema EO-EC**

Las pruebas para la evaluación del sistema electrooxidación-electrocoagulación (EO-EC) se llevaron a cabo por duplicado. El sistema de tratamiento consistió en los reactores de acrílico mencionados en la sección 5.4.2; en el primer reactor se llevó a cabo la degradación de paracetamol mediante electrooxidación con dos ánodos de grafito y dos cátodos de acero inoxidable, mientras que en el segundo reactor se llevó a cabo la remoción de fluoruro y arsénico mediante dos ánodos y dos cátodos de aluminio. Los electrodos empleados para ambos procesos fueron de 75 x 110 mm. Se empleó una tubería de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro para suministrar el agua a los reactores con ayuda de dos bombas peristálticas con un flujo de 22.3 mL/min para un tiempo de residencia teórico de 15 minutos en cada reactor. El agua por tratar fue agua de pozo a la cual se le adicionó paracetamol, fluoruro y arsénico para tener como concentraciones iniciales 1.5 mg/L, 10 mg/L y 100  $\mu$ g/L, respectivamente. El agua se alimentó en primera instancia en el reactor EO y posteriormente se pasó por un sedimentador. El sobrenadante se almacenó en un tanque para alimentar el reactor EC. Se tomaron 30 mL de muestra en la salida de cada reactor cada 15 minutos, se almacenaron en frascos de vidrio ámbar y se refrigeraron hasta su análisis.

### **5. Análisis estadístico**

Los resultados obtenidos de las pruebas experimentales de los procesos electroquímicos a evaluar fueron sometidos al análisis estadístico pertinente con la finalidad de optimizar el proceso por medio de la detección oportuna de las variables con mayor efecto en la eficiencia de degradación y remoción de los contaminantes. El análisis estadístico se llevó a cabo en los paquetes de software estadístico JMP-Pro® y Minitab 17®. El ajuste del modelo se evaluó con respecto al valor  $R^2$  ajustada y su significancia estadística, así como de los factores involucrados en el mismo, fueron examinados usando el valor F y el valor P a un nivel de confianza de 95%.

## VI. Resultados y discusión

### 1. Diseño asistido por CFD del reactor

El primer diseño de reactor para la etapa de modelado computacional fue un reactor rectangular de un solo canal con flujo horizontal. Este diseño geométrico y el acomodo de los electrodos se seleccionó con base en que un flujo horizontal tiene menores requerimientos de bombeo que un flujo vertical, en el cual se debe vencer la fuerza de gravedad para permitir un flujo ascendente a través de los electrodos. Por otro lado, un reactor de un solo canal ofrece una tasa de flujo mayor que un reactor de canales múltiples, en el cual la distribución de flujo puede no ser uniforme debido a la canalización y a la presencia de zonas muertas. Además, el diseño de un solo canal permite atacar de manera más eficaz el fenómeno de pasivación en los electrodos (Chen & Hung, 2007; Vázquez et al., 2014).

Este tipo de reactor también promueve que el fluido tenga un comportamiento aproximado de flujo en pistón, en el cual el tiempo de residencia en el reactor de todos los elementos del fluido sea el mismo. Los diseños típicos de reactores de procesos de electrooxidación son en flujo pistón o de mezcla perfecta (Pulkka et al., 2014). Por otro lado, en el reactor de electrocoagulación, un diseño de reactor de tipo flujo pistón ofrece mejores resultados que uno tipo tanque agitado o mezcla perfecta (Calderón Mólgora et al., 2010).

El primer diseño geométrico tuvo dimensiones de 19 x 14 cm, con doce electrodos con una separación de 1 cm. Se contempló un sistema en el que se llevarían a cabo los procesos EO y EC en un mismo reactor (Figura 6-1).

Se propuso que el proceso de electrocoagulación para remoción de fluoruro fuera al inicio del tren de tratamiento debido a que la remoción de fluoruro se ve favorecida a pH ácido cuando el material del electrodo es aluminio. Esto es debido a que las especies insolubles  $\text{Al(OH)}_2^+$ ,  $\text{Al(OH)}^{2+}$ , y  $\text{Al(OH)}_3$ , se forman a un pH de 5.0 a 8.0 (Kim et al., 2016); conforme el pH aumenta se reduce la remoción debido a que a partir de pH 8 comienza a presentarse la especie  $\text{Al(OH)}^{4-}$ , la cual presenta una repulsión de cargas con el ion  $\text{F}^-$  (Thakur & Mondal, 2017). Debido a la reacción en el cátodo, el pH a lo largo del proceso EC tiende a aumentar y con la finalidad de no

tener la necesidad de hacer ajuste a pH ácido para remover fluoruros se propuso que dicho proceso fuera el inicial en el tren de tratamiento.

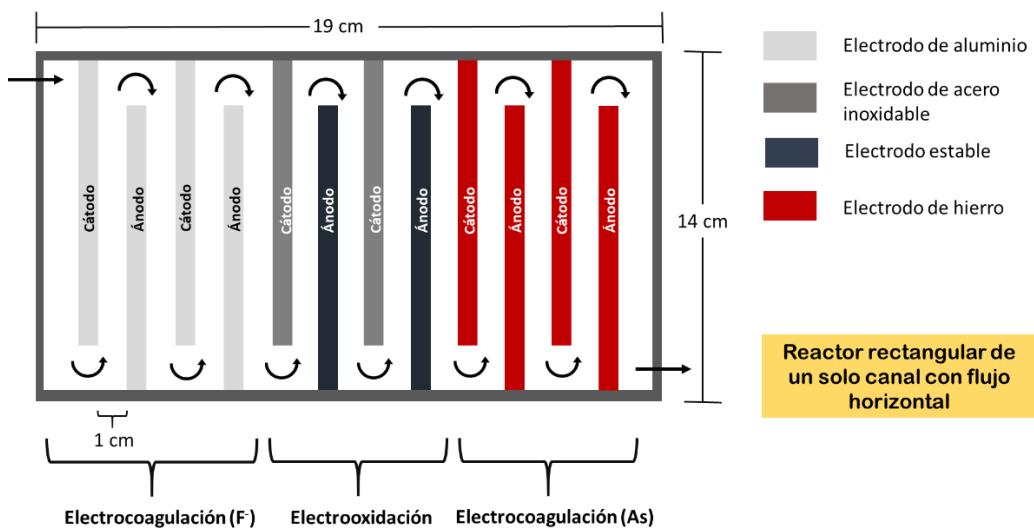


Figura 6-1. Esquema del tren de tratamiento EC-EO-EC

Posteriormente se planteó colocar el proceso de EO en el cual se usarían 4 electrodos; dos cátodos de acero inoxidable y dos ánodos de grafito. Finalmente se llevaría a cabo el proceso EC para remoción de arsénico, en el cual el material del electrodo sería hierro; dicho contaminante ha mostrado adsorberse mejor cuando el pH es mayor a 7.0 (Banerji and Chaudhari, 2016), por lo que el aumento del pH a lo largo de los dos procesos anteriores podría promover la remoción de arsénico al final.

El desarrollo del diseño CAD, así como su evaluación hidrodinámica en el software Ansys, se muestra en la Sección 2 del Anexo. Con base en estos primeros resultados se realizaron modificaciones en el diseño del reactor. Se redujo el diámetro de las tuberías de entrada y salida a  $\frac{1}{4}$  de pulgada y se posicionó la salida del reactor en la parte superior para un mejor llenado de este; se hicieron redondeos en la parte de los retenedores, donde suceden los cambios de dirección ya que se observó que la mayor parte de estancamiento se daba en dichas zonas. Monteil et al. (2021) evaluaron en su estudio un diseño de reactor similar en el que se presentan importantes zonas de estancamiento en las áreas cercanas a las

paredes, justo donde el flujo tiene un cambio de dirección. Sin embargo, los autores no proponen una mejora en el diseño y en vez de ello el problema fue solucionado aumentando la velocidad de flujo en la entrada.

Además de los redondeos, se resolvió que fuera un sistema modular en lugar de que ocurrieran los tres procesos en un solo reactor, estos se llevaran a cabo por separado. Cada módulo estuvo compuesto por cuatro electrodos, entre los cuales hay tres canales de reacción (zona entre los electrodos, donde ocurren las reacciones químicas) y se evaluó teóricamente los dos tipos de entrada, paralela y normal al flujo en los canales (Figura 6-2). Este tipo de sistema permitió evaluar con mayor precisión lo que sucede en cada proceso con los tres contaminantes evaluados.

Considerando que el reactor inicial se dividió en tres módulos, en el nuevo sistema modular se estableció un tiempo de residencia de 5 minutos por módulo. Los detalles del mallado, así como el estudio de independencia de malla, se muestran en la Sección 2 del Anexo.

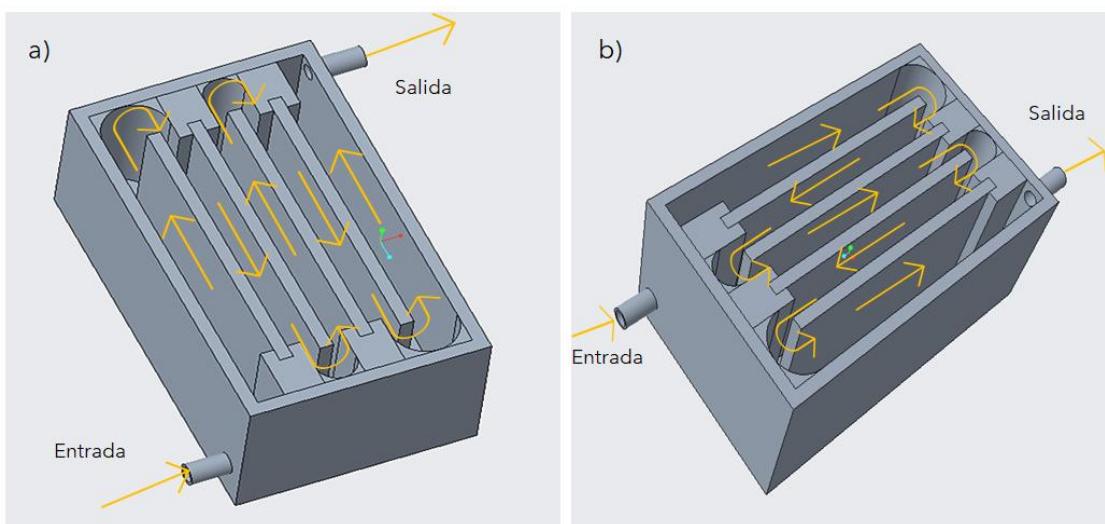


Figura 6-2. Diseños de reactor: a) Entrada normal; b) Entrada no normal.

Los resultados de las líneas de corriente obtenidas como resultado de la simulación en ambos diseños de reactor muestran que en el diseño con la entrada normal (Figura 6-3a) el flujo se distribuye de manera más uniforme en el canal de entrada

y a lo largo de los demás canales, mientras que en el diseño con la entrada no normal (Figura 6-3b) se produce una recirculación del flujo en el canal de entrada y posteriormente el flujo se distribuye de manera más uniforme en los siguientes canales de reacción.

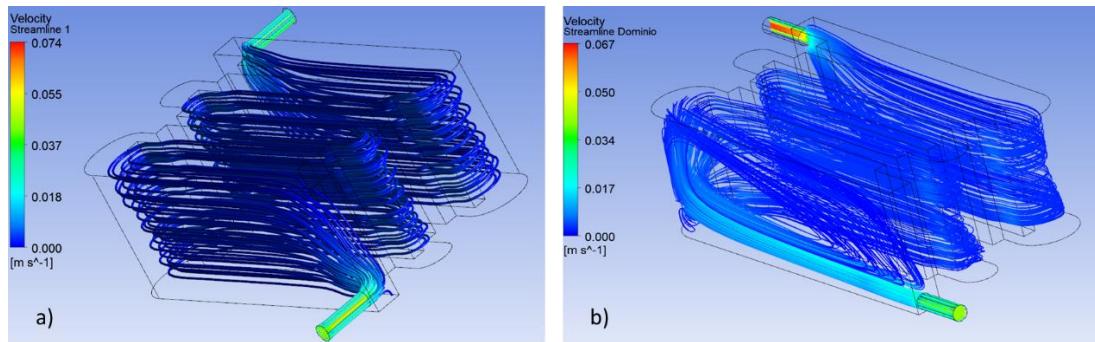


Figura 6-3. Líneas de corriente. a) Entrada normal, b) Entrada no normal

## 2. Simulación CFD de Curvas RTD inyección pulsada

Los resultados de hidrodinámica de curvas RTD tipo pulse muestran que el diseño con la entrada normal es más adecuado que el de entrada no normal. La Figura 6-4 muestra una comparación de las gráficas de la curva-C para ambos diseños. El pico de máxima concentración aparece en ambos casos antes del tiempo teórico de 300 s. En el caso del pico del diseño de entrada normal, este aparece un poco antes de los 225 s (Figura 6-4a) mientras que, para la entrada no normal, el pico se presenta antes de los 200 s (Figura 6-4b). El tiempo simulado para ambas curvas fue de 950 s, que es donde se observó que la concentración llegó prácticamente a cero.

Song et al. (2018) encontraron resultados similares. En su estudio compararon el efecto del acomodo de los electrodos en la distribución de tiempos de residencia teniendo como resultado que, con el mismo flujo volumétrico, el pico de una de las curvas aparece antes por lo que concluyen que ello tiene como resultado un menor volumen efectivo del reactor.

En el caso del reactor con entrada no normal, en el tiempo de 950 segundos sigue habiendo presencia del trazador en el canal de entrada lo cual puede deberse a las

recirculaciones que mostraron las líneas de corriente de flujo de ese diseño (Figura 6-5). De acuerdo con Fogler (2016) dichas zonas muertas en la zona cercana a la entrada es algo que puede llegar a ocurrir debido a recirculaciones (Figura 6-6). Sin embargo, en el diseño de entrada normal, no se presenta este fenómeno de estancamiento del flujo cerca de la entrada.

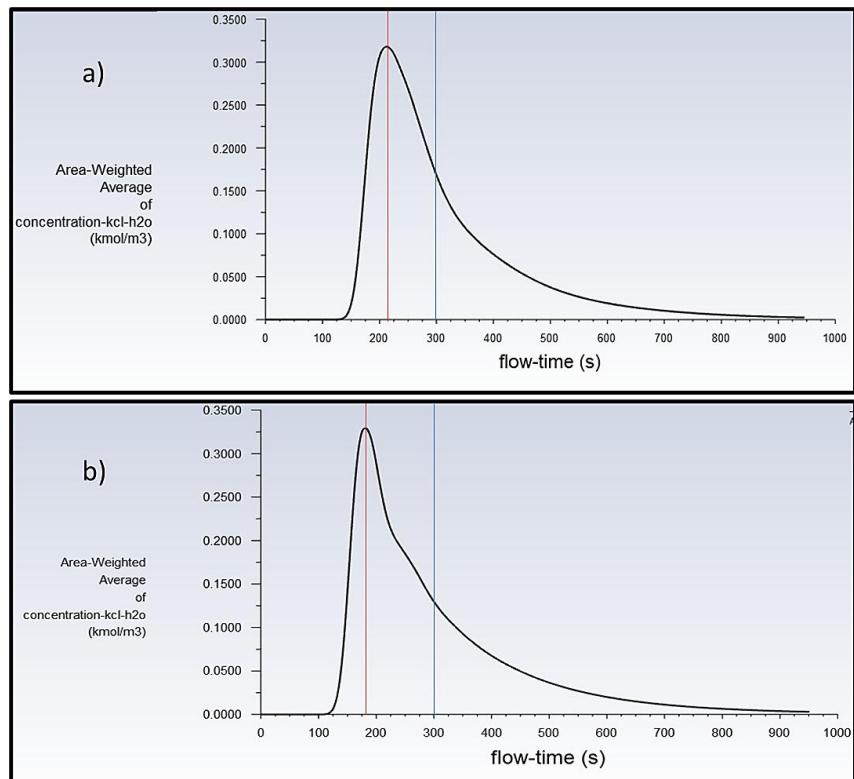


Figura 6-4. Curvas de concentración vs tiempo para inyección tipo pulse. a) Entrada normal, b) Entrada no normal

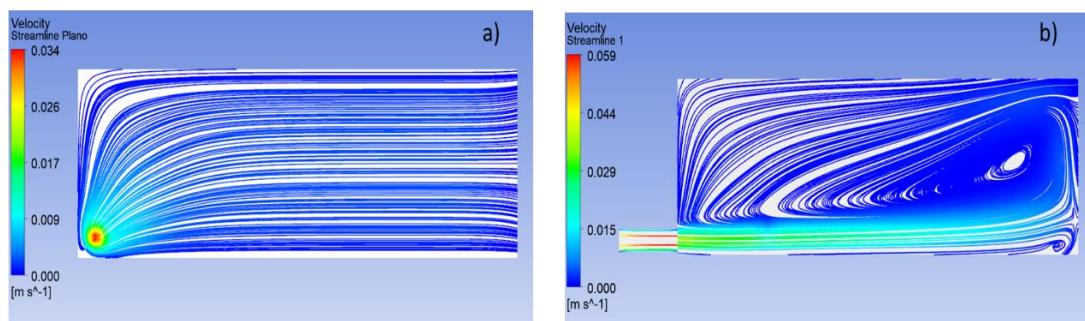


Figura 6-5. Líneas de corriente en canal de entrada (Plano YZ). a) Entrada normal, b) Entrada no normal

La difusión del trazador en el reactor con entrada normal se lleva a cabo de manera más uniforme desde el canal de entrada. En cambio, en el diseño de entrada no normal, fue posible observar que la difusión del trazador se lleva a cabo en primera instancia por la parte inferior del reactor, siendo menor la presencia del trazador en la parte superior del canal de entrada y en los demás canales.

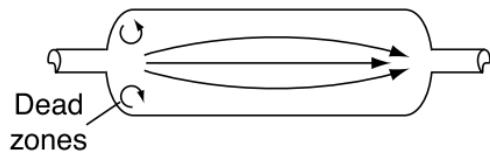


Figura 6-6. Presencia de zonas muertas en las zonas cercanas a la entrada de un reactor tubular (Fogler, 2016).

De acuerdo con los resultados obtenidos, los principales problemas que se presentan en ambos reactores son la presencia de zonas muertas o de estancamiento y zonas de canalización. Sin embargo, estos problemas son mayores en el diseño con la entrada no normal, ya que al final de la simulación se muestran zonas donde el trazador se encuentra estancado en el canal de entrada en la parte superior (Figura 6-7b).

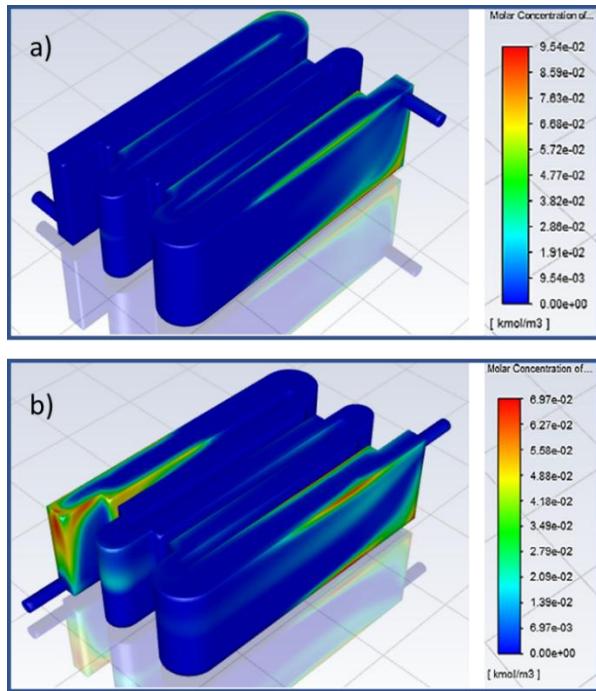


Figura 6-7. Contornos de concentración de trazador para  $t=950$  s. a) Entrada normal, b) Entrada no normal

## 2.1. Integración de área de las curvas concentración vs tiempo

Se realizó la integración del área bajo la curva obtenida de la simulación de la distribución del tiempo de residencia en ANSYS Fluent® (Figura 6-8) para un escenario de 5 minutos de tiempo de residencia teórico. Se tomaron los valores de concentración con respecto al tiempo mostrados en la Tabla 6-1, los cuales fueron extraídos de los resultados numéricos del software.

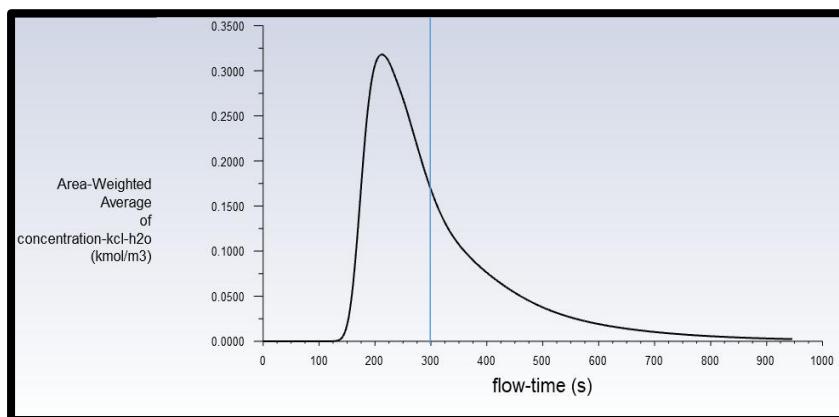


Figura 6-8. Curva de concentración vs tiempo, obtenida de la simulación en Fluent para el caso original.

ANSYS Fluent® proporciona todos los valores numéricos de concentración vs tiempo de acuerdo con lo establecido en el set up de la simulación. En este caso se obtuvo un dato de concentración por cada segundo de la simulación transcurrido, es decir 950 datos. Sin embargo, se tomaron los valores por minuto y el valor más alto de la curva para calcular el área bajo la curva ya que en las pruebas experimentales es difícil obtener datos continuos, a menos de que se use un adquisidor de datos.

Tabla 6-1. Valores utilizados para la obtención del área bajo la curva concentración vs tiempo (caso original)

t (min)	0	3	3.5	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Conc.(mol/L)	0	0.209	0.318	0.286	0.168	0.100	0.066	0.043	0.028	0.019	0.013	0.009	0.006	0.004	0.003

De acuerdo con los cálculos hechos en el software Polymath® (Anexo Sección 3.2), el área bajo la curva tiene un valor de 1.075 (mol · min/L) y el tiempo de residencia medio obtenido fue de 5.41 min para el escenario simulado de 5 minutos de tiempo de residencia teórico. La varianza ( $\sigma^2$ ) tiene un valor de 8.46. Este último parámetro indica la dispersión de la distribución con respecto a la media (Fogler, 2016).

Se calculó la porción de fluido que permaneció entre 0 y 5 minutos, la cual fue aproximadamente 40%. Por lo tanto, el 60 % del fluido permaneció entre 5 y 15 minutos, tiempo hasta el que la simulación se llevó a cabo para obtener una concentración de trazador prácticamente de cero en la salida. A pesar de ello, el

tiempo de residencia medio obtenido es muy cercano al tiempo de residencia teórico.

Se analizó un caso en el que se aumentó el flujo volumétrico en la entrada del reactor mediante la simulación en CFD con la finalidad de verificar si es que esto podría acercar el tiempo de residencia medio al valor de tiempo de residencia teórico. Para ello, se aumentó el flujo volumétrico de 0.0013 kg/s a 0.0015 kg/s.

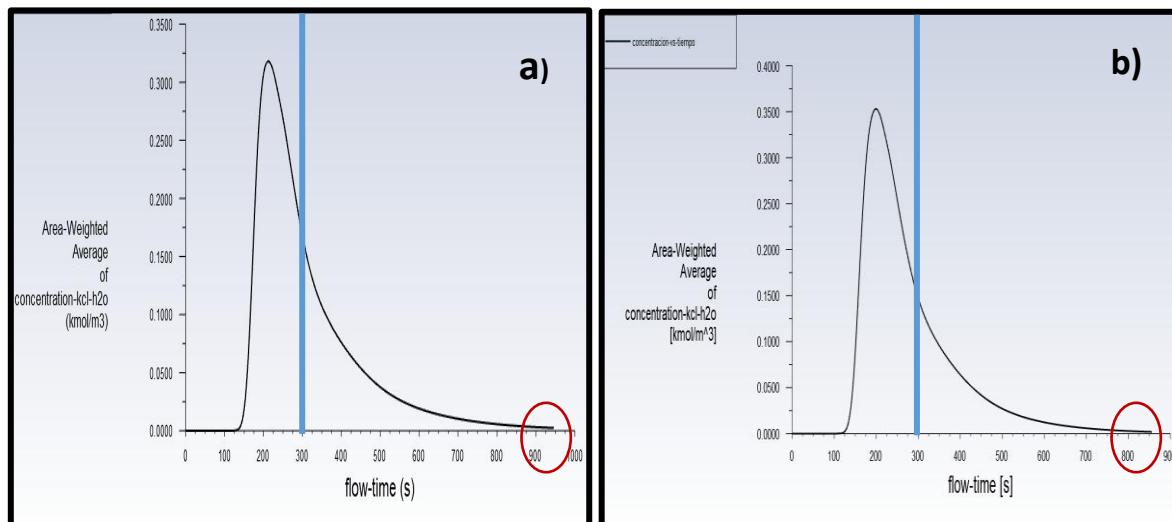


Figura 6-9. Comparativo de curvas de concentración vs tiempo. a) Caso original, b) Caso 1

La Figura 6-9 muestra un comparativo del caso original y el caso 1 analizado variando el flujo. Se observa que el tiempo que permanecen los elementos del flujo en el reactor disminuye, pues en el caso original el tiempo de la simulación se prolonga hasta 950 segundos, mientras que en el caso 1 el tiempo disminuye hasta 856 segundos. Esto implica que cuando se aumenta el flujo disminuyen las zonas de estancamiento.

Sin embargo, al integrar el área bajo la curva se obtuvo que el valor de área es de 0.965 (mol · min/L), el tiempo de residencia medio disminuye a 4.25 minutos y la permanencia en un intervalo de 0 a 5 minutos corresponde al 73% del flujo. La Tabla 6-2 muestra un comparativo entre el caso originalmente simulado y el caso en el que se hace la variación de flujo. A pesar de que en las gráficas de la Figura 6-9 se observó que las zonas de estancamiento podrían reducirse al aumentar el flujo, el tiempo de residencia medio disminuye y se aleja más del tiempo teórico.

Tabla 6-2. Valores obtenidos para los casos simulados

Parámetro	Caso original flujo de 0.0013 kg/s	Caso 1 flujo de 0.0015 kg/s
Área bajo la curva (mol · min/L)	1.075	0.965
Tiempo de residencia medio (min)	5.41	4.25
Permanencia de 0 a 5 minutos (%)	60	73

Con base en estos resultados, se decidió considerar los parámetros del caso original como los óptimos para operar el reactor en flujo continuo y aproximar el comportamiento hidrodinámico a un flujo pistón. De acuerdo con Calderón-Molgora et al. (2010) un diseño de reactor es más eficiente si su comportamiento hidrodinámico se aproxima a flujo pistón, ya que garantiza que la totalidad del agua a tratar que circula por el reactor tenga contacto con los electrodos y por medio del mezclado se lleve a cabo una coagulación más efectiva de los contaminantes, ya que todos los elementos del fluido se desplazan teóricamente a una velocidad uniforme y permanecen en el reactor el mismo tiempo.

### 3. Tren de tratamiento EC en flujo continuo para remoción de fluoruro y arsénico

La remoción de fluoruro y arsénico se evaluó en un tren de tratamiento que consistió en dos módulos de electrocoagulación. Cada módulo consistió en un reactor (Figura 6-10a), y un sedimentador (Figura 6-10b), en el cual se separaron los lodos generados durante el proceso para que, de esta manera, el agua tratada esté clarificada antes de pasar al siguiente módulo o salir del tren de tratamiento.

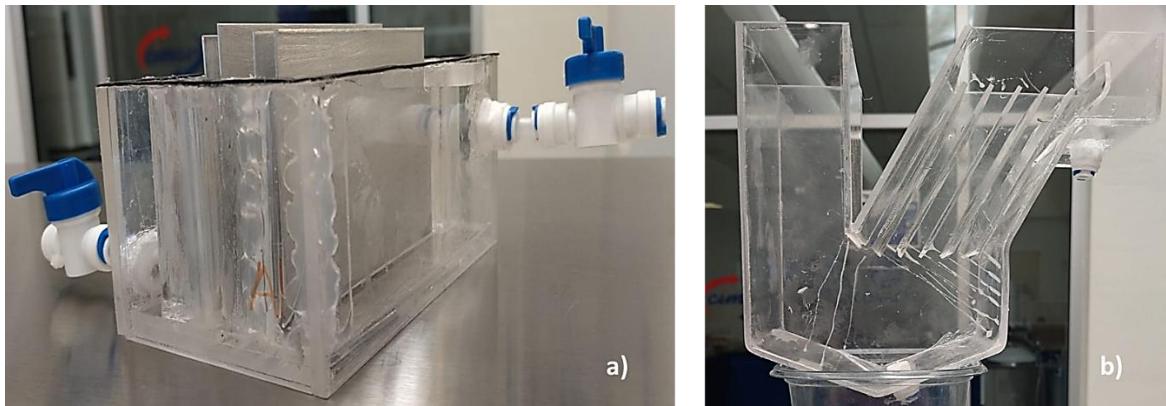


Figura 6-10. Dispositivos del módulo de tratamiento: a) Reactor; b) Sedimentador.

En la Figura 6-11 se muestra el armado completo del prototipo, con las dos unidades de tratamiento, para arsénico y fluoruros, los sedimentadores correspondientes, y las unidades necesarias para su operación.

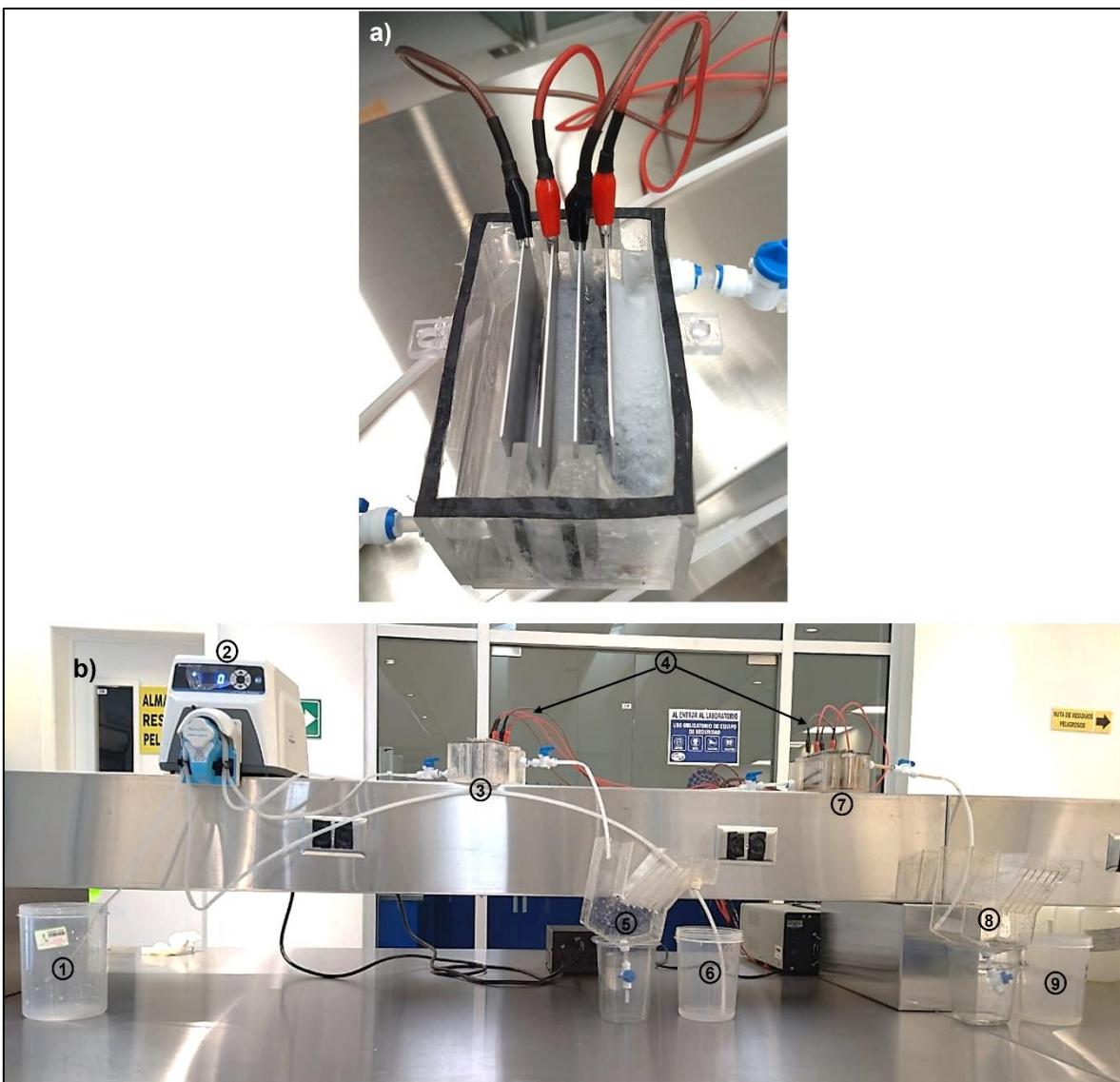


Figura 6-11. Tren de tratamiento EC para remoción de fluoruro y arsénico. a) Unidad de tratamiento ensamblada; b) Prototipo completo: (1) Reservorio de agua a tratar; (2) Bomba peristáltica; (3) Reactor A; (4) Cableado de alimentación de corriente directa; (5) Sedimentador A; (6) Tanque A; (7) Reactor B; (8) Sedimentador B; (9) Tanque B.

### 3.1. Caracterización del agua de pozo

El agua de pozo seleccionada para evaluar el proceso en flujo continuo fue tomada de la localidad Labor de Guadalupe, en el municipio de Durango, cuyas coordenadas son: 24,16183, -104,59568. Los parámetros evaluados en la caracterización se muestran en la Tabla 6-3. Los resultados obtenidos son promedios de las muestras tomadas por duplicado de acuerdo con la metodología

planteada. Las concentraciones de fluoruro (10.10 mg/L) y arsénico (123.70 µg/L) exceden los límites permisibles (1.0 mg/L y 0.01 mg/L, respectivamente), por lo que su consumo representa un riesgo a la salud de la población.

Tabla 6-3. Resultados de la caracterización del agua de pozo.

Parámetro	Valor*
pH	8.80
Conductividad (µS/cm)	530.10
As (µg/L)	123.70
F <sup>-</sup> (mg/L)	10.10
Na <sup>+</sup> (mg/L)	127.56
K <sup>+</sup> (mg/L)	1.91
Ca <sup>+</sup>	6.43
Mg <sup>+</sup>	0.20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.97
Cl <sup>-</sup>	6.82
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	9.90
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	240.90
Alcalinidad total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	250.80
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	34.34
Tipo de agua	Bicarbonatada sódica

\*Promedio de dos mediciones.

### 3.2. Corridas experimentales

Se llevaron a cabo dos corridas experimentales para tiempos de residencia de 5 y 15 minutos, con un flujo de 66.8 mL/min y 22.3 mL/min, respectivamente. La Figura 6-12 muestra el sistema en operación. Se comenzó operando el reactor A, diseñado para la remoción de fluoruro, hasta que el agua clarificada en el sedimentador A llegara al tanque A. Enseguida, el agua tratada pasa al reactor B para remoción de arsénico, el sistema en flujo continuo hasta que el agua de la alimentación principal se agotó. Se tomaron muestras cada 5 o 15 minutos, según correspondiera, en la salida de cada reactor para monitorear la estabilidad del proceso. Además, se tomaron muestras del tanque A para determinar la eficiencia de remoción en el primer módulo, y del tanque B para evaluar la eficiencia del proceso completo.



Figura 6-12. Tren de tratamiento EC en operación para remoción de fluoruro y arsénico.

En la Tabla 3 del Anexo se muestran los resultados obtenidos para remoción de fluoruro y arsénico en el tiempo de residencia de 5 minutos. Las concentraciones de arsénico en ambas corridas experimentales disminuyen considerablemente en el reactor A desde una concentración inicial en el agua de pozo de 123.70 µg/L hasta concentraciones por debajo de 10 µg/L, límite máximo permisible de acuerdo con el ajuste de conformidad especificado en la actualización de la NOM-127-SSA1-2021. Sin embargo, se observaron dos puntos de muestreo que sobrepasan dicho límite (16.06 y 13.49 µg/L) lo cual pudo deberse a condiciones propias del sistema como pasivación o estancamiento de lodos en la superficie de los electrodos. La notable disminución en la concentración de arsénico se debe a que las especies coagulantes del reactor A son hidróxidos de aluminio, los cuales también han mostrado tener altas eficiencias de remoción de arsénico (Kobya et al., 2011a). La Figura 6-13a muestra las concentraciones finales de arsénico y la evolución del

proceso continuo en un tiempo de residencia de 5 minutos. El arsénico remanente fue removido casi en su totalidad en el reactor B y se observó una mayor estabilidad en las concentraciones finales con valores por debajo de 4.31 µg/L.

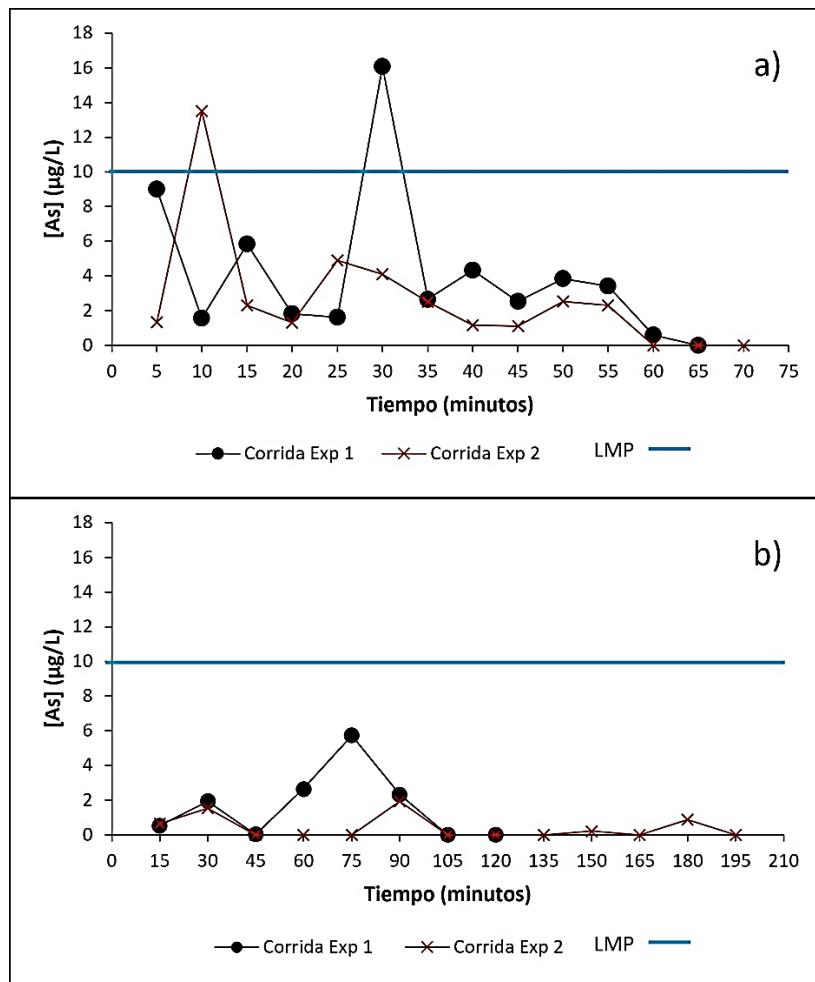


Figura 6-13. Concentraciones finales de arsénico obtenidas en muestras de agua del proceso continuo. a) Tiempo de residencia de 5 minutos; b) Tiempo de residencia de 15 minutos.

Por otro lado, se obtuvo mayor remoción de arsénico en el tiempo de tratamiento de 15 minutos de igual manera desde el reactor A (Figura 6-13b), en el que se obtuvieron concentraciones por debajo de 5.73 µg/L en ambas corridas (Anexo, Tabla 4), mientras que en el reactor B se obtuvo una remoción prácticamente total. Sin embargo, se presentó una acumulación importante de lodos en la tubería de salida de ambos reactores en la primera corrida experimental, lo que impidió obtener la misma cantidad de datos que en la segunda corrida experimental. La acumulación

de lodos en la salida y en los canales de reacción se debió principalmente a que el flujo disminuyó para aumentar el tiempo de residencia.

Por otro lado, el porcentaje de remoción de fluoruro en el tiempo de tratamiento de 5 minutos tuvo mayores variaciones, y en ambas corridas la concentración final excedió el límite máximo permisible de 1.0 mg/L (Figura 6-14a).

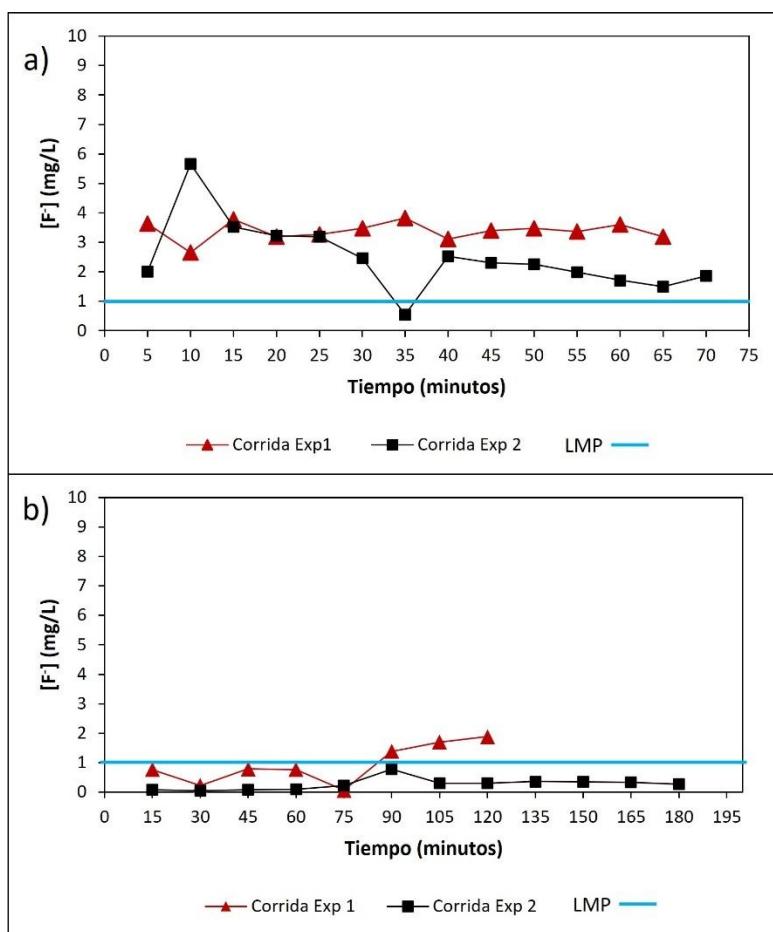


Figura 6-14. Concentraciones finales de fluoruro obtenidas en muestras de agua del proceso continuo.  
a) Tiempo de residencia de 5 minutos; b) Tiempo de residencia de 15 minutos.

Los resultados para el tiempo de residencia de 15 minutos se muestran en la Tabla 5 del Anexo. Para dicho tiempo de tratamiento fue posible alcanzar concentraciones finales por debajo del límite permisible de 1.0 mg/L (SSA, 2021) que se mantuvieron durante la segunda corrida experimental (Figura 6-14b), la cual tuvo una duración de dos horas con cuarenta y cinco minutos; mientras que en la primera corrida se registraron valores inferiores a 1.0 mg/L durante la primera hora de tratamiento para

después registrar concentraciones por encima de dicho valor hasta alcanzar un máximo de 1.88 mg/L, lo cual pudo haber sido resultado de los problemas de estancamiento de lodos que se presentaron.

En cuanto a los valores de pH, estos mostraron un comportamiento similar en las cuatro corridas experimentales. Es decir, sin importar el tiempo de residencia, el pH en el primer módulo estuvo en un rango de 7 a 9, mientras que en el segundo módulo el aumento fue más notorio con valores entre 10 y 11.5. De acuerdo con Hakizimana et al. (2017) el efecto buffer del hierro es más débil que el del aluminio y, generalmente, el pH final alcanza valores entre 9 y 10 con electrodos de hierro, incluso cuando el pH inicial es ácido.

Gran parte de los lodos generados se separaron del agua en los sedimentadores A y B, tal como se muestra en la Figura 6-15. Sin embargo, en ambos tiempos de residencia se observó estancamiento de los lodos en los reactores, lo cual fue más notorio y causó mayores problemas en la prueba de tiempo de residencia de 15 minutos, esto puede ser debido a la disminución del flujo de agua, pues los lodos llegaron al canal de salida y se presentaron algunos problemas de taponamiento. En la Figura 6-16 se muestran las dos unidades de electrocoagulación y la formación de lodos que genera problemas en los canales de vaciado hacia el sedimentador.

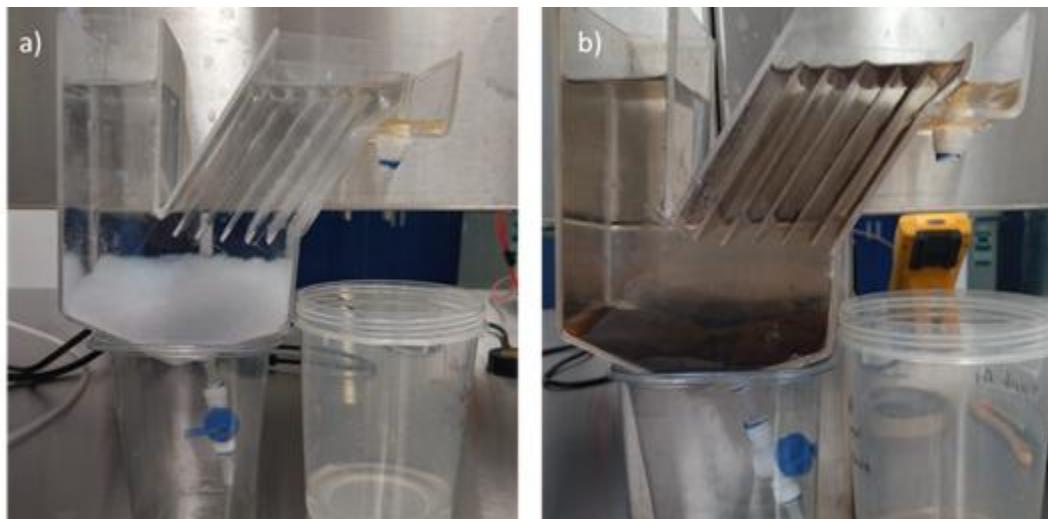


Figura 6-15. Sedimentación de lodos del tratamiento: a) Sedimentador A, coágulos de especies de aluminio; b) Sedimentador B, coágulos de especies de hierro.

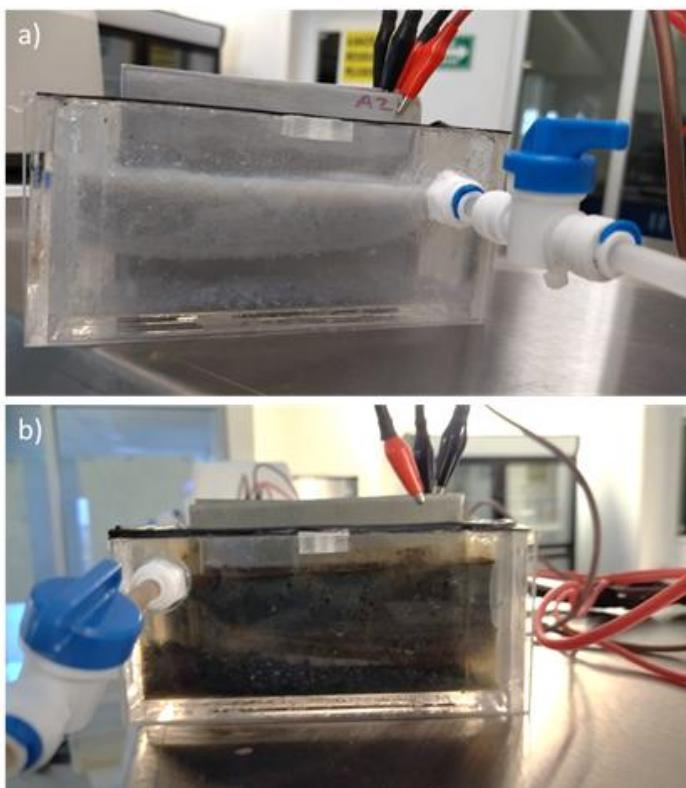


Figura 6-16. Acumulación de lodos en el canal de salida: a) Reactor A; b) Reactor B. Tiempo de residencia: 15 minutos.

#### **4. Degradación de paracetamol en pruebas batch**

De acuerdo con el diseño experimental planteado se corrieron 34 pruebas experimentales en escala batch cuyos resultados se muestran en la Tabla 5 del Anexo. La degradación de paracetamol (PCT) estuvo en un rango de 7.8 a 98.5%, dependiendo de la combinación de los factores planteados como variables. El uso de ánodos activos como el grafito han mostrado dificultad para llegar a una completa mineralización del PCT por lo que éste se degrada principalmente a subproductos (Waterston et al., 2006). La oxidación electroquímica del agua se basa en la generación del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) en la superficie del ánodo de grafito; los radicales  $\cdot\text{OH}$  interactúan fuertemente con la superficie del ánodo hasta que se transforman en especies de oxígeno activo o superóxidos, los cuales reaccionan con los compuestos orgánicos.

La Tabla 6 del Anexo muestra los principales subproductos de paracetamol identificados en el agua tratada: 4-Aminofenol (4-AP); 4-Nitrofenol (4-NP);

Hidroquinona (HQ) y benzoquinona (BQ); los cuales se asociaron a los picos en los cromatogramas en los tiempos de retención de 1.089, 2.185, 4.340 y 4.781 minutos, respectivamente; mientras que el paracetamol se identificó en un tiempo de retención de 2.431. En esta etapa solo se identificaron los subproductos presentes para, en conjunto con el análisis estadístico, determinar las condiciones óptimas de operación. Los dos subproductos con mayor presencia en el agua tratada fueron HQ y 4-AP (Figura 6-17), mientras que la BQ fue la que menos se detectó en las muestras de agua tratada por lo que se presume que la molécula de paracetamol llegó a degradarse en la mayoría de las pruebas solo hasta hidroquinona

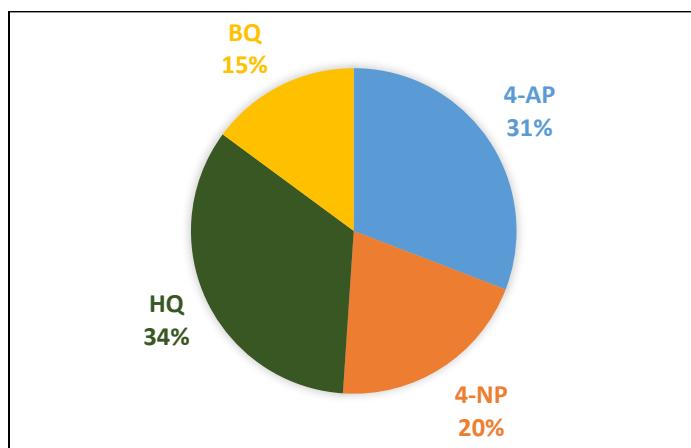


Figura 6-17. Porcentajes de presencia de subproductos en el agua tratada en el proceso EO batch

Los resultados de degradación de PCT con respecto al pH mostraron que, en general, el pH 3 es el más favorecedor para la degradación pues se observó una mayor variación cuando el pH inicial fue 5 (Figura 6-18). En el caso del pH 4, que corresponde al punto central y el único en el que las condiciones fueron las mismas a excepción del electrolito soporte, se obtuvieron valores de 50.5% y 95.7% de eficiencia de degradación cuando se empleó Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaCl, respectivamente.

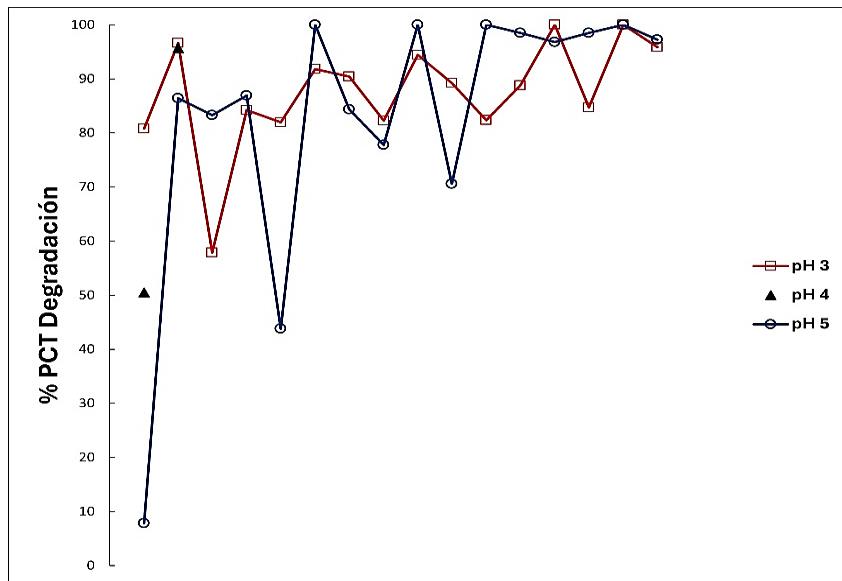
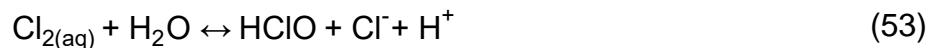


Figura 6-18. Degradación de paracetamol con respecto al pH inicial en pruebas EO batch.

A pH 3 y presencia de  $\text{Cl}^-$  se produce una oxidación directa en el ánodo que produce cloro soluble (Ecuación 52) el cual se difunde hacia la solución y se hidroliza para ser transformado en ácido hipocloroso y ion cloruro (Ecuación 53):



A pH cercano a 3 la especie predominante es  $\text{Cl}_2$ , mientras que en un rango de 3 a 8 se encuentra la especie HClO (López Zavala & Estrada, 2016) por lo que ambas especies atacaron la molécula de paracetamol, compitiendo con los óxidos mayores (MO), cuando el electrolito de soporte empleado es NaCl.

En el agua tratada el valor de pH tiende a disminuir ligeramente, por lo que a pH 3 inicial los valores de pH final se mantuvieron en 3 o por debajo de dicho valor. En el caso del pH 5 inicial se observó una disminución de pH que se mantuvo en el rango de 3 a 5 (Tabla 6 Anexo). La reducción de pH puede deberse a la reacción de reducción del agua en el cátodo, la cual libera hidrógeno hacia la solución. Waterston et al. (2006) también reportan que en su estudio el valor de pH llega a disminuir desde un pH de 7.8 a 1.4 en un tiempo de tratamiento de 400 minutos.

El pH ácido puede inhibir la reacción de evolución de oxígeno , lo que favorece la eficiencia de degradación de paracetamol (Periyasamy & Muthuchamy, 2018). Varios estudios han reportado la mayor degradación de paracetamol a un pH ácido (Arredondo Valdez et al., 2012; Brillas et al., 2005a; López Zavala & Estrada, 2016). En la Figura 6-19 se muestra que el electrolito soporte que promovió una mayor degradación de paracetamol fue el NaCl. Las eficiencias de degradación van del 80.8 % a 98.5%. Por otro lado, el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostró un efecto de mayor variabilidad en la degradación. De todo el diseño experimental los puntos centrales son las únicas corridas que tuvieron las mismas condiciones de operación, con excepción del electrolito soporte, y en dichas pruebas se hace evidente que el NaCl promueve más la degradación pues se logra un porcentaje de 95.7, además de que solo se identifica como subproducto HQ. En contraste, el punto central en el que el electrolito soporte fue Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solo se logró alcanzar una degradación de paracetamol de 50.5% y se identificaron los subproductos 4-AP, 4-NP y HQ. El análisis estadístico de contrastes (sección 6.3.1) mostró que el electrolito soporte era el factor que tenía el efecto significativo mayor en la degradación.

Como se mencionó anteriormente, el uso de NaCl ha mostrado mayores eficiencias debido a que se generan especies oxidantes de cloro y se produce una oxidación indirecta de los compuestos orgánicos. Sin embargo, debido a dichas especies de cloro generadas se pueden presentar compuestos organoclorados como subproductos, lo cual puede ser un problema mayor que el contaminante original a degradar. Aun así, es un hecho que el ion cloruro está presente en el agua subterránea y superficial, por lo que no debería excluirse su presencia en la evaluación de los procesos de electrooxidación (Liu et al., 2019; Periyasamy & Muthuchamy, 2018).

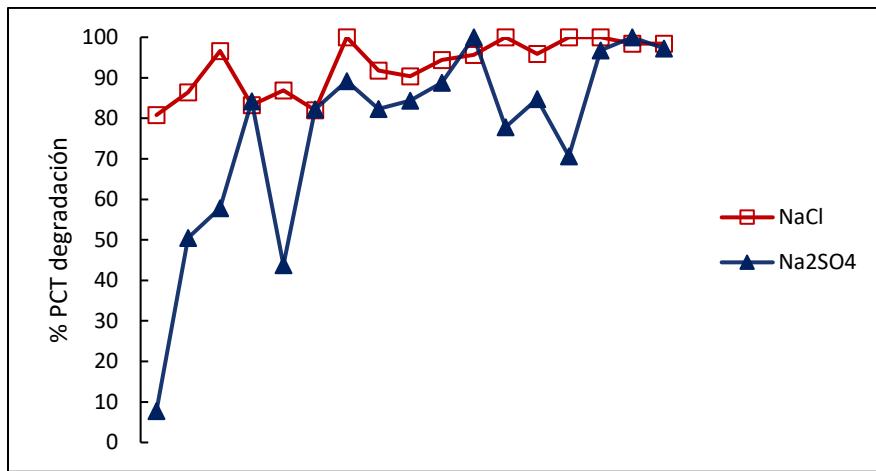
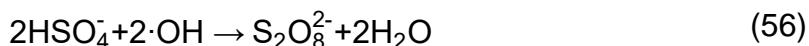
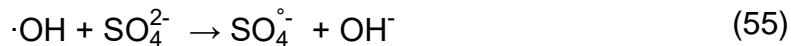


Figura 6-19. Degradación de paracetamol con respecto al electrolito de soporte en proceso EO batch.

La formación de subproductos halogenados es uno de los problemas que puede llegar a presentarse en el proceso, y es de importancia debido a que muchos de ellos son tóxicos. Las especies activas de cloro producidas pueden formar productos halogenados con restos de los compuestos que se han oxidado, los cuales pueden llegar a ser incluso más persistentes y tóxicos que el compuesto principal a oxidar. Es importante considerar que en la mayoría de los procesos en los que se lleva a cabo una oxidación indirecta el cloro libre es considerado el principal oxidante en la presencia de cloruros (Radjenovic & Sedlak, 2015).

En el caso del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte es posible que parte del ·OH producido en la superficie del ánodo de grafito contribuyó a la formación de radical sulfato SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> así como de peroxidisulfato S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (Periyasamy & Muthuchamy, 2018) (Ecuación 55-56) lo que pudo haber disminuido la eficiencia de la degradación de paracetamol.



Con respecto al efecto de la densidad de corriente se observó que, en general, en las pruebas de tamizado del diseño experimental, la densidad de corriente en su valor alto (4.5 mA/cm<sup>2</sup>) promueve altas eficiencias de degradación (Figura 6-20). En

las pruebas de punto central en las que la densidad de corriente fue de  $3.25 \text{ mA/cm}^2$  también se observa una eficiencia de degradación de 95.7% cuando el electrolito soporte fue NaCl. Por otro lado, incluso al nivel menor de densidad de corriente ( $2 \text{ mA/cm}^2$ ) se obtuvieron eficiencias de degradación mayores al 90% cuando el electrolito soporte fue NaCl. Esto corrobora el resultado estadístico de que el electrolito soporte es el factor que tiene mayor efecto en la respuesta.

En estas pruebas se observó que el ánodo de grafito permite degradar con altas eficiencias paracetamol. Sin embargo, el electrodo de grafito tiene como inconveniente que es propenso a corroerse a densidades de corriente altas y liberar grafito hacia la solución (Rahmani et al., 2019) lo cual se pudo observar en las pruebas en las que se aplicó la densidad de corriente más alta.

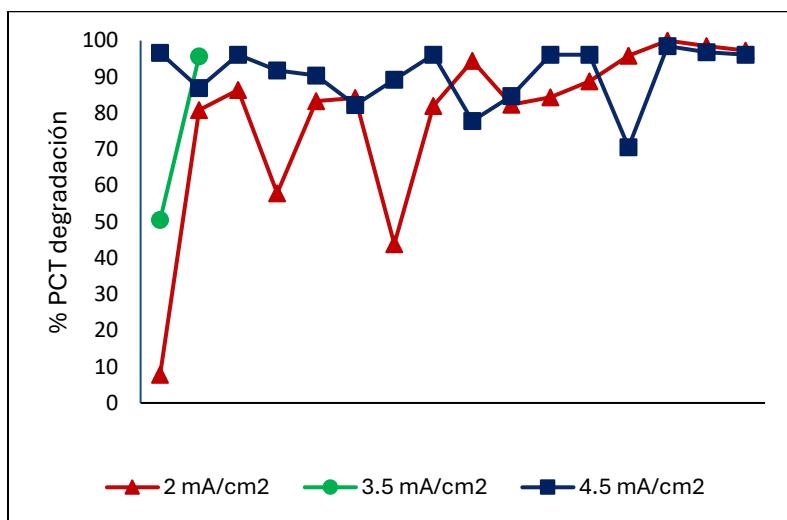


Figura 6-20. Degradación de paracetamol con respecto a la densidad de corriente en proceso EO batch.

#### 4.1. Análisis estadístico

De acuerdo con un análisis de contrastes ejecutado en el programa JMP los efectos significativos resultaron ser electrolito soporte y densidad de corriente (Tabla 7 Anexo). Al maximizar la deseabilidad se obtiene que las condiciones óptimas son, en cuanto a estos dos parámetros, NaCl como electrolito soporte y densidad de corriente de  $4.5 \text{ mA/cm}^2$ . La Tabla 8 del Anexo muestra los resultados obtenidos en Minitab, los cuales coinciden con los resultados antes mostrados en JMP en cuanto

a que el factor de mayor significancia es el electrolito soporte, mientras que el valor  $p$  para densidad de corriente fue de 0.0912 el cual está muy cercano al valor crítico de 0.010 empleado para la prueba de contrastes.

Puesto que las otras variables no tienen un efecto significativo en la respuesta, cualquiera de los niveles de dichas variables puede ser empleado. Para las pruebas confirmatorias se seleccionaron los valores altos de concentración inicial y de tiempo, mientras que el pH inicial seleccionado fue de 3.

De acuerdo con los resultados de los subproductos detectados (Tabla 7 Anexo) se corrieron pruebas confirmatorias por triplicado también para el punto central del diseño experimental en el que el electrolito soporte es NaCl, ya que bajo dichas condiciones se identificó el menor número de subproductos y la degradación de paracetamol fue de 95.7%. Además, se decidió correr pruebas con las condiciones de maximizado y del punto central, pero sin la presencia de fluoruro y arsénico para identificar si estos tienen un efecto en la degradación o en la formación de subproductos. Las condiciones de las pruebas confirmatorias se muestran en la Tabla 6-4.

Tabla 6-4. Valores seleccionados en los factores para las pruebas confirmatorias.

Experimento	[PCT] <sub>i</sub> (mg/L)	[F] <sub>i</sub> (mg/L)	[As] <sub>i</sub> ( $\mu$ g/L)	D.C. (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (min)	pH inicial	Electrolito soporte
Respuesta maximizada	1.5	10	100	4.5	15	3	NaCl
Punto central	1.0	7.5	75	3.25	10	4	NaCl

## 4.2. Pruebas confirmatorias

En las pruebas confirmatorias del maximizado de respuesta y del punto central se obtuvo una degradación prácticamente total del paracetamol en todas las pruebas, incluso en las que el fluoruro y el arsénico no están presentes (Tabla 9 Anexo). Los cuatro subproductos fueron identificados en todas las pruebas. Sin embargo, el 4-AP se presentó en mayor concentración en las pruebas en las que el fluoruro y el

arsénico no estaban presentes en la solución (Tabla 10 Anexo), lo que puede sugerir que alguno de estos dos contaminantes tiene una interacción con las moléculas de la degradación y promueven que el 4-aminofenol se oxide en mayor grado. La Figura 6-21 muestra el comportamiento de las concentraciones promedio de los subproductos presentes después de las pruebas confirmatorias. Se observa que el 4-AP se presenta en menor concentración en la prueba de maximizado con presencia de fluoruro y arsénico (0.013 mg/L) mientras que, en las mismas condiciones de operación, sin la presencia de fluoruro y arsénico la concentración de dicho subproducto es mucho mayor (0.133 mg/L). De manera similar, la mayor concentración de 4-AP se presenta en la prueba del punto central sin la presencia de fluoruro y arsénico con una concentración promedio de 0.209 mg/L. Además, en dicha prueba es la única en la que no se encontró la presencia de BQ, lo cual puede ser por la degradación en menor grado que se llevó a cabo del paracetamol el cual aparentemente se degrada solo hasta hidroquinona bajo dichas condiciones. Estos resultados pueden sugerir que la presencia de fluoruro y arsénico tienen un efecto positivo en la degradación de paracetamol y de sus subproductos; sin embargo, se requieren más pruebas y otro tipo de análisis para verificar los mecanismos bajo los cuales estos contaminantes promueven la degradación de compuestos orgánicos.

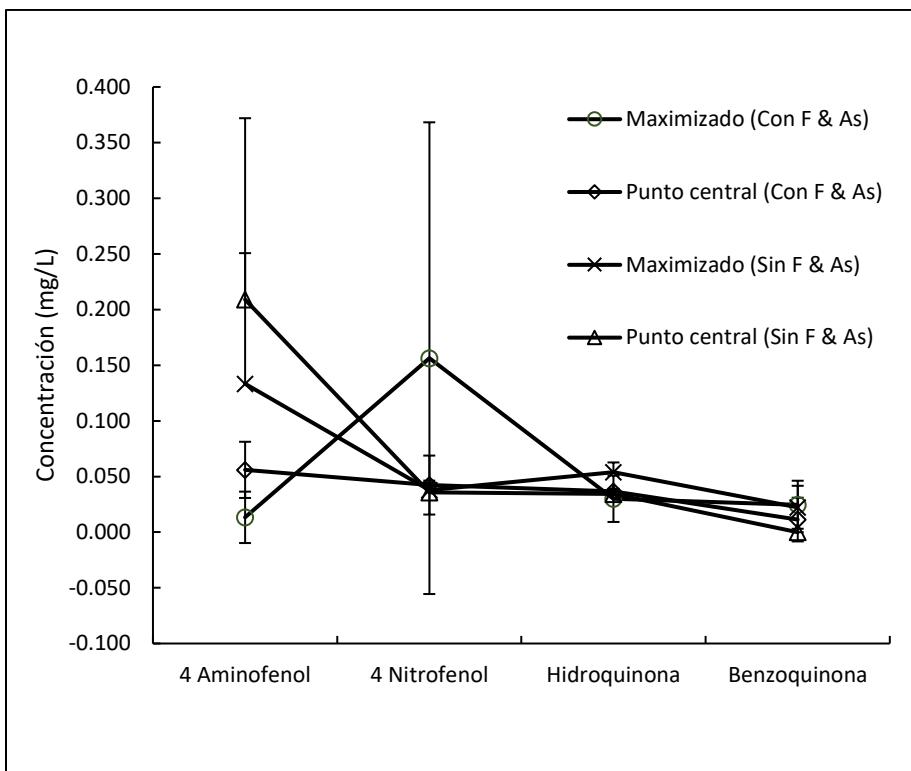


Figura 6- 21. Concentraciones promedio de subproductos de paracetamol en el agua tratada en las pruebas confirmatorias del proceso EO batch. Las líneas de error representan la desviación estándar.

## 5. Evaluación en flujo continuo del proceso híbrido EO-EC

De acuerdo con los resultados del análisis estadístico, en conjunto con los resultados de los subproductos de PCT, se establecieron las condiciones de operación para evaluar el sistema en flujo continuo para la degradación de paracetamol mediante electrooxidación, y remoción de fluoruro y arsénico mediante electrocoagulación. Las concentraciones iniciales de paracetamol, fluoruro y arsénico fueron 1.5 mg/L, 10 mg/L y 100 µg/L, respectivamente. El pH inicial fue de 3, un tiempo de tratamiento de 15 minutos para cada módulo y densidad de corriente de 4.5 mA/cm<sup>2</sup>. El volumen de agua tratada en el tren de tratamiento fue de 3 litros y la experimentación se hizo por duplicado.

### 5.1. Degradación de paracetamol y subproductos

Las concentraciones de paracetamol y presencia de subproductos se evaluaron en muestras tomadas cada 15 minutos a la salida del proceso de EO y a la salida del

proceso EC con la finalidad de evaluar el aporte que cada proceso puede ofrecer en la remoción de estos. Todas las muestras se almacenaron en frascos de vidrio ámbar y se conservaron en refrigeración hasta su análisis. Los resultados se muestran en la Tabla 11 del Anexo. La degradación de paracetamol fue prácticamente total en el módulo de electrooxidación y, por lo tanto, no se detectó su presencia en la salida del módulo de electrocoagulación. Estos resultados confirman que las condiciones de operación obtenidas en el proceso EO batch son aplicables para el sistema operando en flujo continuo. En el caso de los subproductos 4-AP, 4-NP, HQ y BQ se identificó su presencia en el efluente del proceso EO en concentraciones promedio máximas de 0.102, 0.024, 0.070 y 0.034 mg/L, respectivamente. Sin embargo, en el efluente del proceso EC se observó una disminución en la concentración promedio de 4-AP para ambas pruebas, mientras que 4-NP, HQ y BQ no fueron detectadas en el efluente de la prueba 1, y en la prueba 2 las concentraciones de dichos subproductos estuvieron por debajo de 0.020 mg/L (Figura 6-22) por lo que se presume que el proceso EC tiene un aporte en la remoción de los subproductos resultantes de la degradación de paracetamol en el proceso de EO.

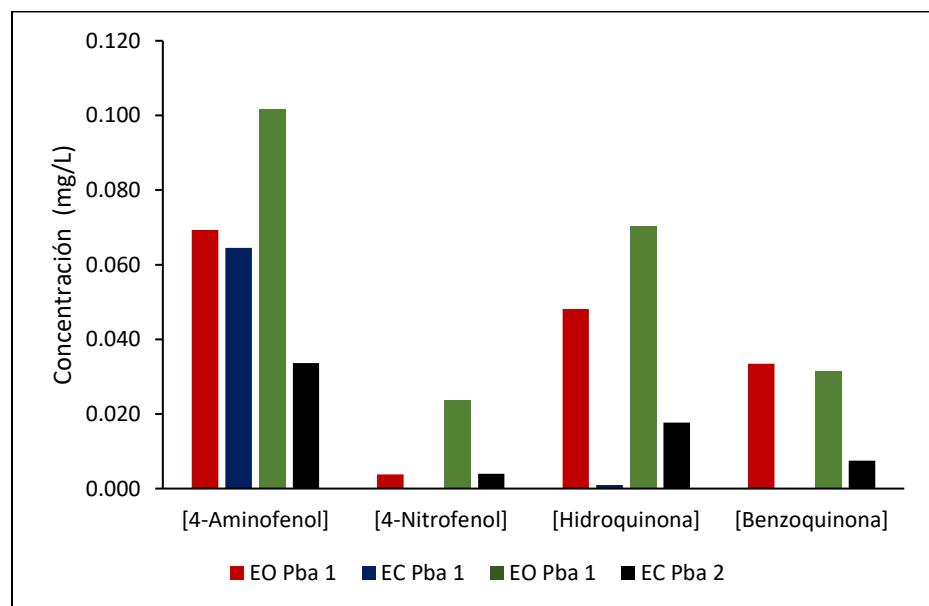


Figura 6-22. Comparación de concentraciones finales de subproductos de PCT en procesos EO y EC en proceso en flujo continuo.

Estudios que han evaluado el proceso EC para remover paracetamol han concluido que este contaminante se remueve mediante neutralización de carga y adsorción en los flóculos (Kumari & Kumar, 2020; Negarestani et al., 2020). El pH en el proceso EC aumenta debido a la acumulación de iones OH<sup>-</sup> como consecuencia de la reacción de reducción en el cátodo (Can et al., 2014); el pH en el proceso EC estuvo en un rango de 4.7 a 7.7 con un promedio de 5.7 y 4.8 para la prueba 1 y la prueba 2, respectivamente. De acuerdo con los valores de pKa (Tabla 6-5) el 4-NP se encuentra en su forma ácida (-OH) a pH inferiores a 7.23; el 4-AP tiene dos pKa por lo que a pH menor a 5.28 se encuentra como (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), a pH entre 5.28 y 10.17 se encuentra en su forma neutra y a valores mayores de 10.17 en su forma aniónica (-O<sup>-</sup>). Por otro lado, la BQ es no iónica a cualquier pH entre 0 y 14, mientras que HQ se presenta en su forma iónica a pH mayor a 10.33. A partir de ello puede deducirse que en el rango de pH presente en el proceso EC el 4-AP se encuentra en forma catiónica hasta un pH de 5.28 y en forma neutra cuando el pH excede dicho valor, mientras que el 4-NP, BQ e HQ están en forma no iónica. De acuerdo con Kumari and Kumar (2020), el paracetamol tiene un pKa de 9.86 por lo que se presenta en su forma protonada a pH neutro mientras que a pH básico se presenta en su forma desprotonada por lo que el mecanismo dominante de remoción en el proceso EC a pH de 7 hasta <9 es la neutralización de cargas y a pH>9 el mecanismo dominante será adsorción. Se puede entonces inferir que el aporte del proceso EC en la remoción de los subproductos del paracetamol se da por neutralización de cargas y por adsorción para 4-AP, mientras que 4-NP, BQ e HQ son removidos principalmente por adsorción en los flóculos de las especies de aluminio producidos en este proceso.

Tabla 6-5. Valores pKa del paracetamol y sus subproductos (Calinescu et al., 2012).

Compuesto	Estructura química	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>3</sub>
Paracetamol		-0.14 ± 0.50 (NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> /NH)	9.86 ± 0.13 (OH/O <sup>-</sup> )	15.32 ± 0.70 (NH/N)
4-Aminofenol		5.28 ± 0.10 (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>2</sub> )	10.17 ± 0.13 (OH/O <sup>-</sup> )	—
4-Nitrofenol		7.23 ± 0.13 (OH/O <sup>-</sup> )	—	—
Hidroquinona		10.33 ± 0.13	11.86 ± 0.13	—
<i>p</i> -Benzoquinona		—	—	—

## 5.2. Remoción de fluoruro y arsénico

Los resultados de remoción de fluoruro y arsénico se muestran en la Tabla 13 del Anexo. Las concentraciones de fluoruro y arsénico fueron evaluadas al final de ambos reactores con muestras tomadas cada 15 minutos. En el caso del fluoruro, éste muestra una ligera disminución en el primer proceso, correspondiente a electrooxidación, a partir de la concentración inicial de 10 mg/L; sin embargo, es notorio que el proceso que logra remover este contaminante es el proceso EC del tren de tratamiento ya que se obtuvieron concentraciones inferiores a 1 mg/L en todas las muestras tomadas a lo largo del tiempo de operación del prototipo (Figura 6-23a). La eficiencia promedio de remoción de fluoruro en el proceso EC fue de 97.56%.

Debido a que el pH es uno de los factores que tiene mayor influencia en el proceso de electrocoagulación, ya que es determinante en las especies que pueden presentarse tanto de los contaminantes como de las especies hidrolizadas del metal material del electrodo (Hakizimana et al., 2017), es importante hacer notar que en el primer módulo del tren de tratamiento (EO) no ocurre un cambio significativo en

el pH debido a que en dicho proceso existe un equilibrio cuando la misma cantidad de  $\text{H}^+$  en el ánodo y  $\text{OH}^-$  en el cátodo son producidos por la oxidación y reducción del agua. De esta manera el pH se mantiene en ambas pruebas en un promedio de 3.2, pH inicial al cual el agua tratada entra al siguiente módulo de tratamiento (EC). A dicho pH inicial la remoción de fluoruro se ve favorecida ya que a partir de este se comienza a presentar el ion fluoruro ( $\text{F}^-$ ) en solución (Thakur & Mondal, 2017) así como la especie bohemita  $\text{AlO(OH)}$  la cual contiene grupos hidroxilo estructurados cristalinos en los cuales se lleva a cabo la adsorción de fluoruro (Kim et al., 2016). Por otro lado, los valores de pH en el efluente del módulo EC estuvieron en promedios de 5.7 y 4.8 para cada una de las pruebas realizadas (Datos mostrados en Tabla 13 del Anexo), y se ha reportado que a pH entre 4.5 y 7.5 la especie bohemita muestra mayor eficiencia en la remoción de fluoruro (Jiménez-Becerril et al., 2012). En la Figura 6-23b se muestra que los valores de pH del efluente del proceso EC se mantienen en dicho rango.

En cuanto a la remoción de arsénico se observan resultados similares al fluoruro en el proceso EO en el que hay ligeras variaciones en la concentración, pero no una disminución significativa, mientras que en el proceso EC se presentan remociones importantes, aunque las variaciones son notorias a lo largo del proceso (Figura 6-24).

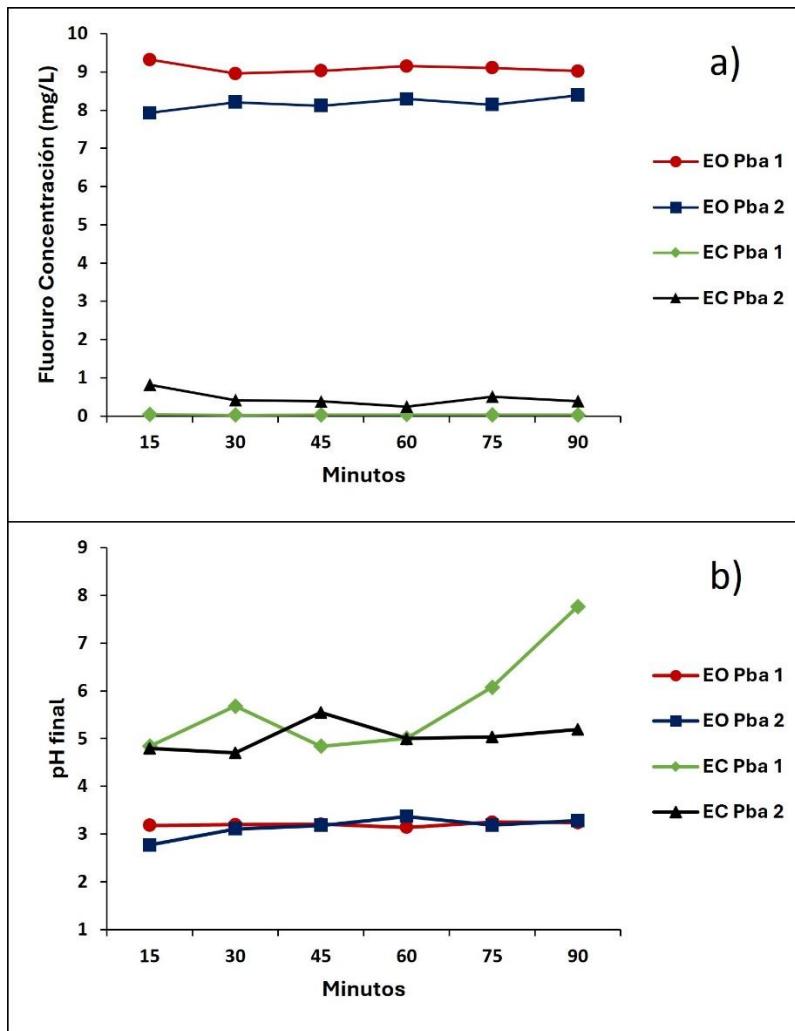


Figura 6-23. Concentraciones de fluoruro y pH al final de los procesos EO y EC en tren de tratamiento. a) Concentraciones finales de fluoruro; b) pH final.

En el proceso EO se llevan a cabo reacciones de oxidación de oxo-aniones de  $\text{As}^{3+}$  en la superficie del ánodo (Ecuación 32 y 33). Sin embargo, esta oxidación es reversible en celdas que no están divididas debido a las reacciones de reducción que se producen en el cátodo (Ecuación 34 y 35) en las cuales las especies de  $\text{As}^{5+}$  se reducen; por ello se requieren altas densidades de corriente para tener una alta tasa de oxidación y debido a ello una celda dividida por una membrana catiónica tiene mejor desempeño, incluso a densidades de corriente menores (Lacasa et al., 2012). Es por ello por lo que, en el proceso EO no se observa una remoción importante de arsénico.

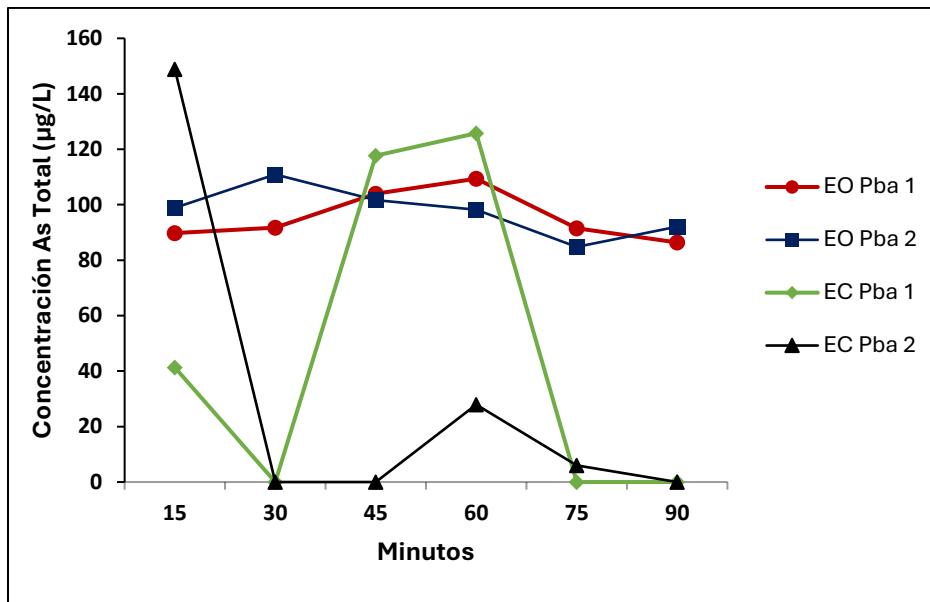


Figura 6-24. Concentraciones finales de arsénico total en el tren de tratamiento EO-EC

En el proceso EC, aunque se remueve arsénico, se observan aumentos en la concentración a lo largo del tiempo de tratamiento que pueden deberse a las diferentes especies de  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  producidas en el proceso EO, de acuerdo con las reacciones mencionadas anteriormente. Aunado a lo anterior, el proceso EC produce un lodo que consiste en los flóculos de hidróxidos metálicos en los que los contaminantes son adsorbidos.

Durante el proceso EC de ambas pruebas se observó un estancamiento importante de dichos lodos y existe la posibilidad de que se haya presentado desorción de arsénico de los flóculos por las condiciones de pH presentes. Como se mencionó anteriormente, los valores de pH en el efluente del módulo EC estuvieron en promedios de 5.7 y 4.84. Durante dicho proceso, el  $\text{As}^{3+}$  contenido en la solución debe oxidarse a  $\text{As}^{5+}$  y presentarse como  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , y dicha especie está presente en la solución a partir del pH 6 mientras que hasta pH 7 el  $\text{As}^{3+}$  se presenta como la especie no iónica  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  la cual se remueve con dificultad a comparación de las especies de  $\text{As}^{5+}$   $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (Can et al., 2014).

Es probable que al término del proceso EO, debido a que la reacción de oxidación del arsénico es reversible, este se presente principalmente como  $\text{As}^{3+}$  cuando entra al proceso EC y en este último no se alcanza el pH necesario para que predomine

la especie  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Por otro lado, el  $\text{As}^{3+}$  que sí logra ser oxidado, ya sea en el proceso EO o en el proceso EC, se remueve en el proceso EC debido a que en el rango de pH de 2 a 6 se presenta la especie  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (Lacasa, et al., 2012).

Zhao et al. (2011) evaluaron un proceso integrado EO-EC en una misma celda a escala batch. En dicho estudio se analizó el efecto que tiene en la remoción de fluoruro y arsénico el material de los electrodos evaluando con 4 electrodos de hierro, 4 aluminio y una mezcla de ambos en una proporción 3:1. Los autores concluyen que la mezcla de materiales de hierro y aluminio es favorecedor para la remoción de ambos contaminantes y que el arsénico se remueve por adsorción en los hidróxidos de hierro. Como se mencionó en la sección 2.4 se realizaron pruebas previas en donde se evaluó la remoción de fluoruro y arsénico en un tren de tratamiento de dos procesos EC. En el primer proceso se emplearon electrodos de aluminio y en el segundo de hierro. Los resultados mostraron que el arsénico se removía prácticamente en su totalidad desde el primer módulo en el que el material del electrodo fue aluminio. Es por ello por lo que al evaluar el tren de tratamiento EO-EC se decidió que el proceso de EC operara con electrodos de aluminio. Aun con las variaciones que se presentaron a lo largo de la operación del proceso de EC las concentraciones promedio de arsénico fueron 47.46 y 30.46  $\mu\text{g/L}$ , con una eficiencia promedio de remoción de 61.04%.

### 5.3. Análisis FTIR en agua tratada

Con el fin de identificar si se forman compuestos orgánicos de arsénico o fluorados en el proceso de degradación de paracetamol en presencia de fluoruro y arsénico se llevó a cabo un análisis FTIR en muestras de agua tratada al final de los procesos EO y EC del tren de tratamiento. El espectro FTIR del proceso EO se muestra en la Figura 6-25; en las dos muestras analizadas se presenta una señal fuerte a  $1014 \text{ cm}^{-1}$  la cual está asociada con la vibración de estiramiento C-F, puesto que señales de  $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$  se relacionan con la presencia de grupos C-F (Silverstein et al., 2005; Stuart, 2004). La formación de compuestos organofluorados podría ser el motivo de la disminución de la concentración de fluoruros en el agua tratada del

reactor de EO ya que al realizar la degradación del paracetamol se podrían haber formado estos compuestos en los que el flúor se une fuertemente al átomo de carbono lo que significa que ya no se encuentra en solución como ion fluoruro, por lo que ya no es cuantificable utilizando la técnica del electrodo ion selectivo.

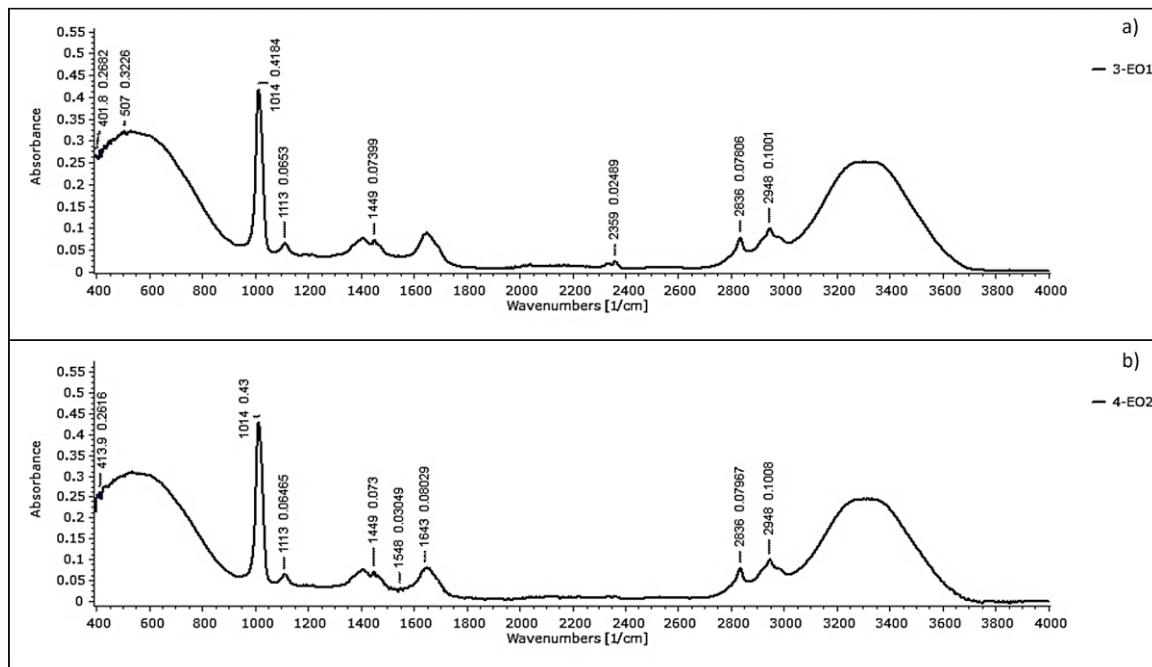


Figura 6-25. Espectro FTIR del agua tratada en el proceso electrooxidadación.

La banda de estiramiento O-H se observa de 3800-3000 cm⁻¹, la cual puede encontrarse en un rango de 4000-2500 cm⁻¹ (Cheng et al., 2013). La ausencia de bandas a números de onda entre 3100-3000 cm⁻¹ en las muestras de los procesos EO y EC (Figura 6-26) sugiere que no existen grupos C-H de compuestos aromáticos (Stuart, 2004), por lo que aparentemente hay ausencia de fluoruros de arilo o compuestos organoarsénicos aromáticos que pudieran haberse formado como resultado de las primeras etapas de degradación de paracetamol antes de la ruptura del anillo bencénico. Esto coincide con los resultados del análisis UPLC del agua tratada en el cual las concentraciones de paracetamol y los subproductos con anillos bencénicos en sus estructuras fueron indetectables o en muy bajas concentraciones. Por otro lado, las bandas que aparecen en el rango 3000-2850 cm⁻¹ indican la presencia del estiramiento C-H de compuestos alifáticos, lo cual

sugiere que después de la ruptura del anillo de benceno la degradación de paracetamol llegó al punto de formación de ácidos carboxílicos, como ha sido señalado por Periyasamy & Muthuchamy (2018).

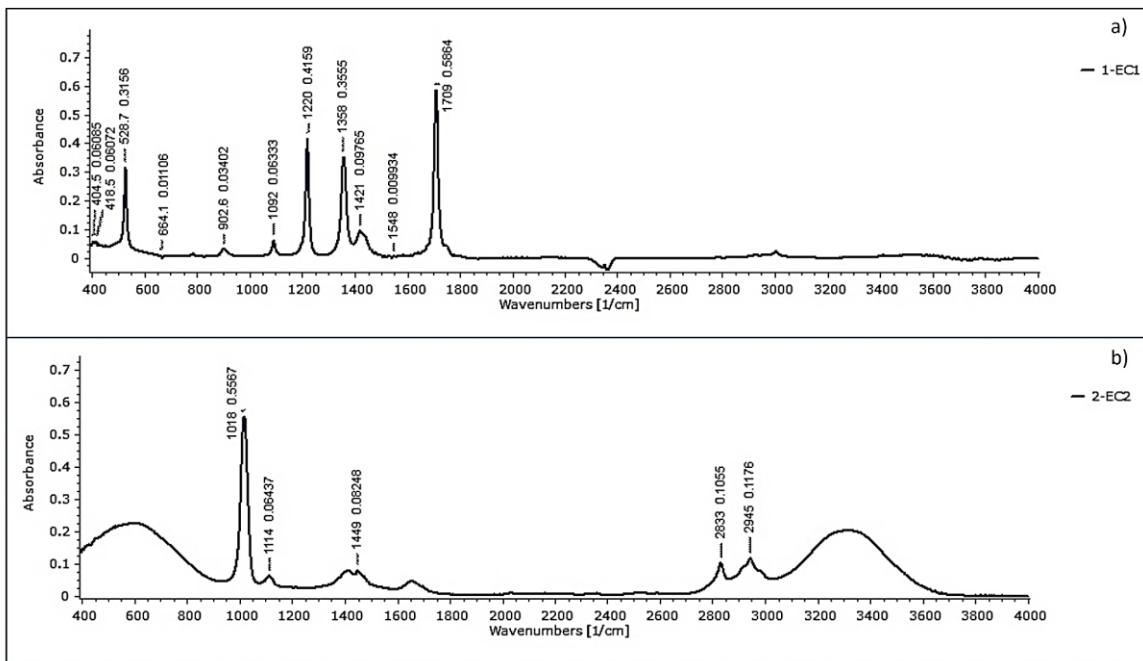


Figura 6-26. Espectro FTIR del agua tratada en el proceso electrocoagulación.

En el caso de compuestos organoarsénicos, los compuestos arsénico-metilados se localizan en el rango espectral de  $1100\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , los cuales son localizables por la vibración característica de los grupos metil  $\rho(\text{CH}_3)$  como es el caso del  $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$  acuoso reportado a la frecuencia  $862\text{ cm}^{-1}$  a pH 9; el ácido dimetil arsénico (DMA) exhibe las características del  $\rho(\text{CH}_3)$  a frecuencias de  $914\text{-}879\text{ cm}^{-1}$  dependiendo del pH, mientras que las bandas asociadas con las vibraciones de estiramiento As-C en el ácido mono metil arsónico ocurren debajo de  $650\text{ cm}^{-1}$  (Cowen et al., 2008). Los resultados del análisis de las muestras de los procesos EO y EC no presentan bandas que pudieran asociarse con  $\rho(\text{CH}_3)$  del DMA; sin embargo, en las muestras del proceso EO hay bandas a  $401$ ,  $507$  y  $413.9\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el proceso EC hay bandas  $404$  y  $418.5\text{ cm}^{-1}$  en una de las muestras, lo que podría estar asociado con enlaces As-C. Sin embargo, es necesario llevar a cabo análisis con otras técnicas para verificar y confirmar la

existencia de enlaces F-C y As-C que pudieran ser indicativos de compuestos orgánicos fluorados y organoarsénicos, además de llevar a cabo una identificación exhaustiva de dichos compuestos.

La posible formación de compuestos órgano arsénicos puede ser la causa de las altas variaciones en la remoción de arsénico del agua en el proceso EC en el tren de tratamiento EO-EC ya que en el proceso EC en el que estaban solo presentes el fluoruro y el arsénico se observaron pocas variaciones y altas eficiencias de remoción.

Debido a la presencia simultánea de fluoruro y arsénico en conjunto con un compuesto orgánico, en este caso el paracetamol, y a las reacciones de oxidación que suceden principalmente en el proceso de electrooxidación es posible que puedan formarse subproductos tóxicos de compuestos organofluorados o compuestos orgánicos de arsénico. Por ello se sugiere evaluar mediante análisis más especializados la presencia de este tipo de compuestos en el agua tratada mediante la identificación de enlaces C-F y C-As por FTIR, entre otras técnicas analíticas como RAMAN, UPLC-MS acoplado a espectrometría de masas (Francesconi & Kuehnelt, 2004).

Aunque existe la posibilidad de la formación de este tipo de compuestos, recientemente varios estudios han demostrado que los procesos electroquímicos electrocoagulación y electrooxidación son aplicables también en la remoción o degradación de per y polifluoralquilos (PFAS) (Sharma et al., 2022) o compuestos perfluorinados (Niu et al., 2016), por lo que el empleo de estos procesos es altamente promisorio para remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua.

## **6. Análisis de factibilidad técnica**

La evaluación de la factibilidad técnica es un proceso iterativo que debe realizarse de manera rigurosa, pues de ello dependerá el éxito o fracaso del desarrollo de un prototipo y se deben tomar en cuenta los siguientes factores:

1. Definición de los requisitos técnicos como especificaciones del prototipo, condiciones de operación, funcionalidad, y normativa.
2. Análisis de viabilidad tecnológica que incluya la escalabilidad del prototipo.
3. Evaluar recursos disponibles, requerimientos de capacitación, analizar la infraestructura disponible, y el presupuesto.
4. Determinar la funcionalidad del prototipo con base en una versión de laboratorio que permita realizar pruebas preliminares.
5. Revisión y retroalimentación continua.

En ese sentido, el prototipo del proceso híbrido EO-EC que fue desarrollado en este proyecto de tesis cuenta con las especificaciones de las funciones que puede cumplir, como son la densidad de corriente, flujo, y tiempo de tratamiento adecuado para reducir la concentración de elementos como el As, F y paracetamol hasta niveles que cumplan con la legislación vigente.

Además, se cuenta con los recursos necesarios para su construcción y la tecnología adecuada para operar el sistema en batch, en continuo, en serie y en paralelo, de manera que se adecue a los requerimientos del tratamiento. En ese sentido, el punto que debe evaluarse en estudios posteriores es la escalabilidad del prototipo de forma que pueda cumplir con demandas futuras o pueda adaptarse a cambios.

Otro de los puntos que se consideró para evaluar la factibilidad técnica de la aplicación o incorporación del prototipo en un sistema de tratamiento convencional fue la disposición de recursos humanos; sin embargo, se encontró que las plantas de tratamiento municipales no cuentan con personal suficiente para llevar a cabo su trabajo actual y no dispondrían de personal para poder operar este tipo de sistemas.

En cuanto al presupuesto que se debe disponer para la construcción e incorporación del prototipo, se encontró que el costo es razonable en relación con los recursos disponibles dado que el funcionamiento del prototipo cumple con las especificaciones de rendimiento. Por lo tanto, es factible la aplicación e incorporación del prototipo al sistema de tratamiento; sin embargo, se requieren más estudios para determinar su escalabilidad.

## VII. Conclusiones y recomendaciones

- El proceso de diseño de reactor mediante CFD dio como resultado un diseño de un sistema de tratamiento modular en el que se disminuyeron las zonas de estancamiento de flujo además de permitir el estudio de los dos procesos (electrooxidación y electrocoagulación) de una manera más puntual para determinar el efecto que cada uno de ellos tiene en la degradación y remoción de los contaminantes objetivos del estudio.
- La curva concentración vs tiempo muestra un comportamiento de flujo tipo pistón no ideal en el diseño de reactor. La integración del área bajo la curva permitió obtener la función de distribución de tiempo de residencia necesaria para determinar el tiempo de residencia medio (5.41 minutos) para un escenario de tiempo teórico de 5 minutos. Este valor permite corroborar que el modelo de CFD establecido es adecuado para simular la hidrodinámica del reactor.
- El diseño de reactor propuesto y el tren de tratamiento construido permitió implementar un proceso de electrocoagulación para la remoción de fluoruro y arsénico en flujo continuo. Se obtuvieron concentraciones finales <1.0 mg/L para fluoruro cuando el tiempo de residencia fue de 15 minutos con eficiencias de remoción de 90.5% y una remoción mayor al 96% para arsénico.
- El sistema de tratamiento EO-EC en flujo continuo, con un tiempo de tratamiento de 15 minutos en cada módulo, permitió la degradación de paracetamol en el módulo EO mientras que en el módulo EC se removieron el fluoruro y el arsénico con eficiencias promedio de 97.56% y 61.04%, respectivamente. Además, en el módulo EC se observó una importante disminución en las concentraciones de los subproductos 4-AP, 4-NP, HQ y

BQ, por lo que el proceso EC es un complemento para remover los subproductos que son resultado de la oxidación del paracetamol llevada a cabo en el proceso EO.

- Los datos experimentales de degradación de paracetamol y remoción de fluoruro y arsénico corroboran que el diseño obtenido a partir de la simulación CFD de la hidrodinámica en diferentes geometrías del reactor dieron como resultado un diseño operativamente funcional. El diseño de reactor obtenido es el resultado del análisis y mejora de cada geometría propuesta evaluada mediante CFD.

## **RECOMENDACIONES**

- 1.- El arsénico y el ion fluoruro pueden presentarse en co-ocurrencia en el agua subterránea y en el agua superficial, por lo que la aplicación potencial del proceso de electrooxidación para degradar contaminantes orgánicos requiere que se investigue más a profundidad cuáles subproductos se generan cuando el fluoruro y el arsénico están presentes en el agua a tratar.
- 2.- Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran que es factible la implementación de ambos procesos en un tren de tratamiento de flujo continuo para el tratamiento de agua que tenga presencia de paracetamol, arsénico y fluoruro. Aunque está fuera del alcance de la presente investigación, se desea alentar al estudio más profundo de los mecanismos envueltos en la degradación y remoción de estos contaminantes, así como las posibles interacciones entre los productos de degradación del paracetamol con el fluoruro y el arsénico, para asegurar que no se formen compuestos más tóxicos cuando se encuentren estos tres contaminantes en el agua y se emplee un proceso de oxidación avanzada.

## VIII. Referencias

- Ahmadvad, S., Asadipour, A., Pournamdar, M., Behnam, B., Rahimi, H. R., & Dolatabadi, M. (2017). Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 538–547.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.026>
- Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicoll, H. B., Martín-Dominguez, I. R., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V. M., Nuñez, D., & Sracek, O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America : Genesis , mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>
- Alarcón-Herrera, M. T., Martin-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment*, 698, 134168.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- Ali, I., Khan, T. A., & Asim, M. (2012). Removal of arsenate from groundwater by electrocoagulation method. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(5), 1668–1676. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0681-3>
- ANSYS, I. (2017a). ANSYS FLUENT Meshing User Guide. In *Knowledge Creation Diffusion Utilization*.
- ANSYS, I. (2017b). Ansys Fluent Theory Guide. In *ANSYS Inc., USA*.
- Arredondo Valdez, H. C., García Jiménez, G., Gutiérrez Granados, S., & Ponce de León, C. (2012). Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO<sub>2</sub> and CuO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemosphere*, 89(10), 1195–1201.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.020>
- Arreola-Mendoza, L., Del Razo, L. M., Barbier, O., Martínez-Saldaña, M. C.,

- Avelar-González, F. J., Jaramillo-Juárez, F., & Reyes-Sánchez, J. L. (2012). Potable Water Pollution with Heavy Metals , Arsenic , and Fluorides and Chronic Kidney Disease in Infant Population of Aguascalientes. In Ú. O. Spring (Ed.), *Water Resources in Mexico: Scarcity, Degradation, Stress, Conflicts, Management, and Policy* (pp. 231–238). © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-05432-7>
- Asfaha, Y. G., Tekile, A. K., & Zewge, F. (2021). Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100261. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100261>
- Audino, F., Conte, L., Schenone, A., Pérez-Moya, M., Graells, M., & Alfano, O. (2017). A kinetic study for the fenton and photo-fenton paracetamol degradation in an annular photoreactor involving assessment of LVRPA. *Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies, August 2013*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3098-4>
- Baran, W., Adamek, E., Jajko, M., & Sobczak, A. (2018). Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere*, 194, 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.165>
- Basu, A., Saha, D., & Saha, R. (2014). A review on sources , toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on Chemical Intermediates*, 40, 447–485. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-1000-4>
- Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., & Snyder, S. A. (2009). Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science and Technology*, 43(3), 597–603. <https://doi.org/10.1021/es801845a>
- Bibi, S., Aqeel, M., Jawairia, K., & Abida, S. (2017). Occurrence and methods to remove arsenic and fluoride contamination in water. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1), 125–149. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0590-2>
- Boleda, M. R., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2013). Validation and uncertainty estimation of a multiresidue method for pharmaceuticals in surface and treated

waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1286, 146–158.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.077>

Boudreau, J., Bejan, D., & Bunce, N. J. (2010). Competition between electrochemical advanced oxidation and electrochemical hypochlorination of acetaminophen at boron-doped diamond and ruthenium dioxide based anodes. *Canadian Journal of Chemistry*, 88(5), 418–425.

<https://doi.org/10.1139/V10-017>

Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Rodríguez, R. M., & Garrido, J. A. (2005a). Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58, 399–406. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.028>

Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Rodríguez, R. M., & Garrido, J. A. (2005b). Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58(4), 399–406. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.028>

Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>

Bunting, S. Y., Lapworth, D. J., Crane, E. J., Grima-Olmedo, J., Koroša, A., Kuczyńska, A., Mali, N., Rosenqvist, L., van Vliet, M. E., Togola, A., & Lopez, B. (2021). Emerging organic compounds in European groundwater. *Environmental Pollution*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115945>

Calderón Mólgora, C. G., Arroyo Martínez, P., Cruz Gutiérrez, F. V., Garrido Hoyos, S. E., Gelover Santiago, S., López Corzo, R., Martín Domínguez, A., Pérez Castrejón, S., Quezada Jiménez, M. L., Rivera Huerta, M. de L., & Segura Beltrán, N. (2010). *Proyecto TC 0815.3. Evaluación Técnico-Económica de Cinco Tecnologías para Remoción de Arsénico*.

Can, B. Z., Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A. E., & Fil, B. A. (2014). Effect of some operational parameters on the arsenic removal by electrocoagulation using iron electrodes. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*,

- 12(95), 1–10. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-95>
- Carlesi Jara, C., Fino, D., Specchia, V., Saracco, G., & Spinelli, P. (2007). Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1–4), 479–487.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.035>
- Chen, G., & Hung, Y. (2007). Electrochemical Wastewater Treatment Processes. In Wang L.K., H. YT., & S. N.K. (Eds.), *Advanced Physicochemical Treatment Technologies. Handbook of Environmental Engineering* (Vol. 5, pp. 57–106). Humana Press. [https://doi.org/10.1007/978-1-59745-173-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-59745-173-4_2)
- Cheng, F., Cao, Q., Guan, Y., Cheng, H., Wang, X., & Miller, J. D. (2013). FTIR analysis of water structure and its influence on the flotation of arcanite ( $K_2SO_4$ ) and epsomite ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). *International Journal of Mineral Processing*, 122, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.007>
- Chinnaiyan, P., Thampi, S. G., Kumar, M., & Mini, K. M. (2018). Pharmaceutical products as emerging contaminant in water: relevance for developing nations and identification of critical compounds for Indian environment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(5). <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6672-9>
- Choi, K. J., Kim, S. G., & Kim, S. H. (2008). Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.059>
- Cotillas, S., Llanos, J., Moraleda, I., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2020). Scaling-up an integrated electrodisinfection-electrocoagulation process for wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 380(July 2019), 122415. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122415>
- Courtier, A., Cadiere, A., & Roig, B. (2019). Human pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 15, 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.11.001>
- Cowen, S., Duggal, M., Hoang, T., & Al-Abadleh, H. A. (2008). Vibrational spectroscopic characterization of some environmentally important organoarsenicals - A guide for understanding the nature of their surface

- complexes. *Canadian Journal of Chemistry*, 86(10), 942–950.  
<https://doi.org/10.1139/V08-102>
- Cruz-Díaz, M. R., Rivero, E. P., Almazán-Ruiz, F. J., Torres-Mendoza, Á., & González, I. (2014). Design of a new FM01-LC reactor in parallel plate configuration using numerical simulation and experimental validation with residence time distribution (RTD). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 145–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.07.010>
- Dhadge, V. L., Medhi, C. R., Changmai, M., & Purkait, M. K. (2018). House hold unit for the treatment of fluoride, iron, arsenic and microorganism contaminated drinking water. *Chemosphere*, 199, 728–736.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.087>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Emamjomeh, M. M., & Sivakumar, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90(5), 1663–1679.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>
- Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., de Luna, M. D. G., Balakrishnan, M., & Ballesteros, F. C. (2019). Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 361(March 2018), 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.093>
- Estrada-Capetillo, B. L., Ortiz-Pérez, M. D., Salgado-Bustamante, M., & Calderón-Aranda, E. (2014). Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis Arsenic and fluoride co-exposure affects the expression of apoptotic and inflammatory genes and proteins in mononuclear cells from children. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 761, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2014.01.006>

- Fekadu, S., Alemayehu, E., Dewil, R., & Van der Bruggen, B. (2019). Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of the Total Environment*, 654, 324–337. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.072>
- Flores, O. J., Nava, J. L., Carreño, G., Elorza, E., & Martínez, F. (2013). Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor. *Chemical Engineering Science*, 97, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.04.029>
- Fogler, H. S. (2016). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (Prentice Hall (ed.); Fifth Edit). Pearson Education, Inc.
- Fram, M. S., & Belitz, K. (2011). Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*, 409(18), 3409–3417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.053>
- Francesconi, K. A., & Kuehnelt, D. (2004). Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000-2003. *Analyst*, 129(5), 373–395. <https://doi.org/10.1039/b401321m>
- Ganiyu, S. O., Martínez-Huitl, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Current Opinion in Electrochemistry*, 27, 100678. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>
- García-Lara, A. M., & Montero-Ocampo, C. (2010). Improvement of Arsenic Electro-Removal from Underground Water by Lowering the Interference of other Ions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 237–244. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0069-x>
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitl, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801(November 2016), 267–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>

- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>
- Garrido, J. A., Brillas, E., Cabot, P. L., Centellas, F., Arias, C., & Rodríguez, R. M. (2007). Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25(1), 19–41.  
<https://doi.org/10.4152/pea.200701019>
- Ghanbari, F., Moradi, M., Mohseni-Bandpei, A., Gohari, F., Mirtaleb Abkenar, T., & Aghayani, E. (2014). Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: A comprehensive parametric study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(6), 1653–1660.  
<https://doi.org/10.1007/s13762-014-0587-y>
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G. G., An, A. K., & Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- Guzmán, A., Nava, J. L., Coreño, O., Rodríguez, I., & Gutiérrez, S. (2016). Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. *Chemosphere*, 144, 2113–2120.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.108>
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Hashim, K. S., Shaw, A., Al Khaddar, R., Ortoneda Pedrola, M., & Phipps, D. (2017). Defluoridation of drinking water using a new flow column-electrocoagulation reactor (FCER) - Experimental, statistical, and economic approach. *Journal of Environmental Management*, 197, 80–88.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.048>
- He, Y., Lin, H., Guo, Z., Zhang, W., Li, H., & Huang, W. (2019). Recent

- developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 212(November 2018), 802–821.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>
- Hu, C. Y., Lo, S. L., & Kuan, W. H. (2003). Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Research*, 37(18), 4513–4523. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00378-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00378-6)
- Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., & Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters : A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, 162, 306–325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>
- Jiménez-Becerril, J., Solache-Ríos, M., & García-Sosa, I. (2012). Fluoride Removal from Aqueous Solutions by Boehmite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(3), 1073–1078. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0925-3>
- Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., López de Alda, M., Pujades, E., & Barceló, D. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of the Total Environment*, 440, 82–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.029>
- Kim, K.-W., Kim, Y.-J., Kim, I.-T., Park, G.-I., & Lee, E.-H. (2006). Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. *Water Research*, 40(7), 1431–1441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.042>
- Kim, K., Baek, K., Ji, S., Cheong, Y., Yim, G., & Jang, A. (2016). Study on electrocoagulation parameters (current density, pH, and electrode distance) for removal of fluoride from groundwater. *Environmental Earth Sciences*, 75(1), 45. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4832-6>
- Kim, S., Kim, K., Ko, K., Kim, Y., & Lee, K. (2012). Chemosphere Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere*, 87(8), 851–856.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.025>

- Klatte, S., Schaefer, H. C., & Hempel, M. (2017). Pharmaceuticals in the environment – A short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 5, 61–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2016.07.001>
- Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., & Oncel, M. S. (2011a). Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes. *Separation and Purification Technology*, 77(3), 283–293.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018>
- Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., & Oncel, M. S. (2011b). Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. *Separation and Purification Technology*, 77(3), 283–293.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6(March), 100219.  
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Kumari, S., & Kumar, R. N. (2020). River water treatment using electrocoagulation for removal of acetaminophen and natural organic matter. *Chemosphere*, 273, 128571. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128571>
- Kumari, S., & Kumar, R. N. (2021). River water treatment using electrocoagulation for removal of acetaminophen and natural organic matter. *Chemosphere*, 273, 128571. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128571>
- Lacasa, E., Ca, P., Rodrigo, M. A., & Fernández, F. J. (2012). *Electro-oxidation of As (III) with dimensionally-stable and conductive-diamond anodes*. 204, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.059>
- Lacasa, E., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., & Fernández, F. J. (2012). Electro-oxidation of As(III) with dimensionally-stable and conductive-diamond anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 22–28.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.059>

Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287–303.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>

Le Moullec, Y., Potier, O., Gentic, C., & Pierre Leclerc, J. (2008). Flow field and residence time distribution simulation of a cross-flow gas-liquid wastewater treatment reactor using CFD. *Chemical Engineering Science*, 63(9), 2436–2449. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.029>

Lee, S. Y., & Gagnon, G. A. (2016). Comparing the growth and structure of flocs from electrocoagulation and chemical coagulation. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.012>

Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., & Barrios-Piña, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, 198, 510–521.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>

Li, W. C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193–201.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>

Liu, Y. J., Hu, C. Y., & Lo, S. L. (2019). Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 366(December 2018), 592–605.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.037>

Liu, Y., Zhang, X., Jiang, W., Wu, M., & Li, Z. (2021). Comprehensive review of floc growth and structure using electrocoagulation: Characterization, measurement, and influencing factors. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129310>

Lobo, V. M. M., Ribeiro, A. C. F., & Verissimo, L. M. P. (1998). Diffusion coefficients in aqueous solutions of potassium chloride at high and low concentrations. *Journal of Molecular Liquids*, 78(1–2), 139–149.

[https://doi.org/10.1016/s0167-7322\(98\)00088-9](https://doi.org/10.1016/s0167-7322(98)00088-9)

López-Guzmán, M., Alarcón-Herrera, M. T., Irigoyen-Campuzano, J. R., Torres-Castañón, L. A., & Reynoso-Cuevas, L. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation. *Science of The Total Environment*, 678, 181–187.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.400>

López-Guzmán, M., Flores-Hidalgo, M. A., & Reynoso-Cuevas, L. (2021). Electrocoagulation Process: An Approach to Continuous Processes, Reactors Design, Pharmaceuticals Removal, and Hybrid Systems—A Review. *Processes*, 9(10), 1831. <https://doi.org/10.3390/pr9101831>

López Zavala, M. Á., & Estrada, E. E. (2016). Degradation of acetaminophen and its transformation products in aqueous solutions by using an electrochemical oxidation cell with stainless steel electrodes. *Water (Switzerland)*, 8(9), 1–12. <https://doi.org/10.3390/w8090383>

Maldonado-Reyes, A., Montero-Ocampo, C., Medina-García, J., Bolado-Rodríguez, S., Álvarez-Benedí, J., Herrera-Vazquez, A., & Castaño, V. M. (2015). Electro Coagulation Removal of As from Water : the Role of Phases Formation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(249). <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2398-2>

Martinez-Delgadillo, S., Mollinedo-Ponce, H., Mendoza-Escamilla, V., Gutiérrez-Torres, C., Jiménez-Bernal, J., & Barrera-Diaz, C. (2012). Performance evaluation of an electrochemical reactor used to reduce Cr(VI) from aqueous media applying CFD simulations. *Journal of Cleaner Production*, 34, 120–124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.036>

Meffe, R., & de Bustamante, I. (2014). Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment*, 481(1), 280–295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.053>

Mehmet, A. O., Nidheesh, P. V., & Zhou, M. (2018). Electrochemical advanced oxidation processes for the abatement of persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 209, 17–19.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.049>

Mohora, E., Rončević, S., Agbaba, J., Tubić, A., Mitić, M., Klašnja, M., & Dalmacija, B. (2014). Removal of arsenic from groundwater rich in natural organic matter (NOM) by continuous electrocoagulation/flocculation (ECF). *Separation and Purification Technology*, 136, 150–156.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.006>

Moussa, D. T., El-naas, M. H., Nasser, M., & Al-marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment : Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>

Moussavi, G., Khosravi, R., & Farzadkia, M. (2011). Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments. *Desalination*, 278(1–3), 288–294.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.039>

Moussavi, G., Majidi, F., & Farzadkia, M. (2011). The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. *Desalination*, 280(1–3), 127–133.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.052>

Nariyan, E., Aghababaei, A., & Sillanpää, M. (2017). Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. *Separation and Purification Technology*, 188, 266–281. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.031>

Nava, J. L., & Ponce de León, C. (2017). Reactor Design for Advanced Oxidation Processes. In M. Zhou & I. Sirés (Eds.), *Electro-Fenton Process. The Handbook of Environmental Chemistry* (p. vol 61). Springer, Singapore.

[https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_54](https://doi.org/10.1007/698_2017_54)

Negarestani, M., Motamedi, M., Kashtiaray, A., Khadir, A., & Sillanpää, M. (2020). Simultaneous removal of acetaminophen and ibuprofen from underground water by an electrocoagulation unit: Operational parameters and kinetics. *Groundwater for Sustainable Development*, 11(August).

<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100474>

- Niu, J., Li, Y., Shang, E., Xu, Z., & Liu, J. (2016). Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water. *Chemosphere*, 146, 526–538.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.115>
- Osorio, V., Larrañaga, A., Aceña, J., Pérez, S., & Barceló, D. (2016). Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. *Science of the Total Environment*, 540, 267–277.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.143>
- Özyonar, F., & Korkmaz, M. U. (2022). Sequential use of the electrocoagulation-electrooxidation processes for domestic wastewater treatment. *Chemosphere*, 290(October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133172>
- Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J., Torres-Palma, R. A., Ostos, C., Ferraro, F., & González, I. (2015). *Electrochimica Acta The abatement of indigo carmine using active chlorine electrogenerated on ternary Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped Ti / RuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> anodes in a fi lter-press FM01-LC reactor.* 174, 735–744.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.037>
- Palma, T. L., Donaldben, M. N., Costa, M. C., & Carlier, J. D. (2018). Putative Role of Flavobacterium, Dokdonella and Methylophilus Strains in Paracetamol Biodegradation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(6).  
<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3858-2>
- Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., & Weir, M. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in la Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1–3), 247–254.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.017>
- Patel, P. S., Bandre, N., Saraf, A., & Ruparelia, J. P. (2013). Electro-catalytic Materials ( Electrode Materials ) in Electrochemical Wastewater Treatment. *Procedia Engineering*, 51, 430–435.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.060>
- Periyasamy, S., & Muthuchamy, M. (2018). Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration

- and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7358–7367. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.036>
- Pulkka, S., Martikainen, M., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2014). Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water - A review. *Separation and Purification Technology*, 132, 252–271. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.021>
- Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F., & Barceló, D. (2008). Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, 42(14), 3601–3610. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.020>
- Radjenovic, J., & Sedlak, D. L. (2015). Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environmental Science and Technology*, 49(19), 11292–11302. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>
- Rahmani, A. R., Samarghandi, M. R., Nematollahi, D., & Zamani, F. (2019). A comprehensive study of electrochemical disinfection of water using direct and indirect oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102785. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.030>
- Reyes-Gómez, V. M., Alarcón-Herrera, M. T., Gutiérrez, M., & Núñez López, D. (2015). Arsenic and Fluoride Variations in Groundwater of an Endorheic Basin Undergoing Land-Use Changes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 292–304. <https://doi.org/10.1007/s00244-014-0082-y>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rosales, M., Coreño, O., & Nava, J. L. (2018). Removal of hydrated silica, fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a continuous reactor with a twelve-cell stack. *Chemosphere*, 211, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.113>
- Salgado-Bustamante, M., Ortiz-Pérez, M. D., Calderón-Aranda, E., Estrada-

- Capetillo, L., Niño-Moreno, P., González-Amaro, R., & Portales-Pérez, D. (2010). Pattern of expression of apoptosis and inflammatory genes in humans exposed to arsenic and/or fluoride. *Science of the Total Environment*, 408(4), 760–767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.016>
- Sandoval, M. A., Fuentes, R., Nava, J. L., Coreño, O., Li, Y., & Hernández, J. H. (2018). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack. *Separation and Purification Technology*, October 2017, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.018>
- Sandoval, M. A., Fuentes, R., Nava, J. L., Coreño, O., Li, Y., & Hernández, J. H. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from groundwater by electrocoagulation using a filter-press flow reactor with a three-cell stack. *Separation and Purification Technology*, 208(February 2018), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.018>
- Sandoval, M. A., Fuentes, R., Walsh, F. C., Nava, J. L., & de León, C. P. (2016). Computational fluid dynamics simulations of single-phase flow in a filter-press flow reactor having a stack of three cells. *Electrochimica Acta*, 216, 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.045>
- Sharma, S., Shetti, N. P., Basu, S., Nadagouda, M. N., & Aminabhavi, T. M. (2022). Remediation of per- and polyfluoroalkyls (PFAS) via electrochemical methods. *Chemical Engineering Journal*, 430(P2), 132895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132895>
- Shestakova, M., & Sillanpa, M. (2017). *Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater*. 223–238. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9426-1>
- Silva, J. F. A., Graça, N. S., Ribeiro, A. M., & Rodrigues, A. E. (2018). Electrocoagulation process for the removal of co-existent fluoride, arsenic and iron from contaminated drinking water. *Separation and Purification Technology*, 197(September 2017), 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.055>
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric*

- Identification of Organic Compounds* (7th ed.). Jhon Wiley & Sons, Inc.
- Sirés, I., & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, 40(1), 212–229. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>
- Song, P., Song, Q., Yang, Z., Zeng, G., Xu, H., Li, X., & Xiong, W. (2018). Numerical simulation and exploration of electrocoagulation process for arsenic and antimony removal: Electric field, flow field, and mass transfer studies. *Journal of Environmental Management*, 228(July), 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.001>
- Song, P., Yang, Z., Xu, H., Huang, J., Yang, X., & Wang, L. (2014). Investigation of Influencing Factors and Mechanism of Antimony and Arsenic Removal by Electrocoagulation Using Fe–Al Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(33), 12911–12919. <https://doi.org/10.1021/ie501727a>
- Sopaj, F., Rodrigo, M. A., Oturan, N., Podvorica, F. I., Pinson, J., & Oturan, M. A. (2015). Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 262, 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.100>
- Stuart, B. H. (2004). Organic Molecules. In *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (pp. 71–93). <https://doi.org/10.1002/0470011149.ch4>
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>
- Tezcan Un, U., Koparal, A. S., & Bakir Ogutveren, U. (2013). Fluoride removal from water and wastewater with a bach cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 223, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.126>
- Thakur, L. S., Goyal, H., & Mondal, P. (2019). Simultaneous removal of arsenic and fluoride from synthetic solution through continuous electrocoagulation: Operating cost and sludge utilization. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering*, 7(1), 102829. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102829>
- Thakur, L. S., & Mondal, P. (2017). Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process : Parametric and cost evaluation. *Journal of Environmental Management*, 190, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.053>
- Vázquez, L., Alvarez-Gallegos, A., Sierra, F. Z., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2010). Simulation of velocity profiles in a laboratory electrolyser using computational fluid dynamics. *Electrochimica Acta*, 55(10), 3437–3445. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.066>
- Vithanage, M., & Bhattacharya, P. (2015). Fluoride in the environment : sources , distribution and defluoridation. *Environmental Chemistry Letters*, 13, 131–147. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0496-4>
- Vulliet, E., & Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159(10), 2929–2934. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.033>
- Waterston, K., Wang, J. W., Bejan, D., & Bunce, N. J. (2006). Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(2), 227–232. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9049-z>
- Xu, R., Si, Y., Li, F., & Zhang, B. (2015). Enzymatic removal of paracetamol from aqueous phase: horseradish peroxidase immobilized on nanofibrous membranes. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3838–3846. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3658-1>
- Yamal-Turbay, E., Ortega, E., Conte, L. O., Graells, M., Mansilla, H. D., Alfano, O. M., & Pérez-Moya, M. (2014). Photonic efficiency of the photodegradation of paracetamol in water by the photo-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(2), 938–945. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2990-9>
- Yoosefian, M., Ahmadzadeh, S., Aghasi, M., & Dolatabadi, M. (2017). Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of*

- Molecular Liquids*, 225, 544–553. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.093>
- Zaied, B. K., Rashid, M., Nasrullah, M., Zularisam, A. W., Pant, D., & Singh, L. (2020). A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of the Total Environment*, 726, 138095.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>
- Zamora Pina, M. arí. (2016). *Simulación numérica de la inyección de gas en columnas de flujo oscilatorio* [Universidad Politécnica de Cartagena].  
<http://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/5381/pfc6353.pdf?sequence=1>
- Zheng, T., Wang, J., Wang, Q., Meng, H., Wang, L., & Wang, J. (2015). Research trends in electrochemical technology for water and wastewater treatment. *Applied Water Science*, 7(1), 13–30. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0280-4>
- Żur, J., Piński, A., Marchlewicz, A., Hupert-Kocurek, K., Wojcieszyska, D., & Guzik, U. (2018). Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen— toxicity, biodegradation, and genetic background of their utilization by bacteria. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(22), 21498–21524.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2517-x>

## IX. Anexos

### SECCIÓN 1 – DISEÑO EXPERIMENTAL

**Tabla 1.** Corridas experimentales del diseño fraccionado 27-2 de prueba por lotes del proceso EO.

Patrón	Conc Ini PCT	Conc Fluor	Conc As	D.C.	Tiempo	pH	Electrolito soporte
-+---++	0.5	5	100	2	5	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-+----	0.5	10	50	2	5	3	NaCl
-++-++	0.5	10	100	2	5	5	NaCl
+----+-	1.5	5	50	4.5	15	3	NaCl
000000+	1	7.5	75	3.25	10	4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
++++-++	1.5	10	50	2	5	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
++++-+-	1.5	10	50	2	15	5	NaCl
-++++-+	0.5	10	100	2	15	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
++++-++	1.5	10	50	4.5	5	5	NaCl
-+++++	0.5	10	50	2	15	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----	1.5	5	50	2	5	3	NaCl
----+--	0.5	5	50	4.5	5	5	NaCl
-++++-	0.5	10	50	4.5	15	3	NaCl
++++--	1.5	10	100	4.5	5	3	NaCl
++++-+	1.5	10	50	4.5	15	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
----+--	0.5	5	100	2	15	3	NaCl
----+--	0.5	5	50	4.5	15	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----+	1.5	5	100	2	15	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----+	1.5	10	100	2	5	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----+	0.5	5	50	2	5	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
000000-	1	7.5	75	3.25	10	4	NaCl
-+++++	0.5	10	100	4.5	5	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-+++++	0.5	10	50	4.5	5	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
++++-+	1.5	5	100	4.5	5	3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----	0.5	5	100	4.5	5	3	NaCl
-----	1.5	10	100	2	15	3	NaCl
-++++-	0.5	10	100	4.5	15	5	NaCl
-----	1.5	5	50	4.5	5	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----	0.5	5	50	2	15	5	NaCl
-----	1.5	5	100	4.5	15	5	NaCl
++++++	1.5	10	100	4.5	15	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----	1.5	5	100	2	5	5	NaCl
-----	0.5	5	100	4.5	15	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
-----	1.5	5	50	2	15	5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

## SECCIÓN 2 – MODELACIÓN CFD

### ESTUDIO DE INDEPENDENCIA DE MALLA

Se generó el mallado establecido por default por el módulo meshing del software Ansys® 2020 R1 para tener un valor de referencia. Posterior a ello, se llevó acabo un mallado por el método multizone con elementos de tipo hexaédrico, aplicando la función Body Sizing para controlar el tamaño del elemento. Se estableció como tamaño inicial del elemento 0.0025 m para el Diseño 2.0, 0.005 m para el Diseño 2.1 y el Diseño de Sección con Redondeos. Se aplicó la función Inflation para capturar efectos cercanos a las paredes con tres, dos y una capa.

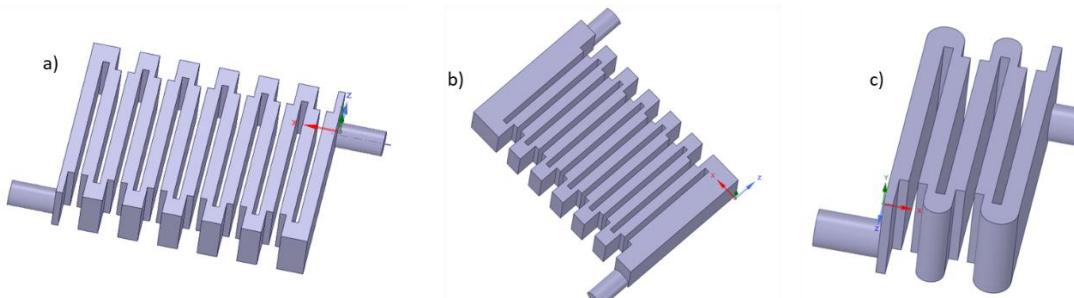


Figura 1. Diseños para evaluar en el estudio de independencia de malla. a) Diseño 2.0, b) Diseño 2.1, c) Diseño de Sección con Redondeos.

Se estableció un refinamiento constante a partir del tamaño de elemento establecido anteriormente como inicial, el cual cumple con el criterio de calidad de malla skewness max < 0.95. Dicho refinamiento corresponde al 10% con respecto a la malla inmediata anterior, para tener una relación de  $r = 1.1$ , mientras que se estableció un factor de seguridad  $F_s = 3$ . El orden de convergencia  $p$  fue calculado para cada conjunto de soluciones de tres mallados. El parámetro seleccionado para el estudio de independencia de malla fue la velocidad máxima (m/s) en la salida. Posterior al cálculo de los índices de convergencia, se verificó el rango asintótico de convergencia mediante la Ecuación 48 (Sección 4.1.1.1). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de evaluación del índice de convergencia de malla.

Diseño 2.0								
	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
INFLATION 1	1	90836	0.00691095	3	-19.52967845	-0.00211563	-0.00751519	1.013608978
	2	119748	0.0069256	2		-0.01342626	-0.04769307	
	3	163503	0.00701985	1				
	2	119748	0.0069256	3	2.649736499	-0.01342626	0.14019772	1.010429785
	3	163503	0.00701985	2		-0.01032213	0.1077842	
	4	192665	0.00709306	1				
INFLATION 2	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
	1	126300	0.0069731	3	-6.369069176	-0.00511779	0.0534402	1.00939107
	2	163880	0.00700897	2		-0.0093037	0.09714971	
	3	218581	0.00707479	1				
	2	163880	0.00700897	3	24.41373489	-0.0093037	0.09714971	1.000908041
	3	218581	0.00707479	2		-0.00090722	0.00947321	
INFLATION 3	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
	1	161708	0.00699552	3	10.00070129	-0.01182792	0.12350779	1.004559871
	2	208140	0.00707926	2		-0.00453917	0.04739829	
	3	273319	0.00711154	1				
	2	208140	0.00707926	3	-3.168613095	-0.00453917	0.04739829	1.006139516
	3	273319	0.00711154	2		-0.00610205	0.06371796	
INFLATION 4	4	320519	0.0071552	1				

Diseño 2.1								
	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
INFLATION 1	1	16520	0.0074837	3	20.203202	0.0025296	0.00129522	0.999631203
	2	23058	0.00746482	2		0.00036893	0.0001889	
	3	27368	0.00746207	1				
	2	23058	0.00746482	3	-10.004593	0.00036893	-0.00180077	0.999042665
	3	27368	0.00746207	2		0.00095825	-0.00467725	
	4	32938	0.00745492	1				
INFLATION 2	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
	1	23046	0.00761836	3	IND	0.0027262	IND	IND
	2	33834	0.00759765	2		-0.00018072	IND	

	3	39024	0.00759902	1				
	2	33834	0.00759765	3	IND	-0.00018072	IND	IND
	3	39024	0.00759902	2		0.00471296	IND	
	4	46848	0.00756338	1				
INFLATION 3	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
	1	30152	0.00769799	3	IND	0.00376043	IND	IND
	2	42294	0.00766915	2		-0.00161808	IND	
	3	52331	0.00768158	1				
	2	42294	0.00766915	3	IND	-0.00161808	IND	IND
	3	52331	0.00768158	2		0.00340003	IND	
	4	60310	0.00765555	1				

Diseño Sección Redondeos								
	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
INFLATION 1	1	7030	0.0074162	3	-2.030419907	-0.01852688	-0.3158954	1.022482621
	2	9021	0.00755619	2		-0.02198827	-0.37491421	
	3	11330	0.00772608	1				
	2	9021	0.00755619	3	IND	-0.02198827	IND	IND
	3	11330	0.00772608	2		0.00078981	IND	
	4	13914	0.00771998	1				
INFLATION 2	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
	1	9994	0.00808345	3	IND	0.02215437	IND	IND
	2	13234	0.00790825	2		-0.01063662	IND	
	3	16276	0.00799327	1				
	2	13234	0.00790825	3	-10.00578316	-0.01063662	-0.05191388	1.027603863
	3	16276	0.00799327	2		-0.02686236	-0.13110642	
	4	21060	0.00821392	1				
INFLATION 3	Malla	Elementos	Vel-Max-Out (m/s)	f	Orden de convergencia	$\epsilon$ (2,3) (1,2)	GCI (2,3) (1,2)	Rango asintótico de convergencia
	1	13959	0.00786144	3	IND	-0.00872788	IND	IND
	2	17849	0.00793066	2		0.00979847	IND	
	3	21932	0.0078537	1				
	2	17849	0.00793066	3	IND	0.00979847	IND	IND
	3	21932	0.0078537	2		-0.04471339	IND	
	4	27938	0.00822131	1				

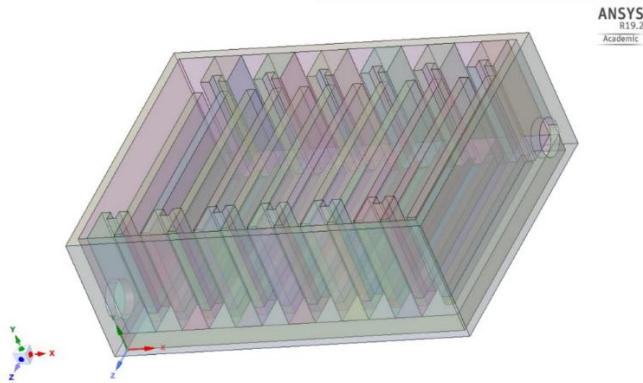
## DISEÑOS Y RESULTADOS HIDRODINÁMICA

Se diseñaron 4 piezas: la base del reactor con ranuras para la inserción de los electrodos; un retenedor para mantener los electrodos en su sitio; un electrodo de placa plana, el cual actuaría también como deflector de flujo; una estructura de pared. Posteriormente se realizó un ensamblaje de las piezas para conformar el diseño CAD que se pudiera integrar al programa ANSYS para la simulación (Figura 2).



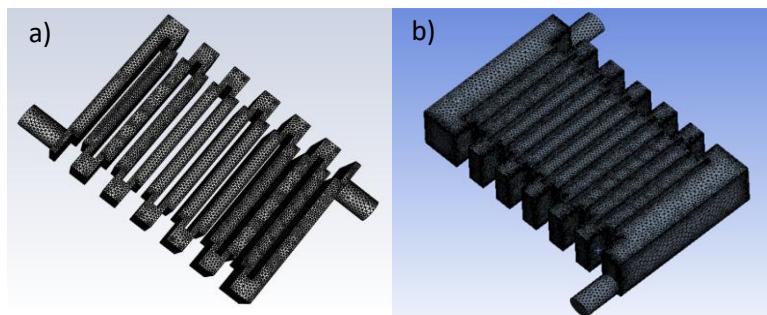
**Figura 2.** Componentes CAD del primer diseño de reactor. a) Base; b) Retenedores; c) Electrodos; d) Paredes; e) Ensamble de reactor.

La geometría del reactor (Figura 3) se cargó en el sistema de ANSYS en el módulo Fluid Flow de Fluent, a través del programa de diseño SpaceClaim, incluido en el software.

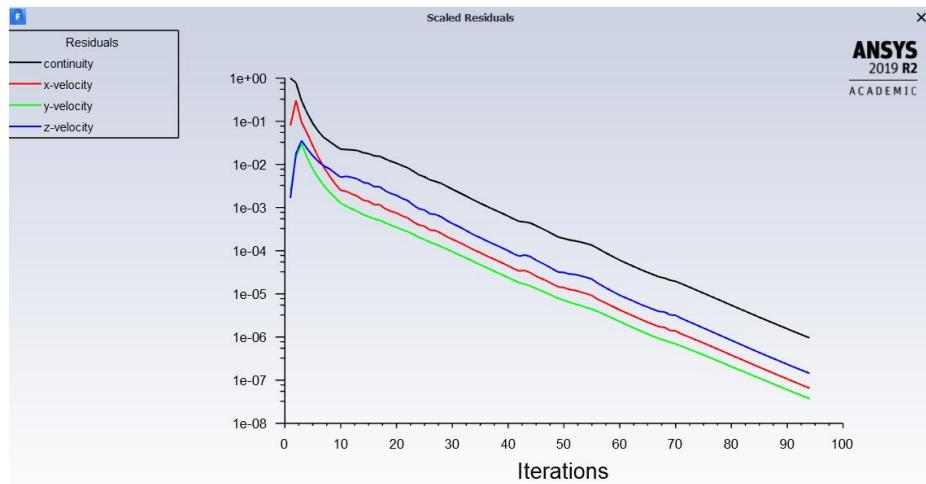


**Figura 3.** Geometría para modelación cargada en el software de simulación ANSYS.

En primera instancia se simularon escenarios con tiempos de residencia 15, 30, 40 y 50 minutos en los dos diseños del reactor que se muestran en la Figura 4, de los cuales uno tiene la entrada con dirección normal al flujo en los canales de reacción (Figura 4a), mientras que el otro tiene la entrada en paralelo (no normal) con la dirección del flujo en los canales (Figura 4b). La Figura 5 muestra la gráfica de residuales obtenida para el escenario de tiempo de residencia de 15 minutos en el reactor con entrada normal, en el que se observa gráficamente la convergencia de solución de las ecuaciones de conservación de masa y conservación de momento, cuando la diferencia entre los residuos fue menor a  $1e^{-6}$ . Dicho criterio de convergencia se aplicó para los demás tiempos de residencia.

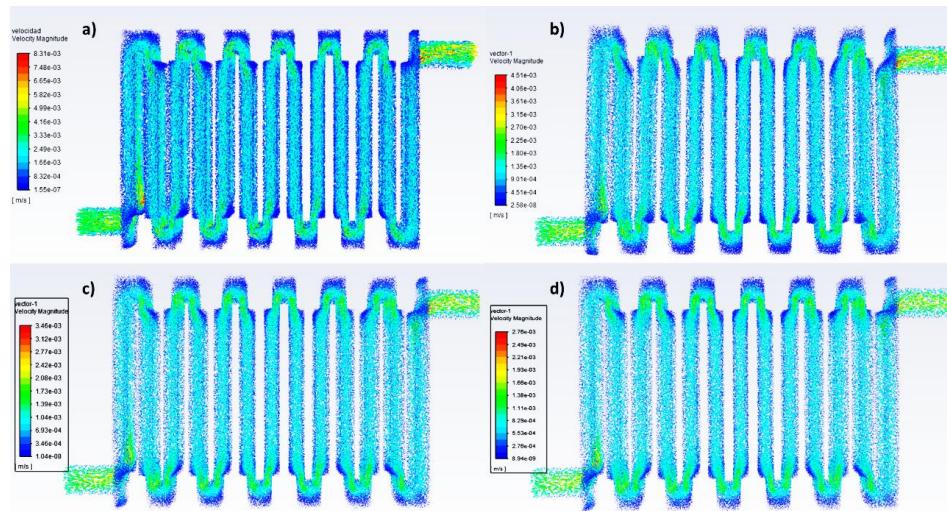


**Figura 4.** Dominios de diseños iniciales de reactor. a) Entrada normal; b) entrada paralela.



**Figura 5.** Convergencia de ecuaciones de momento y continuidad en escenario simulado de 15 minutos.

La Figura 6 muestran los vectores de velocidad en el dominio del flujo para los cuatro escenarios propuestos. Se observa que las zonas donde se presenta la menor velocidad (color azul) son las zonas más cercanas a las paredes en las entradas a los canales, justo donde ocurren los cambios de dirección del flujo.



**Figura 6.** vectores de velocidad en escenarios: a) 15 minutos; b) 30 minutos; c) 40 minutos; d) 50 minutos.

### SECCIÓN 3 – CÓDIGOS DE PROGRAMACIÓN Y RESULTADOS DE POLMATH

CASO ORIGINAL	CASO 1
ÁREA BAJO LA CURVA	ÁREA BAJO LA CURVA
$d(\text{Area}) / d(t) = C$ $\text{Area}(0) = 0$ $t(0) = 0$ $t(f) = 15$ $C = \text{If}(t <= 3.53 \text{ and } t >= 0) \text{ then } C1 \text{ else if}(t > 3.53 \text{ and } t <= 15) \text{ then } C2 \text{ else } 0$  $C1 = 6.09E-17 - 0.0459087*t + 0.0385251*t^2$ $C2 = -0.3133917 + 0.8434385*t - 0.3439005*t^2 + 0.0604738*t^3 - 0.0054041*t^4 + 0.0002415*t^5 - 4.288E-06*t^6$	$d(\text{Area}) / d(t) = C$ $\text{Area}(0) = 0$ $t(0) = 0$ $t(f) = 14.3$ $C = \text{If}(t <= 3.31 \text{ and } t >= 0) \text{ then } C1 \text{ else if}(t > 3.31 \text{ and } t <= 14.3) \text{ then } C2 \text{ else } 0$  $C1 = 7.179E-14 + 0.439882*t - 0.7718732*t^2 + 0.3879273*t^3 - 0.0559361*t^4$ $C2 = -0.2335506 + 0.8889558*t - 0.3927801*t^2 + 0.0733539*t^3 - 0.0069159*t^4 + 0.000325*t^5 - 6.06E-06*t^6$
TIEMPO DE RESIDENCIA MEDIO	TIEMPO DE RESIDENCIA MEDIO
$d(tm)/d(t) = t*E$ $d(F)/d(t) = E$ $E = C/\text{Area}$ $\text{Area} = 1.074522$ $t(0) = 0$ $t(f) = 15$ $tm(0) = 0$ $F(0) = 0$ $C = \text{If}(t <= 3.53 \text{ and } t >= 0) \text{ then } C1 \text{ else if}(t > 3.53 \text{ and } t <= 15) \text{ then } C2 \text{ else } 0$  $C1 = 6.09E-17 - 0.0459087*t + 0.0385251*t^2$ $C2 = -0.3133917 + 0.8434385*t - 0.3439005*t^2 + 0.0604738*t^3 - 0.0054041*t^4 + 0.0002415*t^5 - 4.288E-06*t^6$	$d(tm)/d(t) = t*E$ $d(F)/d(t) = E$ $E = C/\text{Area}$ $\text{Area} = 0.9650387$ $t(0) = 0$ $t(f) = 14.3$ $tm(0) = 0$ $F(0) = 0$ $C = \text{If}(t <= 3.31 \text{ and } t >= 0) \text{ then } C1 \text{ else if}(t > 3.31 \text{ and } t <= 14.3) \text{ then } C2 \text{ else } 0$  $C1 = 7.179E-14 + 0.439882*t - 0.7718732*t^2 + 0.3879273*t^3 - 0.0559361*t^4$ $C2 = -0.2335506 + 0.8889558*t - 0.3927801*t^2 + 0.0733539*t^3 - 0.0069159*t^4 + 0.000325*t^5 - 6.06E-06*t^6$
VARIANZA	VARIANZA
$d(\Sigma^2)/d(t) = (t-tmf)^2 * E$ $E = C/\text{Area}$ $\text{Area} = 1.145321$ $\Sigma^2(0) = 0$ $t(0) = 0$ $t(f) = 15$ $tmf = 4.53$	$d(\Sigma^2)/d(t) = (t-tmf)^2 * E$ $E = C/\text{Area}$ $\text{Area} = 0.9650387$ $\Sigma^2(0) = 0$ $t(0) = 0$ $t(f) = 14.3$ $tmf = 4.25$

<p>C=If(t&lt;=3.53 and t&gt;=0 ) then C1 else if(t&gt;3.53 and t&lt;=15) then C2 else 0</p> <p>C1 = 6.09E-17 - 0.0459087*t + 0.0385251*t^2  C2 = -0.3133917+ 0.8434385 *t -0.3439005*t^2 + 0.0604738 *t^3 - 0.0054041*t^4 + 0.0002415*t^5 - 4.288E-06 *t^6</p>	<p>C=If(t&lt;=3.31 and t&gt;=0 ) then C1 else if(t&gt;3.31 and t&lt;=14.3) then C2 else 0</p> <p>C1= 7.179E-14 + 0.439882*t - 0.7718732*t^2 + 0.3879273*t^3 - 0.0559361*t^4  C2= -0.2335506 + 0.8889558*t - 0.3927801*t^2 + 0.0733539*t^3 - 0.0069159*t^4 + 0.000325 *t^5 - 6.06E-06*t^6</p>
<p><b>PORCIÓN DE FLUIDO QUE PERMANECÉ ENTRE 0 Y 5 MINUTOS</b></p>	<p><b>PORCIÓN DE FLUIDO QUE PERMANECÉ ENTRE 0 Y 5 MINUTOS</b></p>
<p>d(tm)/d(t) = t*E  d(F)/d(t) = E  E=C/Area  Area = 1.074522  t(0) = 0  t(f) = 5  tm(0) = 0  F(0) = 0  C = If(t&lt;=3.53 and t&gt;=0) then C1 else if(t&gt;3.53 and t&lt;=15) then C2 else 0</p> <p>C1 = 6.09E-17 - 0.0459087*t + 0.0385251*t^2  C2 = -0.3133917+ 0.8434385 *t -0.3439005*t^2 + 0.0604738 *t^3 - 0.0054041*t^4 + 0.0002415*t^5 - 4.288E-06 *t^6</p>	<p>d(tm)/d(t) = t*E  d(F)/d(t) = E  E=C/Area  Area = 0.9650387  t(0) = 0  t(f) = 5  tm(0) = 0  F(0) = 0  C = If(t&lt;=3.31 and t&gt;=0) then C1 else if(t&gt;3.31 and t&lt;=14.3) then C2 else 0</p> <p>C1= 7.179E-14 + 0.439882*t - 0.7718732*t^2 + 0.3879273*t^3 - 0.0559361*t^4  C2= -0.2335506 + 0.8889558*t - 0.3927801*t^2 + 0.0733539*t^3 - 0.0069159*t^4 + 0.000325 *t^5 - 6.06E-06*t^6</p>

RESULTADOS	
ÁREA BAJO LA CURVA	ÁREA BAJO LA CURVA

**POLYMAT Report**  
Ordinary Differential Equations

**Calculated values of DEQ variables**

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	Area	0	-0.0105911	1.074522	1.074522
2	C	6.09E-17	-0.0132757	0.3094935	0.0231483
3	C1	6.09E-17	-0.0132757	7.979517	7.979517
4	C2	-0.3133917	-0.3133917	0.4070279	0.0231483
5	t	0	0	15.	15.

**POLYMAT Report**  
Ordinary Differential Equations

**Calculated values of DEQ variables**

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	Area	0	0	0.9777884	0.9650387
2	C	7.179E-14	-0.0502832	0.353277	-0.0138537
3	C1	7.179E-14	-1356.203	0.353277	-1356.203
4	C2	-0.2335506	-0.2335506	0.4593363	-0.0138537
5	t	0	0	14.3	14.3

**TIEMPO DE RESIDENCIA MEDIO**

**POLYMAT Report**  
Ordinary Differential Equations

**Calculated values of DEQ variables**

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	Area	1.074522	1.074522	1.074522	1.074522
2	C	6.09E-17	-0.0132758	0.3097548	0.0231483
3	C1	6.09E-17	-0.0132758	7.979517	7.979517
4	C2	-0.3133917	-0.3133917	0.4070279	0.0231483
5	E	5.668E-17	-0.012355	0.2882721	0.0215429
6	F	0	-0.0098566	1.000004	1.000004
7	t	0	0	15.	15.
8	tm	0	-0.0057025	5.417172	5.417172

**TIEMPO DE RESIDENCIA MEDIO**

**POLYMAT Report**  
Ordinary Differential Equations

**Calculated values of DEQ variables**

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	Area	0.9650387	0.9650387	0.9650387	0.9650387
2	C	7.179E-14	-0.0509121	0.3532694	-0.0138537
3	C1	7.179E-14	-1356.203	0.3532694	-1356.203
4	C2	-0.2335506	-0.2335506	0.4594266	-0.0138537
5	E	7.439E-14	-0.0527566	0.3660676	-0.0143556
6	F	0	0	1.01322	1.000007
7	t	0	0	14.3	14.3
8	tm	0	-0.0293098	4.431699	4.257661

**VARIANZA**

**VARIANZA**

<b>POLYMATH Report</b> Ordinary Differential Equations	<b>POLYMATH Report</b> Ordinary Differential Equations																																																																																										
<b>Calculated values of DEQ variables</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Variable</th><th>Initial value</th><th>Minimal value</th><th>Maximal value</th><th>Final value</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1 Area</td><td>1.145321</td><td>1.145321</td><td>1.145321</td><td>1.145321</td></tr> <tr><td>2 C</td><td>6.09E-17</td><td>-0.0135725</td><td>0.3175186</td><td>0.0231483</td></tr> <tr><td>3 C1</td><td>6.09E-17</td><td>-0.0135725</td><td>7.979517</td><td>7.979517</td></tr> <tr><td>4 C2</td><td>-0.3133917</td><td>-0.3133917</td><td>0.4070209</td><td>0.0231483</td></tr> <tr><td>5 E</td><td>5.317E-17</td><td>-0.0118504</td><td>0.2772311</td><td>0.0202112</td></tr> <tr><td>6 Sigma2</td><td>0</td><td>-0.1467955</td><td>8.463689</td><td>8.463689</td></tr> <tr><td>7 t</td><td>0</td><td>0</td><td>15.</td><td>15.</td></tr> <tr><td>8 tmf</td><td>4.53</td><td>4.53</td><td>4.53</td><td>4.53</td></tr> </tbody> </table>	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value	1 Area	1.145321	1.145321	1.145321	1.145321	2 C	6.09E-17	-0.0135725	0.3175186	0.0231483	3 C1	6.09E-17	-0.0135725	7.979517	7.979517	4 C2	-0.3133917	-0.3133917	0.4070209	0.0231483	5 E	5.317E-17	-0.0118504	0.2772311	0.0202112	6 Sigma2	0	-0.1467955	8.463689	8.463689	7 t	0	0	15.	15.	8 tmf	4.53	4.53	4.53	4.53	<b>Calculated values of DEQ variables</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Variable</th><th>Initial value</th><th>Minimal value</th><th>Maximal value</th><th>Final value</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1 Area</td><td>0.9650387</td><td>0.9650387</td><td>0.9650387</td><td>0.9650387</td></tr> <tr><td>2 C</td><td>7.179E-14</td><td>-0.0494748</td><td>0.3532153</td><td>-0.0138537</td></tr> <tr><td>3 C1</td><td>7.179E-14</td><td>-1356.203</td><td>0.3532153</td><td>-1356.203</td></tr> <tr><td>4 C2</td><td>-0.2335506</td><td>-0.2335506</td><td>0.4594302</td><td>-0.0138537</td></tr> <tr><td>5 E</td><td>7.439E-14</td><td>-0.0512672</td><td>0.3660115</td><td>-0.0143556</td></tr> <tr><td>6 Sigma2</td><td>0</td><td>0</td><td>3.357659</td><td>2.297553</td></tr> <tr><td>7 t</td><td>0</td><td>0</td><td>14.3</td><td>14.3</td></tr> <tr><td>8 tmf</td><td>4.25</td><td>4.25</td><td>4.25</td><td>4.25</td></tr> </tbody> </table>	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value	1 Area	0.9650387	0.9650387	0.9650387	0.9650387	2 C	7.179E-14	-0.0494748	0.3532153	-0.0138537	3 C1	7.179E-14	-1356.203	0.3532153	-1356.203	4 C2	-0.2335506	-0.2335506	0.4594302	-0.0138537	5 E	7.439E-14	-0.0512672	0.3660115	-0.0143556	6 Sigma2	0	0	3.357659	2.297553	7 t	0	0	14.3	14.3	8 tmf	4.25	4.25	4.25	4.25
Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value																																																																																							
1 Area	1.145321	1.145321	1.145321	1.145321																																																																																							
2 C	6.09E-17	-0.0135725	0.3175186	0.0231483																																																																																							
3 C1	6.09E-17	-0.0135725	7.979517	7.979517																																																																																							
4 C2	-0.3133917	-0.3133917	0.4070209	0.0231483																																																																																							
5 E	5.317E-17	-0.0118504	0.2772311	0.0202112																																																																																							
6 Sigma2	0	-0.1467955	8.463689	8.463689																																																																																							
7 t	0	0	15.	15.																																																																																							
8 tmf	4.53	4.53	4.53	4.53																																																																																							
Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value																																																																																							
1 Area	0.9650387	0.9650387	0.9650387	0.9650387																																																																																							
2 C	7.179E-14	-0.0494748	0.3532153	-0.0138537																																																																																							
3 C1	7.179E-14	-1356.203	0.3532153	-1356.203																																																																																							
4 C2	-0.2335506	-0.2335506	0.4594302	-0.0138537																																																																																							
5 E	7.439E-14	-0.0512672	0.3660115	-0.0143556																																																																																							
6 Sigma2	0	0	3.357659	2.297553																																																																																							
7 t	0	0	14.3	14.3																																																																																							
8 tmf	4.25	4.25	4.25	4.25																																																																																							
<b>PORCIÓN DE FLUIDO QUE PERMANECE ENTRE 0 Y 5 MINUTOS</b>	<b>PORCIÓN DE FLUIDO QUE PERMANECE ENTRE 0 Y 5 MINUTOS</b>																																																																																										
<b>POLYMATH Report</b> Ordinary Differential Equations	<b>POLYMATH Report</b> Ordinary Differential Equations																																																																																										
<b>Calculated values of DEQ variables</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Variable</th><th>Initial value</th><th>Minimal value</th><th>Maximal value</th><th>Final value</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1 Area</td><td>1.074522</td><td>1.074522</td><td>1.074522</td><td>1.074522</td></tr> <tr><td>2 C</td><td>6.09E-17</td><td>-0.0136761</td><td>0.3183278</td><td>0.1756383</td></tr> <tr><td>3 C1</td><td>6.09E-17</td><td>-0.0136761</td><td>0.733584</td><td>0.733584</td></tr> <tr><td>4 C2</td><td>-0.3133917</td><td>-0.3133917</td><td>0.4069869</td><td>0.1756383</td></tr> <tr><td>5 E</td><td>5.668E-17</td><td>-0.0127276</td><td>0.2962506</td><td>0.1634571</td></tr> <tr><td>6 F</td><td>0</td><td>-0.0101102</td><td>0.5984688</td><td>0.5984688</td></tr> <tr><td>7 t</td><td>0</td><td>0</td><td>5.</td><td>5.</td></tr> <tr><td>8 tm</td><td>0</td><td>-0.006023</td><td>2.185927</td><td>2.185927</td></tr> </tbody> </table>	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value	1 Area	1.074522	1.074522	1.074522	1.074522	2 C	6.09E-17	-0.0136761	0.3183278	0.1756383	3 C1	6.09E-17	-0.0136761	0.733584	0.733584	4 C2	-0.3133917	-0.3133917	0.4069869	0.1756383	5 E	5.668E-17	-0.0127276	0.2962506	0.1634571	6 F	0	-0.0101102	0.5984688	0.5984688	7 t	0	0	5.	5.	8 tm	0	-0.006023	2.185927	2.185927	<b>Calculated values of DEQ variables</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Variable</th><th>Initial value</th><th>Minimal value</th><th>Maximal value</th><th>Final value</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1 Area</td><td>0.9650387</td><td>0.9650387</td><td>0.9650387</td><td>0.9650387</td></tr> <tr><td>2 C</td><td>7.179E-14</td><td>-0.0508578</td><td>0.3533062</td><td>0.1594634</td></tr> <tr><td>3 C1</td><td>7.179E-14</td><td>-3.56657</td><td>0.3533062</td><td>-3.56657</td></tr> <tr><td>4 C2</td><td>-0.2335506</td><td>-0.2335506</td><td>0.4594149</td><td>0.1594634</td></tr> <tr><td>5 E</td><td>7.439E-14</td><td>-0.0527003</td><td>0.3661057</td><td>0.1652404</td></tr> <tr><td>6 F</td><td>0</td><td>0</td><td>0.7293582</td><td>0.7293582</td></tr> <tr><td>7 t</td><td>0</td><td>0</td><td>5.</td><td>5.</td></tr> <tr><td>8 tm</td><td>0</td><td>-0.0293855</td><td>2.540811</td><td>2.540811</td></tr> </tbody> </table>	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value	1 Area	0.9650387	0.9650387	0.9650387	0.9650387	2 C	7.179E-14	-0.0508578	0.3533062	0.1594634	3 C1	7.179E-14	-3.56657	0.3533062	-3.56657	4 C2	-0.2335506	-0.2335506	0.4594149	0.1594634	5 E	7.439E-14	-0.0527003	0.3661057	0.1652404	6 F	0	0	0.7293582	0.7293582	7 t	0	0	5.	5.	8 tm	0	-0.0293855	2.540811	2.540811
Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value																																																																																							
1 Area	1.074522	1.074522	1.074522	1.074522																																																																																							
2 C	6.09E-17	-0.0136761	0.3183278	0.1756383																																																																																							
3 C1	6.09E-17	-0.0136761	0.733584	0.733584																																																																																							
4 C2	-0.3133917	-0.3133917	0.4069869	0.1756383																																																																																							
5 E	5.668E-17	-0.0127276	0.2962506	0.1634571																																																																																							
6 F	0	-0.0101102	0.5984688	0.5984688																																																																																							
7 t	0	0	5.	5.																																																																																							
8 tm	0	-0.006023	2.185927	2.185927																																																																																							
Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value																																																																																							
1 Area	0.9650387	0.9650387	0.9650387	0.9650387																																																																																							
2 C	7.179E-14	-0.0508578	0.3533062	0.1594634																																																																																							
3 C1	7.179E-14	-3.56657	0.3533062	-3.56657																																																																																							
4 C2	-0.2335506	-0.2335506	0.4594149	0.1594634																																																																																							
5 E	7.439E-14	-0.0527003	0.3661057	0.1652404																																																																																							
6 F	0	0	0.7293582	0.7293582																																																																																							
7 t	0	0	5.	5.																																																																																							
8 tm	0	-0.0293855	2.540811	2.540811																																																																																							

## SECCION 4 – CORRIDAS EXPERIMENTALES FLUORURO Y ARSÉNICO

**Tabla 3.** Resultados de corridas experimentales para remoción de fluoruro y arsénico en tren de tratamiento EC. Tiempo de residencia de 5 minutos.

Tiempo de residencia: 5 minutos							
Corrida experimental 1				Corrida experimental 2			
Muestra	[As] µg/L	[F] mg/L	pH	Muestra	[As] µg/L	[F] mg/L	pH
1RA-5-1	8.99	3.64	7.51	2RA-5-1	1.32	2.01	7.34
1RA-5-2	1.55	2.65	7.55	2RA-5-2	<b>13.49</b>	5.66	8.87
1RA-5-3	5.84	3.77	7.98	2RA-5-3	2.30	3.53	8.13
1RA-5-4	1.82	3.19	7.99	2-RA-5-4	1.29	3.22	7.89
1RA-5-5	1.63	3.27	8.15	2-RA-5-5	4.90	3.19	8.37
1RA-5-6	<b>16.06</b>	3.47	9.11	2-RA-5-6	4.10	2.47	8.24
Tanque A	<b>7.70</b>	3.36	8.07	2-RA-5-7	2.49	0.545	7.05
1RB-5-1	2.66	3.83	10.97	Tanque A	<b>1.72</b>	<b>2.74</b>	<b>8.02</b>
1RB-5-2	4.31	3.11	11.48	2RB-5-1	1.16	2.52	10.8
1RB-5-3	2.54	3.39	11.14	2RB-5-2	1.09	2.31	10.15
1RB-5-4	3.85	3.48	11.12	2RB-5-3	2.52	2.26	10.39
1RB-5-5	3.41	3.36	11.06	2RB-5-4	2.30	1.99	10.18
1RB-5-6	0.59	3.60	10.18	2RB-5-5	N.D.	1.71	10.22
1RB-5-7	N.D.	3.19	8.2	2RB-5-6	N.D.	1.50	7.9
Tanque B	2.34	3.46	10.93	2RB-5-7	N.D.	1.86	7.23
				Tanque B	N.D.	2.36	10.34

R.A: Reactor A; R.B: Reactor B; N.D.: Concentración debajo del límite de detección de 1.03 µg/L

**Tabla 4.** Resultados de corridas experimentales para remoción de fluoruro y arsénico en tren de tratamiento EC. Tiempo de residencia de 15 minutos.

Tiempo de residencia: 15 minutos							
Corrida experimental 1				Corrida experimental 2			
Muestra	[As] µg/L	[F] mg/L	pH	Muestra	[As] µg/L	[F] mg/L	pH
1RA-15-1	0.53	0.762	8.83	2RA-15-1	0.65	0.0867	7.29
1RA-15-2	1.93	0.224	7.96	2RA-15-2	1.53	0.053	7.13
1RA-15-3	0.02	0.787	8.1	2RA-15-3	N.D.	0.075	7.24
1RA-15-4	2.66	0.762	8.16	2RA-15-4	N.D.	0.0947	7.16
1RA-15-5	<b>5.73</b>	0.0617	7.24	2RA-15-5	N.D.	0.228	7.69
1RB-15-1	2.33	1.38	10.79	2RA-15-6	1.94	0.773	8.74
1RB-15-2	N.D.	1.7	11.37	Tanque A	N.D.	0.222	<b>7.65</b>
1RB-15-3	N.D.	<b>1.88</b>	10.88	2RB-15-1	N.D.	0.307	<b>10.78</b>
Tanque B	<b>1.76</b>	1.56	10.82	2RB-15-2	N.D.	0.307	11.26
				2RB-15-3	0.20	0.357	11.2
				2RB-15-4	N.D.	0.355	11.3
				2RB-15-5	0.86	0.332	10.86
				2RB-15-6	N.D.	0.268	11.38
				Tanque B	N.D.	0.355	11.13

R.A: Reactor A; R.B: Reactor B; N.D. Concentración debajo del límite de detección de 1.03 µg/L.

## SECCION 5 – DEGRADACIÓN PCT BATCH

**Tabla 5.** Degradación de paracetamol en pruebas batch de electrooxidación. Diseño factorial fraccionado (fracción ¼ con dos centros) resolución IV.

Corrida	Código	[PCT] <sub>i</sub> (mg/L)	[F] <sub>i</sub> (mf/L)	[As] <sub>i</sub> (µg/L)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (minutos)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Electrolito soporte	[PCT] <sub>f</sub> (mg/L)	% Degradación
1	----	0.5	5	100	2	5	5	6.27	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.461	<b>7.8</b>
2	-+--	0.5	10	50	2	5	3	3.07	NaCl	0.096	80.8
3	-++-++	0.5	10	100	2	5	5	4.53	NaCl	0.068	86.4
4	+---++	1.5	5	50	4.5	15	3	2.95	NaCl	0.051	96.6
5	000000+	1	7.5	75	3.25	10	4	3.62	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.495	50.5
6	++++-	1.5	10	50	2	5	3	2.85	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.632	57.9
7	+++-++	1.5	10	50	2	15	5	3.52	NaCl	0.251	83.3
8	-++-++	0.5	10	100	2	15	3	3.01	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.079	84.2
9	+++-++	1.5	10	50	4.5	5	5	3.94	NaCl	0.196	86.9
10	-+---++	0.5	10	50	2	15	5	3.79	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.281	43.8
11	+----	1.5	5	50	2	5	3	2.88	NaCl	0.270	82.0
12	----++-	0.5	5	50	4.5	5	5	3.89	NaCl	N.D.	>96
13	-+---++	0.5	10	50	4.5	15	3	2.95	NaCl	0.041	91.8
14	++++-	1.5	10	100	4.5	5	3	2.59	NaCl	0.144	90.4
15	+++-++	1.5	10	50	4.5	15	3	2.79	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.266	82.3
16	-+---++	0.5	5	100	2	15	3	2.78	NaCl	0.028	94.4
17	----++-	0.5	5	50	4.5	15	3	2.88	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.054	89.2
18	+++-++	1.5	5	100	2	15	3	2.78	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.265	82.3
19	+++-++	1.5	10	100	2	5	5	3.06	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.235	84.3
20	-+---+	0.5	5	50	2	5	3	2.66	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.056	88.8
21	000000-	1	7.5	75	3.25	10	4	3.97	NaCl	0.043	95.7
22	-+---++	0.5	10	100	4.5	5	3	2.75	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N.D.	>96
23	-+---++	0.5	10	50	4.5	5	5	3.2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.111	77.8
24	+++-++	1.5	5	100	4.5	5	3	2.88	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.229	84.7

25	-----	0.5	5	100	4.5	5	3	2.81	NaCl	N.D.	>96
26	+++++-	1.5	10	100	2	15	3	2.69	NaCl	0.062	95.9
27	-+++++	0.5	10	100	4.5	15	5	3.26	NaCl	N.D.	>96
28	+---++	1.5	5	50	4.5	5	5	3.37	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.441	70.6
29	-----+	0.5	5	50	2	15	5	2.81	NaCl	N.D.	>96
30	++++++	1.5	5	100	4.5	15	5	2.75	NaCl	0.023	<b>98.5</b>
31	++++++	1.5	10	100	4.5	15	5	3.28	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.048	96.8
32	+----+	1.5	5	100	2	5	5	3.33	NaCl	0.023	<b>98.5</b>
33	-++-++	0.5	5	100	4.5	15	5	3.68	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N.D.	>96
34	+----++	1.5	5	50	2	15	5	2.97	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.041	97.3

N.D.: No detectado, concentración por debajo de 0.02 mg/L.

i: inicial; f: final.

**Tabla 6.** Subproductos de degradación de paracetamol detectados en pruebas batch del proceso EO.

Experimental run	Paracetamol mg/L	4-Aminophenol	4-Nitrophenol	Hydroquinone	Benzoquinone
1	0.461	✗	N.D.	N.D.	N.D.
2	0.096	✗	N.D.	✗	N.D.
3	0.068	✗	N.D.	✗	N.D.
4	0.051	✗	✗	✗	N.D.
5	0.495	✗	✗	✗	N.D.
6	0.632	✗	✗	✗	N.D.
7	0.251	✗	✗	✗	N.D.
8	0.079	✗	N.D.	✗	N.D.
9	0.196	✗	N.D.	✗	N.D.
10	0.281	✗	N.D.	✗	N.D.
11	0.270	✗	✗	✗	N.D.
12	N.D.	✗	✗	✗	N.D.
13	0.041	✗	N.D.	✗	N.D.
14	0.144	✗	✗	✗	N.D.
15	0.266	✗	✗	N.D.	✗
16	0.028	✗	N.D.	✗	N.D.
17	0.054	✗	N.D.	✗	N.D.
18	0.265	✗	✗	✗	✗
19	0.235	✗	✗	✗	✗
20	0.056	✗	N.D.	✗	✗
21	0.043	N.D.	N.D.	✗	N.D.
22	N.D.	✗	N.D.	✗	✗
23	0.111	✗	N.D.	✗	✗
24	0.229	✗	✗	✗	✗
25	N.D.	✗	✗	✗	✗
26	0.062	N.D.	✗	✗	N.D.
27	N.D.	✗	✗	✗	✗
28	0.441	✗	✗	✗	✗
29	N.D.	N.D.	N.D.	✗	N.D.
30	0.023	N.D.	✗	✗	✗
31	0.048	✗	✗	✗	✗
32	0.023	✗	✗	✗	✗
33	N.D.	N.D.	N.D.	✗	N.D.
34	0.041	✗	✗	✗	✗

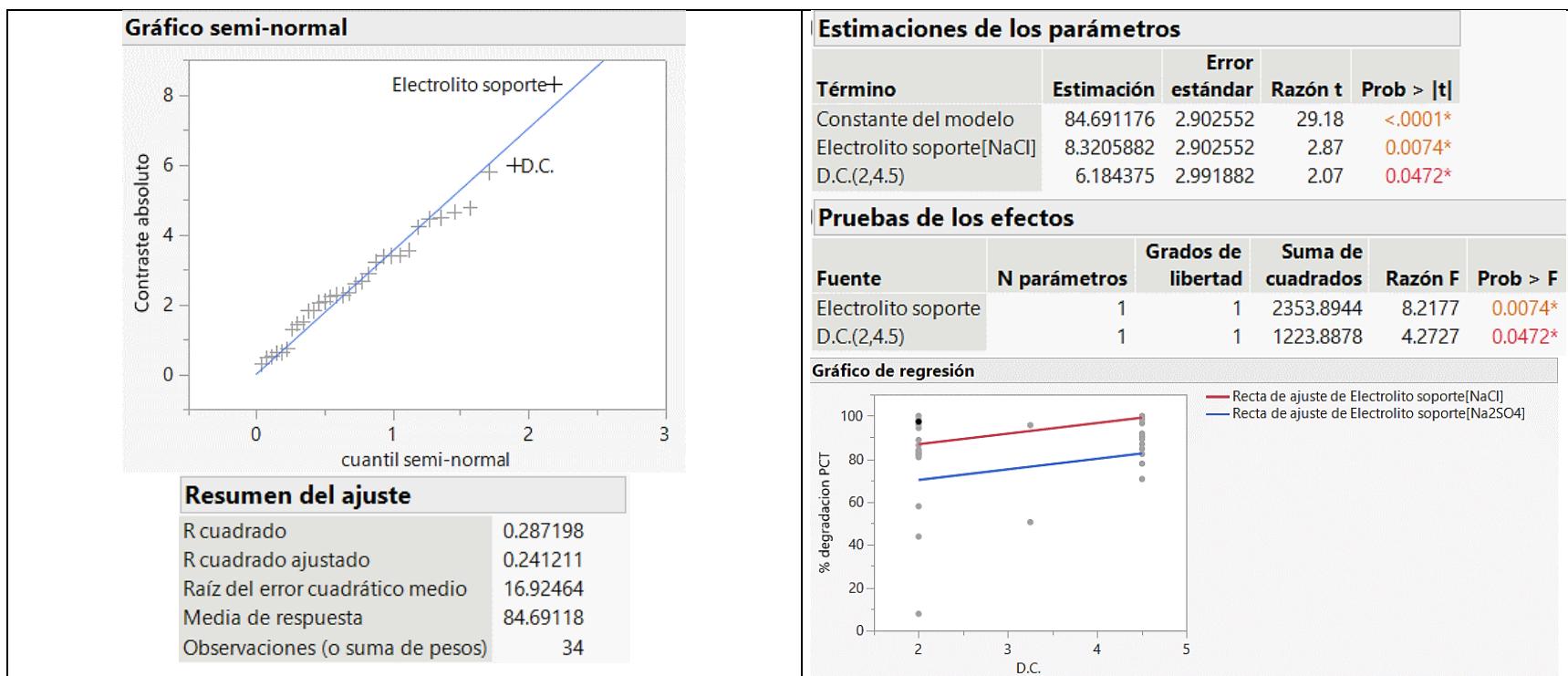
✗: Compuesto detectado

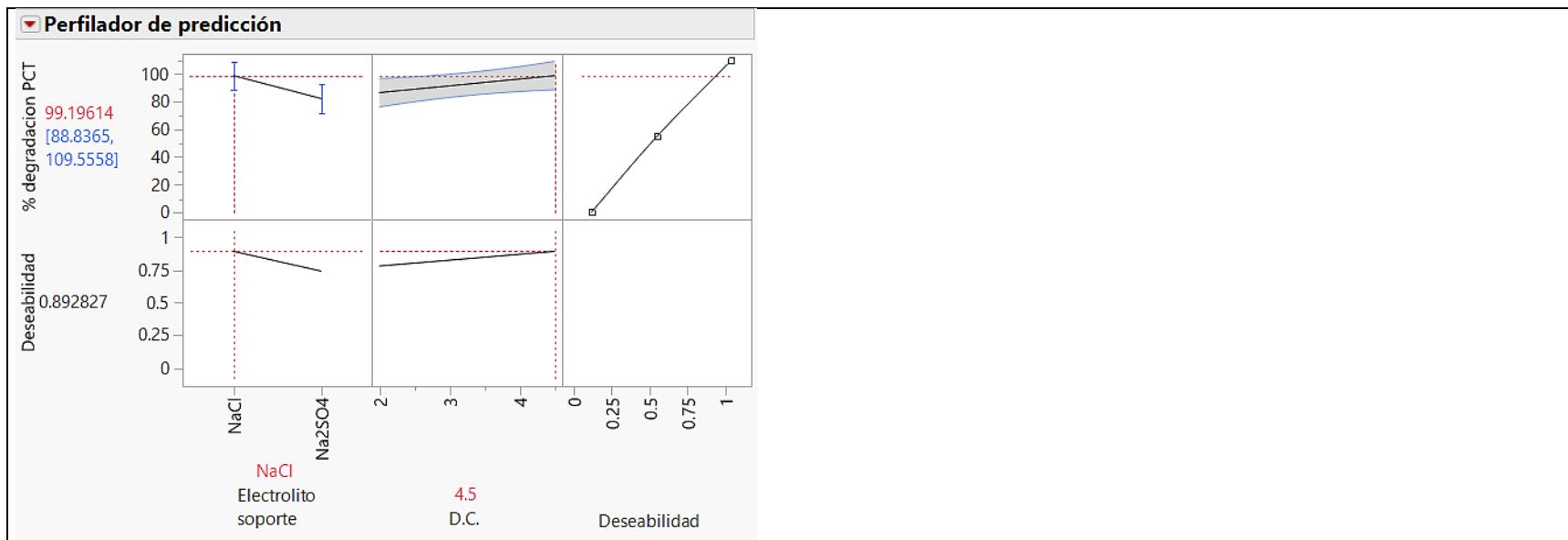
N.D.: No detectado

**Tabla 7.** Resultados del análisis estadístico en JMP.

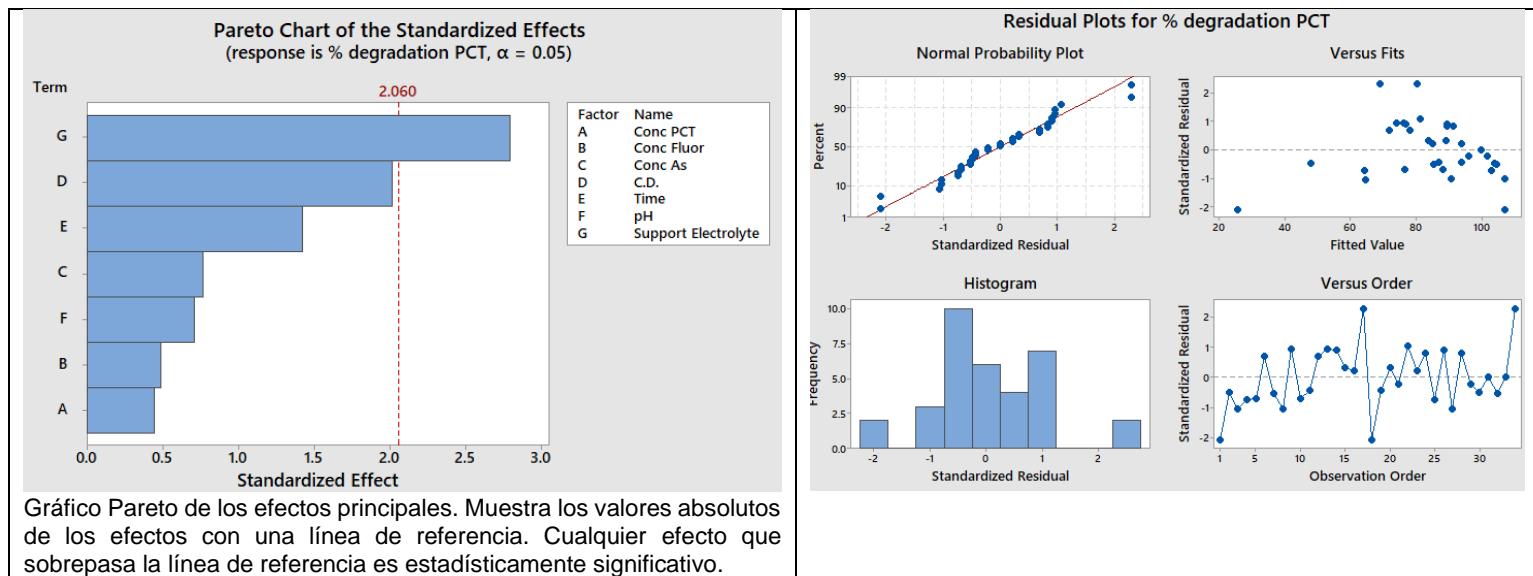
Cribado de % degradacion PCT						
Contrastes						
Término	Contraste		Razón t de Lenth	Valor p individual	Valor p simultáneo	Alias
Electrolito soporte	-8.32059		-2.36	0.0277*	0.4524	
D.C.	5.99973		1.70	0.0912	0.8910	Tiempo*Conc As*pH
Tiempo	4.22921		1.20	0.2231	0.9987	D.C.*Conc As*pH
Conc As	2.27680		0.65	0.5371	1.0000	D.C.*Tiempo*pH
pH	-2.10096		-0.60	0.5695	1.0000	D.C.*Tiempo*Conc As
Conc Fluor	-1.45825		-0.41	0.6947	1.0000	
Conc Ini PCT	1.31272		0.37	0.7233	1.0000	
Electrolito soporte*D.C.	3.39853		0.96	0.3296	1.0000	Tiempo*Conc Fluor*Conc Ini PCT
D.C.*D.C.	2.89779		0.82	0.4035	1.0000	Tiempo*Tiempo, Conc As*Conc As, pH*pH, Conc Fluor*Conc Fluor, Conc Ini PCT*Conc Ini PCT
Electrolito soporte*Tiempo	2.07671		0.59	0.5743	1.0000	D.C.*Conc Fluor*Conc Ini PCT
D.C.*Tiempo	-1.51282		-0.43	0.6841	1.0000	Conc As*pH, Electrolito soporte*Conc Fluor*Conc Ini PCT
Electrolito soporte*Conc As	-0.31226		-0.09	0.9362	1.0000	pH*Conc Fluor*Conc Ini PCT
D.C.*Conc As	2.28287		0.65	0.5358	1.0000	Tiempo*pH
Tiempo*Conc As	1.83418		0.52	0.6209	1.0000	D.C.*pH
Electrolito soporte*pH	-3.41672		-0.97	0.3274	1.0000	Conc As*Conc Fluor*Conc Ini PCT
Electrolito soporte*Conc Fluor	1.84630		0.52	0.6189	1.0000	D.C.*Tiempo*Conc Ini PCT, Conc As*pH*Conc Ini PCT
D.C.*Conc Fluor	0.63362		0.18	0.8600	1.0000	Electrolito soporte*Tiempo*Conc Ini PCT
Tiempo*Conc Fluor	-3.40459		-0.97	0.3290	1.0000	Electrolito soporte*D.C.*Conc Ini PCT
Conc As*Conc Fluor	5.81176		1.65	0.1010	0.9173	Electrolito soporte*pH*Conc Ini PCT
pH*Conc Fluor	0.64575		0.18	0.8571	1.0000	Electrolito soporte*Conc As*Conc Ini PCT
Electrolito soporte*Conc Ini PCT	2.60423		0.74	0.4515	1.0000	D.C.*Tiempo*Conc Fluor, Conc As*pH*Conc Fluor
D.C.*Conc Ini PCT	-4.46569		-1.27	0.2004	0.9970	Electrolito soporte*Tiempo*Conc Fluor
Tiempo*Conc Ini PCT	0.48204		0.14	0.8935	1.0000	Electrolito soporte*D.C.*Conc Fluor
Conc As*Conc Ini PCT	2.24042		0.64	0.5446	1.0000	Electrolito soporte*pH*Conc Fluor
pH*Conc Ini PCT	4.77492		1.35	0.1704	0.9914	Electrolito soporte*Conc As*Conc Fluor
Conc Fluor*Conc Ini PCT	-0.52448		-0.15	0.8842	1.0000	Electrolito soporte*D.C.*Tiempo, Electrolito soporte*Conc As*pH
Electrolito soporte*D.C.*D.C.	3.56985 *		1.01	0.3054	1.0000	
Electrolito soporte*D.C.*Conc As	3.22269		0.91	0.3542	1.0000	Electrolito soporte*Tiempo*pH
Electrolito soporte*Tiempo*Conc As	2.34956		0.67	0.5159	1.0000	Electrolito soporte*D.C.*pH
D.C.*Conc As*Conc Fluor	-4.50207		-1.28	0.1960	0.9964	Tiempo*pH*Conc Fluor
Tiempo*Conc As*Conc Fluor	-0.74277		-0.21	0.8384	1.0000	D.C.*pH*Conc Fluor
D.C.*Conc As*Conc Ini PCT	-2.67699		-0.76	0.4379	1.0000	Tiempo*pH*Conc Ini PCT
Tiempo*Conc As*Conc Ini PCT	-4.65365		-1.32	0.1816	0.9938	D.C.*pH*Conc Ini PCT

\*Los efectos que tienen un valor p menor a 0.10 son considerados significantes en una prueba de contrastes. El electrolito soporte es el efecto con mayor significancia seguido de la densidad de corriente, cuyo valor está muy cercano a 0.10 por lo que se considera significativo.





**Tabla 8.** Resultados del análisis estadístico en minitab.



**Tabla 9.** Degradación de paracetamol en corridas confirmatorias de respuesta maximizada y punto central.

Corrida	[PCT] <sub>i</sub> (mg/L)	[F <sup>-</sup> ] <sub>i</sub> (mg/L)	[As] <sub>i</sub> (μg/L)	D.C. (mA/cm <sup>2</sup> )	Tiempo (min)	Inicial pH	Final pH	Electrolito soporte	[PCT] <sub>f</sub> (mg/L)
1	1.5	10	100	4.5	15	3	3.10	NaCl	N.D.
2	1.5	10	100	4.5	15	3	3.23	NaCl	N.D.
3	1.5	10	100	4.5	15	3	2.93	NaCl	N.D.
4	1.0	7.5	75	3.25	10	4	2.79	NaCl	N.D.
5	1.0	7.5	75	3.25	10	4	3.34	NaCl	N.D.
6	1.0	7.5	75	3.25	10	4	3.56	NaCl	N.D.
7	1.5	0	0	4.5	15	3	2.61	NaCl	N.D.
8	1.5	0	0	4.5	15	3	2.84	NaCl	N.D.
9	1.5	0	0	4.5	15	3	2.84	NaCl	N.D.
10	1.0	0	0	3.25	10	4	3.10	NaCl	N.D.
11	1.0	0	0	3.25	10	4	3.24	NaCl	N.D.
12	1.0	0	0	3.25	10	4	3.14	NaCl	N.D.

N.D. (No detectado) Concentración por debajo de 0.02 mg/L

**Tabla 10I.** Subproductos de paracetamol en pruebas confirmatorias.

Corrida	Condiciones	4-Aminofenol (mg/L)	4-Nitrofenol (mg/L)	Hidroquinona (mg/L)	Benzoquinona (mg/L)
1	Respuesta maximizada (Con F <sup>-</sup> y As)	N.D.	0.401	0.019	N.D.
2		N.D.	0.035	0.017	0.040
3		0.040	0.033	0.054	0.034
4	Punto central (Con F <sup>-</sup> y As)	0.039	0.072	0.037	N.D.
5		0.044	0.021	0.038	0.034
6		0.085	0.034	0.035	N.D.
7	Respuesta maximizada (Sin F <sup>-</sup> y As)	N.D.	0.037	0.059	0.034
8		0.179	0.035	0.059	0.033
9		0.221	0.041	0.044	N.D.
10	Punto central (Sin F <sup>-</sup> y As)	0.394	0.037	0.029	N.D.
11		0.146	0.044	0.037	N.D.
12		0.087	0.026	0.037	N.D.

N.D. (No detectado) Concentración por debajo de 0.02 mg/L

**Tabla 11.** Resultados de degradación de paracetamol y subproductos de las pruebas en el tren de tratamiento en flujo continuo EO-EC.

	Tiempo (min)	pH	[Paracetamol] (mg/L)	[Aminofenol] (mg/L)	[Nitrofenol] (mg/L)	[Hidroquinona] (mg/L)	[Benzooquinona] (mg/L)
<b>Proceso electrooxidación – Prueba 1</b>							
Muestra	Influyente	3.0	1.436	N.D.	N.D.	N.D.	0.033
1	15	3.18	N.D.	0.095	0.011	0.028	N.D.
2	30	3.20	N.D.	0.063	N.D.	0.040	N.D.
3	45	3.21	N.D.	N.D.	0.012	0.059	0.033
4	60	3.14	0.004	0.098	N.D.	0.066	0.034
5	75	3.25	N.D.	0.084	N.D.	0.048	N.D.
6	90	3.24	N.D.	0.076	N.D.	0.048	N.D.
<b>Proceso electrocoagulación – Prueba 1</b>							
7	15	4.84	N.D.	N.D.	N.D.	0.001	N.D.
8	30	5.68	N.D.	0.387	N.D.	N.D.	N.D.
9	45	4.84	N.D.	N.D.	N.D.	0.002	N.D.
10	60	5.01	N.D.	N.D.	N.D.	0.001	N.D.
11	75	6.08	N.D.	N.D.	N.D.	0.002	N.D.
12	90	7.77	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Continuación Tabla 11

	Tiempo (min)	pH	[Paracetamol] (mg/L)	[Aminofenol] (mg/L)	[Nitrofenol] (mg/L)	[Hidroquinona] (mg/L)	[Benzooquinona] (mg/L)
<b>Proceso electrooxidación – Prueba 2</b>							
Muestra	Influente	2.68	<b>1.412</b>	<b>0.326</b>	N.D.	N.D.	N.D.
1	15	2.92	0.002	0.229	0.026	0.067	0.044
2	30	3.16	N.D.	N.D.	0.024	0.072	0.033
3	45	3.53	N.D.	0.179	0.025	0.076	N.D.
4	60	3.53	N.D.	0.063	0.022	0.067	0.036
5	75	3.52	N.D.	0.076	0.023	0.066	0.041
6	90	2.68	N.D.	0.063	0.023	0.074	0.035
<b>Proceso electrocoagulación – Prueba 2</b>							
7	15	4.51	N.D.	0.138	0.024	0.025	N.D.
8	30	4.72	N.D.	0.064	N.D.	0.011	N.D.
9	45	4.88	N.D.	N.D.	N.D.	0.012	0.045
10	60	5.36	N.D.	N.D.	N.D.	0.007	N.D.
11	75	4.83	N.D.	N.D.	N.D.	0.025	N.D.
12	90	4.77	N.D.	N.D.	N.D.	0.026	N.D.

N.D. (No detectado) Concentración por debajo de 0.02 mg/L

**Tabla 12.** Resultados de remoción de fluoruro y arsénico en las pruebas en el tren de tratamiento en flujo continuo EO-EC.

Fluoruro								
Tiempo (min)	Electrooxidación				Electrocoagulación			
	Pba 1 [F] <sub>f</sub> (mg/L)	pH <sub>f</sub>	Pba 2 [F] <sub>f</sub> (mg/L)	pH <sub>f</sub>	Pba 1 [F] <sub>f</sub> (mg/L)	pH <sub>f</sub>	Pba 2 [F] <sub>f</sub> (mg/L)	pH <sub>f</sub>
15	9.32	3.18	7.93	2.68	0.0399	4.84	0.818	4.51
30	8.96	3.20	8.21	2.92	0.0224	5.68	0.412	4.72
45	9.03	3.21	8.12	3.16	0.0311	4.84	0.378	4.88
60	9.15	3.14	8.29	3.53	0.0333	5.01	0.242	5.36
75	9.11	3.25	8.14	3.53	0.0269	6.08	0.503	4.83
90	9.02	3.24	8.39	3.52	0.0316	7.77	0.387	4.77
<b>Promedio</b>	<b>9.10</b>	<b>3.20</b>	<b>8.18</b>	<b>3.22</b>	<b>0.031</b>	<b>5.70</b>	<b>0.457</b>	<b>4.85</b>
Arsénico								
Tiempo (min)	Electrooxidación				Electrocoagulación			
	Pba 1 [As] <sub>f</sub> ( $\mu\text{g/L}$ )	pH <sub>f</sub>	Pba 2 [As] <sub>f</sub> ( $\mu\text{g/L}$ )	pH <sub>f</sub>	Pba 1 [As] <sub>f</sub> ( $\mu\text{g/L}$ )	pH <sub>f</sub>	Pba 2 [As] <sub>f</sub> ( $\mu\text{g/L}$ )	pH <sub>f</sub>
15	89.83	3.18	98.87	2.68	41.27	4.84	148.85	4.51
30	91.76	3.20	110.91	2.92	N.D.	5.68	N.D.	4.72
45	104.02	3.21	101.62	3.16	117.73	4.84	N.D.	4.88
60	109.38	3.14	98.18	3.53	125.78	5.01	27.95	5.36
75	91.5	3.25	84.79	3.53	N.D.	6.08	5.98	4.83
90	86.39	3.24	92.12	3.52	N.D.	7.77	N.D.	4.77
<b>Promedio</b>	<b>95.48</b>	<b>3.20</b>	<b>97.75</b>	<b>3.22</b>	<b>47.46</b>	<b>5.70</b>	<b>30.46</b>	<b>4.85</b>

N.D. Concentración debajo del límite de detección de 1.03  $\mu\text{g/L}$