



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**Desionización capacitiva aplicada a la remoción de flúor en  
medio acuoso mediante electrodos conteniendo mineral  
magnetita**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Mario Alberto Gonzalez Lara

Asesor:

Dr. Israel Rodríguez Torres

San Luis Potosí, S. L. P.

Octubre de 2020



# CONTENIDO

Resumen	
Introducción	1
1. Antecedentes sobre la remoción de flúor	6
1.1. Flúor presente en el agua subterránea	6
1.2. Patologías derivadas por el fluoruro	10
1.3. Proceso de adsorción	12
1.3.1. Adsorbentes de origen mineral	13
1.3.2. Magnetita como adsorbente del fluoruro	15
1.3.3. Desionización capacitiva de fluoruro	17
1.3.4. Preparación de electrodos para desionización capacitiva de fluoruro	20
1.3.5. Pseudocapacitancia	21
1.3.6. Técnicas electroquímicas en el estudio de CDI de flúor	22
1.3.6.1. Voltamperometría cíclica	22
1.3.6.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica	23
1.3.6.3. Voltametría de corriente alterna	25
Justificación	27
Hipótesis	27
Objetivo	27
Objetivos específicos	27
2. Metodología experimental para el estudio de la desionización capacitiva de flúor usando electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante	28
2.1. Pruebas de caracterización de la magnetita natural	29
2.1.1. Determinación de punto de carga cero	29
2.1.2. Difracción de rayos X	30
2.1.3. Microscopia electrónica de barrido	30
2.2. Estudios de microelectrolisis en celda con arreglo de tres electrodos	30
2.2.1. Caracterización del electrodo	31
2.2.1.1. Voltamperometría cíclica	32
2.2.1.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica	32

2.2.1.3.	Voltametría de corriente alterna	33
2.2.2.	Efecto de la concentración y pH de la solución	33
2.2.2.1.	Voltamperometría cíclica	33
2.2.2.2.	Espectroscopia de impedancia electroquímica	34
2.2.2.3.	Voltametría de corriente alterna	34
2.3.	Pruebas de desionización capacitiva	34
2.3.1.	Cinética de adsorción	36
2.3.1.1.	Magnetita	36
2.3.1.2.	Electroadsorción con electrodo de magnetita	36
3.	Resultados de caracterización y electroquímicos de la remoción de flúor contenido en agua sintética vía desionización capacitiva	37
3.1.	Caracterización superficial de la magnetita	37
3.1.1.	Punto de carga cero	37
3.1.2.	Difracción de rayos X	40
3.1.3.	Microscopia electrónica de barrido	41
3.2.	Pruebas electroquímicas para el sistema grafito/magnetita	43
3.2.1.	Efecto del agente aglomerante	43
3.2.2.	Efecto de la concentración de iones y pH de la solución	48
3.2.2.1.	Voltamperometría cíclica	48
3.2.2.2.	Espectroscopia de impedancia electroquímica	52
3.2.2.3.	Voltametría de corriente alterna	60
3.3.	Pruebas de desionización capacitiva	66
3.3.1.	Cinética de adsorción	66
	Conclusiones	69
	Perspectivas	70
	Referencias	71

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Componentes principales (más de 5 mg L <sup>-1</sup> ) en agua subterránea	9
<b>Tabla 2.</b> Componentes menores (0.01–10 mg L <sup>-1</sup> ) en agua subterránea	10
<b>Tabla 3.</b> Componentes traza (< 0.1 mg L <sup>-1</sup> ) en agua subterránea	10
<b>Tabla 4.</b> Efecto producido por el contacto prolongado con agua contaminada con ion flúor la salud humana, relacionado a el contenido de fluoruro.	11
<b>Tabla 5.</b> Composición química de los óxidos de hierro naturales	14
<b>Tabla 6.</b> Magnetita usada como material adsorbente	16
<b>Tabla 7.</b> Influencia de los parámetros de operación en el proceso de desionización capacitiva	20
<b>Tabla 8.</b> Reactivos para emplear	28
<b>Tabla 9.</b> Concentración de las soluciones de los distintos aniones	33
<b>Tabla 10.</b> Análisis químicos	37
<b>Tabla 11.</b> Datos experimentales de volumen de titulante a un mismo pH de la curva de titulación potenciométrica	38
<b>Tabla 12.</b> Minerales identificados	41
<b>Tabla 13.</b> Potenciales de carga cero de la magnetita a distintas concentraciones de ion fluoruro, sulfato, cloruro, nitrato y carbonato en medio acuoso	64

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Presencia de F en todo el mundo	1
<b>Figura 2.</b> Población estimada expuesta a contaminación de flúor en países seleccionados	2
<b>Figura 3.</b> Concentración de flúor en México	2
<b>Figura 4.</b> Diagrama de especiación del fluoruro en medio acuoso	6
<b>Figura 5.</b> Diagrama de solubilidad de minerales selectos de flúor	8
<b>Figura 6.</b> Ambientes hidrogeológicos como fuentes de flúor	9
<b>Figura 7.</b> Vías de llegada del flúor al cuerpo humano	11
<b>Figura 8.</b> Grupos hidroxilos superficiales en óxidos de hierro: Simple coordinado, doble coordinado, triple coordinado y geminal	17
<b>Figura 9.</b> Modelo esquemático de la doble capa eléctrico en una interfase óxido/solución	19
<b>Figura 10.</b> Diagrama del mecanismo de acumulación de carga en supercapacitores	22
<b>Figura 11.</b> Perfil de potencial-tiempo para voltamperometría cíclica	23
<b>Figura 12.</b> Diagrama del fasor mostrando la corriente y el potencial separados por el ángulo $\varphi$	24
<b>Figura 13.</b> Preparación de electrodos	31
<b>Figura 14.</b> Sistema de desionización capacitiva	35
<b>Figura 15.</b> Curvas de titulación potenciométricas	38
<b>Figura 16.</b> Distribución de carga superficial en la magnetita	39
<b>Figura 17.</b> Diagrama de Pourbaix Fe-H <sub>2</sub> O a 25 °C	40
<b>Figura 18.</b> Difractograma de la identificación de magnetita	41
<b>Figura 19.</b> Micrografía indicando la presencia de minerales como óxidos de hierro, calcita y feldespatos alcalinos	42
<b>Figura 20.</b> Micrografía de mapeo elemental	42
<b>Figura 21.</b> Voltamperograma cíclico del efecto del agente adherente de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , solución de F <sup>-</sup> 4 mg L <sup>-1</sup>	44
<b>Figura 22.</b> Diagrama de Nyquist del efecto del agente aglomerante de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante. Frecuencia 10 kHz a 0.1 Hz, solución de F <sup>-</sup> 4 mg L <sup>-1</sup>	45

- Figura 23.** Diagrama de Bode-Modulo del efecto del agente adherente de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante. Frecuencia 10 kHz a 0.1 Hz, solución de  $F^-$  4 mg L<sup>-1</sup> 46
- Figura 24.** Diagrama Bode-Fase del efecto del agente aglomerante de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante. Frecuencia 10 kHz a 0.1 Hz, solución de  $F^-$  4 mg L<sup>-1</sup> 46
- Figura 25.** Curva C vs E del efecto del agente aglomerante de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante para determinación del potencial de carga cero. Frecuencia 10Hz,  $v= 1 \text{ mV s}^{-1}$ , solución de  $F^-$  4 mg L<sup>-1</sup> 47
- Figura 26.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$  49
- Figura 27.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$  49
- Figura 28.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de cloruro y pH de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$  50
- Figura 29.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de nitrato y pH de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$  50
- Figura 30.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de carbonato y pH de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$  51
- Figura 31.** Voltamperometría cíclica de concentraciones reales (4 mg L<sup>-1</sup>  $F^-$ , 27.52 mg L<sup>-1</sup>  $SO_4^{2-}$ , 4.5 mg L<sup>-1</sup>  $Cl^-$ , 1.2 mg L<sup>-1</sup>  $NO_3^-$  y 46.53 mg L<sup>-1</sup>  $CO_3^{2-}$ ) de iones en soluciones individuales y muestra de agua sintética de pozo (coexistencia) de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$  52
- Figura 32.** Diagrama de Nyquist sobre el efecto del potencial de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz, solución de  $F^-$  4 mg L<sup>-1</sup> 53
- Figura 33.** Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz 54
- Figura 34.** Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz 54

<b>Figura 35.</b> Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de cloruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	55
<b>Figura 36.</b> Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	55
<b>Figura 37.</b> Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de carbonato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	56
<b>Figura 38.</b> Diagrama de Nyquist para concentraciones reales de iones en soluciones individuales y muestra de agua sintética de pozo (coexistencia) de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	56
<b>Figura 39.</b> Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	57
<b>Figura 40.</b> Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	58
<b>Figura 41.</b> Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de cloruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	58
<b>Figura 42.</b> Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de nitrato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	59
<b>Figura 43.</b> Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de carbonato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	59
<b>Figura 44.</b> Diagrama de Bode-Módulo de concentraciones reales (4 mg L <sup>-1</sup> F <sup>-</sup> , 27.52 mg L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 4.5 mg L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> , 1.2 mg L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y 46.53 mg L <sup>-1</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) de iones en soluciones individuales y muestra de agua sintética de pozo (coexistencia) de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz	60
<b>Figura 45.</b> Efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz, v= 1 mV s <sup>-1</sup>	61
<b>Figura 46.</b> Efecto de la variación de concentración de sulfato y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz, v= 1 mV s <sup>-1</sup>	62

<b>Figura 47.</b> Efecto de la variación de concentración del cloruro y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz, $v=1$ mV s <sup>-1</sup>	62
<b>Figura 48.</b> Efecto de la variación de concentración del nitrato y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz, $v=1$ mV s <sup>-1</sup>	63
<b>Figura 49.</b> Efecto de la variación de concentración del carbonato y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compósito de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz, $v=1$ mV s <sup>-1</sup>	63
<b>Figura 50.</b> Diagrama de potenciales de carga cero para distintos iones en concentración real de una muestra de agua de pozo a pH 6	64
<b>Figura 51.</b> Diagrama de potenciales de carga cero para distintos iones en concentración real de una muestra de agua de pozo a pH 8	65
<b>Figura 52.</b> Curva C vs E de concentraciones reales y curva espesor vs E	66
<b>Figura 53.</b> Cinética de adsorción y cinética de adsorción del fluoruro durante el proceso de desionización capacitiva a una concentración de 4 mg L <sup>-1</sup> y un pH de 8	67
<b>Figura 54.</b> Mecanismo de electroadsorción del fluoruro sobre la superficie de la magnetita durante el proceso de desionización capacitiva	68



## **Agradecimientos**

A la UASLP, específicamente a la Facultad de Ingeniería, por ser ya mi segunda casa de estudios durante la maestría.

Al Instituto de Metalurgia de la UASLP por brindarme todo el apoyo, educación y facilidades de sus instalaciones para llevar a cabo mi proyecto de Maestría.

Al laboratorio de Hidrometalurgia-Electrometalurgia por permitirme disponer del material de vidrio, reactivos, instrumentos y equipos necesarios para desarrollar mi trabajo experimental.

Al Dr. Israel Rodríguez Torres, por permitirme desarrollarme más como persona y profesionalista en diversas áreas a base de consejos, sugerencias, observaciones, correcciones, asesoría, tiempo y sobre todo seguimiento. Le agradezco por la oportunidad de desarrollar mi tesis de maestría con usted.

A la Dra. Erika Roxana Larios Duran y todo su equipo de trabajo de la Universidad de Guadalajara, por darme la oportunidad de realizar una estancia fuera de la universidad y darme la posibilidad de desarrollarme como profesionalista a base de nuevos conocimientos en electroquímica.

A la Dra. Nubia Arteaga por todo su apoyo brindado durante todo el lapso de mi estadía en el Instituto.

A los técnicos Francisco Galindo Murillo, Rosa Lina Tovar Tovar, Martha Imelda Franco Vázquez José Manuel Martínez Gutiérrez e Izanami López Acosta por su tiempo y paciencia en sus enseñanzas.

Al personal y profesores del instituto por tantas enseñanzas a su lado en distintas áreas de la metalurgia, aunque por ser una nueva área para, mi me permitieron crecer en ella

Al CONACyT por la beca 928391 otorgada para mis estudios de Maestría en Ingeniería de Minerales y al posgrado en Ingeniería de Minerales por el apoyo económico para la titulación.

## Resumen

El flúor es un elemento que se encuentra presente dentro de diversos minerales como sellaita ( $\text{MgF}_2$ ), fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), villiaumita ( $\text{NaF}$ ), criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y fluorapatita [ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl}_2)$ ]. La exposición de estos minerales en cuerpos de agua subterránea bajo ciertas condiciones promueve la liberación del fluoruro provocando una contaminación natural de agua, y la población con contacto prolongado con este tipo de agua puede presentar afectaciones en la salud.

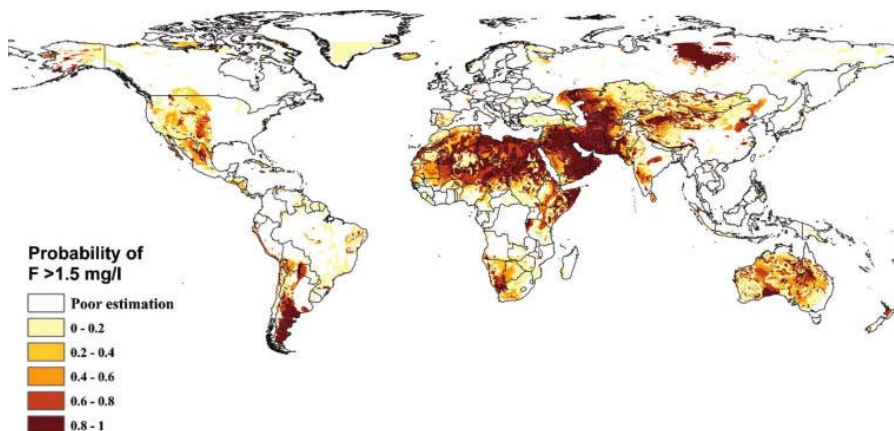
Varias tecnologías han sido estudiadas en el proceso de remoción del fluoruro y entre las de corte electroquímico está la desionización capacitiva. Ésta es de interés reciente debido a que se le considera emergente, novedosa y de bajo costo para la remoción de contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos. Su mecanismo es mediante adsorción asistida por un gradiente de campo eléctrico sobre un adsorbente colocado en electrodos (electroadsorción), lo que permite incrementar su capacidad de adsorción. Entre los adsorbentes estudiados para remover fluoruros se encuentran los óxidos de hierro, los cuales son abundantes en la naturaleza, y en los últimos años la magnetita ha sido considerada para la remoción de este ion, pero su utilización ha sido modificando su superficie.

En este trabajo se exploró la utilización de magnetita natural sin modificar como adsorbente en desionización capacitiva. El electrodo de magnetita fue fabricado usando un agente aglomerante que permite mantener las partículas de magnetita en la superficie de un colector de corriente de grafito. El Nafion® y el fluoruro de polivinilideno fueron los aglomerantes estudiados. Los resultados demostraron que el electrodo de grafito/magnetita/Nafion® produce una mayor acumulación de carga en la interfase del electrodo de magnetita. La caracterización electroquímica, permitió estudiar el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la electroadsorción del flúor y coaniones sobre la magnetita, identificando una adsorción del tipo no específica.

La aplicación de la desionización capacitiva fue desarrollada en una celda tipo filtro prensa donde se comparó la cinética de adsorción de un proceso de adsorción con el proceso de electroadsorción producido por el gradiente de campo eléctrico. Esto mostró el incremento de la capacidad de adsorción del mineral al ser este polarizado hasta el 8% de remoción comparado al 2% alcanzado por el proceso de adsorción por parte de la magnetita.

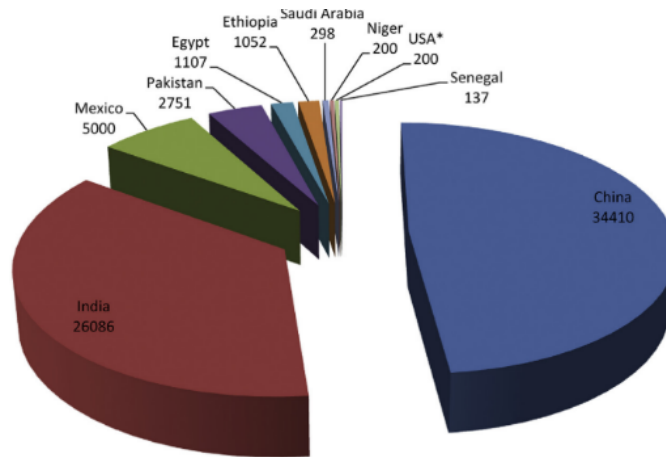
## Introducción

El flúor es el 13vo elemento más abundante en la corteza terrestre y su presencia se registra en gran cantidad de ciudades y poblaciones en todo el mundo. Los principales países con concentraciones de flúor superiores a las normas internacionales son India, China, Tanzania, México, Argentina, norte de África y algunos otros países (Amini et al., 2008). La organización mundial de la salud (WHO, por sus siglas en inglés) ha establecido un límite máximo permisible entre 0.5 y 1 mg L<sup>-1</sup> (Singh et al., 2016), ya que este elemento ha sido reconocido como tóxico, debido a sus efectos negativos en la salud humana cuando la concentración ingerida o la frecuencia de ingesta sobrepasa los límites recomendados (Zuo et al., 2018). Un mapa representativo de la presencia del flúor en el mundo (Figura 1) muestra que la zona norte de África y medio oriente son las regiones con la frecuencia más alta de concentración superior a 1.5 mg L<sup>-1</sup>. En América también existen zonas de presencia alta (0.8–1), como Argentina y México.



**Figura 1.** Presencia de F en todo el mundo. (Amini et al., 2008)

De acuerdo con la Figura 2 se estima que más de 200 millones de personas a lo largo del mundo han entrado en contacto con agua contaminada por dicho elemento (Jadhav et al., 2015), y en el caso de México se estima que 7.01% tiene este problema. En México, las zonas principales identificadas con problemas de presencia excesiva de flúor han sido Chihuahua, San Luis Potosí, Durango, Guanajuato, Morelos y Jalisco (Armienta y Segovia, 2008).



**Figura 2.** Población estimada expuesta a contaminación de flúor en países seleccionados. (×10<sup>3</sup>) (Jadhav et al., 2015)

La Figura 3 representa la identificación de zonas donde la concentración reportada de flúor excede lo recomendado. En estas zonas, el agua es empleada en agricultura, consumo humano, industria y ganadería (Armienta y Segovia, 2008). A través de estas actividades el flúor puede llegar a formar parte de la ingesta por parte de la población.



**Figura 3.** Concentración de flúor en México: verde (0–0.7 mg L<sup>-1</sup>), naranja (0.7–1.5 mg L<sup>-1</sup>) y rojo (mayor a 1.5 mg L<sup>-1</sup>). Obtenida de:

<https://www.gapmaps.org/GAP.Protected/Home/Public#>

Si bien el fluoruro es benéfico para la salud humana, una concentración alta en el cuerpo humano conlleva al desarrollo de fluorosis dental y esquelética, así como la posibilidad de cáncer (Ayoob y Gupta, 2006). En el caso de los estados de Chihuahua y San

Luis Potosí, estas entidades se localizan en áreas desérticas y semidesérticas, donde la fuente principal de agua son pozos de aguas subterráneas debido a la poca afluencia de lluvias y presencia limitada de ríos y lagunas. El agua subterránea es principalmente contaminada por flúor y otros elementos nocivos a la salud (Fe, Mn, Pb, Cd y As) (Esteller et al., 2015). La presencia de flúor en el agua subterránea se debe principalmente a fuentes naturales (existencia de minerales con contenido de flúor en pozos de agua subterránea) y antropogénicas (actividad industrial). El flúor presente en minerales tales como sellaíta ( $\text{MgF}_2$ ), fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), villiaumita ( $\text{NaF}$ ), criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y fluorapatita [ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl}_2)$ ] es difícil que sea solubilizado, pero bajo condiciones favorables se produce su disolución (Ahmed, 2001). El flúor en el caso antropogénico se origina principalmente por la actividad minera cercana a las corrientes fluviales.

La organización mundial de la salud ha establecido un límite máximo permisible de  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  para la concentración de flúor en agua de consumo humano. Dada la diversidad de problemas de salud humana reportados, algunos países han determinado reducir el límite máximo permisible a niveles por debajo de  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ . En el caso de Estados Unidos, el Departamento de Salud y Servicios Humanos recomienda un nivel óptimo de  $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  para promover los beneficios del flúor y minimizar el caso de fluorosis dental. En México, la NOM-127-SSA1-1994 (2000) establece la calidad de agua para uso y consumo humano. Esta calidad del agua está sujeta a límites permisibles de calidad y tratamiento al que debe someterse el agua para su potabilización. En el caso de fluoruros, el valor se ha ajustado a  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ . En el mismo documento de la normativa se han propuesto la implementación de tecnologías de tratamiento como lo son: la adsorción usando alúmina activada, carbón de hueso o la implementación de ósmosis inversa; no obstante, existen otras técnicas para la remoción de  $\text{F}^-$ .

El desarrollo de adsorbentes para el tratamiento de agua es constante, y actualmente los materiales estudiados se caracterizan por ser más selectivos, eficientes, económicos, reusables y ecoamigables (Sing et al., 2018). La adsorción del fluoruro presenta perspectivas futuras con materiales de bajos costos, bioadsorbentes y particularmente que muestre una capacidad de adsorción alta bajo condiciones batch (Bhatnagar et al., 2011). En estudios de columnas de lecho fijo se demanda adsorbentes de bajo costo, materiales con disponibilidad

y regeneración. Sin embargo, algunos problemas se presentan derivados del bajo control en las condiciones de operación de la columna como control de temperatura y gradientes de calor (Patel, 2019). La optimización del proceso de adsorción en columnas se ha centrado en el flujo volumétrico, concentración inicial, altura de la cama y condiciones de tiempo de contacto (Ghorai y Pant, 2004). Además, el pH es de alta importancia en la capacidad de adsorción durante la adsorción en columna (Nur et al., 2014). Todas estas características han planteado como opción el combinar la adsorción con fuerzas impulsoras distintas como los campos magnéticos o eléctricos.

Actualmente existen tecnologías electroquímicas para la remoción de flúor, entre las que destacan: electrodiálisis, electrodesionización, y desionización capacitiva. Estos procesos emplean potenciales eléctricos que permiten establecer un gradiente de potencial, y a su vez la movilidad de los iones en la solución mediante el fenómeno de migración, que junto con la difusión y convección determinan el flux del ion en el sistema. Existe una cuarta tecnología conocida como electrocoagulación que no actúa como las anteriores; en ésta se emplean ánodos de sacrificio para generar electroquímicamente un agente coagulante, y después por flotación o sedimentación remover el compuesto. Los métodos anteriormente mencionados (Simon et al., 2018) han sido ampliamente estudiados como una alternativa en la remoción de contaminantes específicos. Los tres primeros métodos no funcionan de la misma manera, la electrodiálisis y la electrodesionización emplean material de intercambio iónico (membranas y resinas) (Alvarado y Chen, 2014) como separadores selectivos, promoviendo la acumulación de los iones en compartimientos separados formados por el material de intercambio iónico, mientras que la desionización capacitiva no necesariamente emplea este tipo de material (Porada et al., 2013).

En la electrodiálisis se aplica un campo eléctrico que promueve el transporte por migración del flúor hacia una membrana aniónica semipermeable que permite su paso, y concentrándolo en un compartimiento separado. Con esta técnica se alcanza hasta 85% de remoción (Djouadi Belkada et al., 2018). La electrodesionización consiste en la combinación de la electrodiálisis e intercambio iónico, y la función del intercambio iónico es mantener la conductividad eléctrica del compartimiento donde se está removiendo el flúor. Ya que esta

técnica contiene las ventajas de ambas tecnologías (Arar et al., 2014), la eficiencia del tratamiento puede incrementarse del 50 al 90% (Alvarado y Chen, 2014).

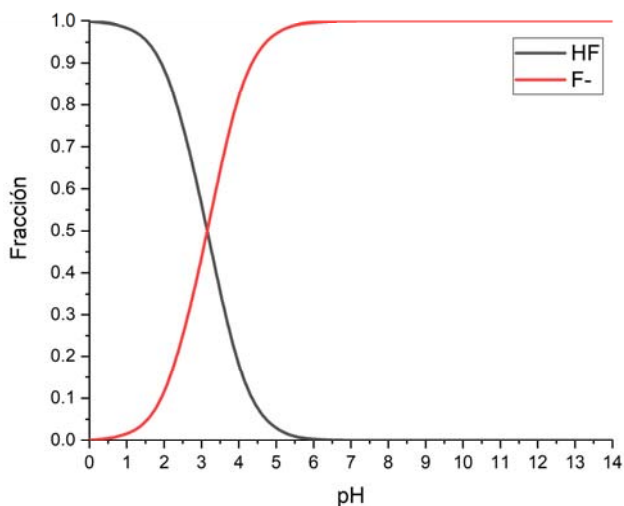
La desionización capacitiva es una tecnología más sencilla que las anteriores, en la cual las especies iónicas son removidas de la solución mediante el uso de electrodos cargados o polarizados. Los iones viajan hacia la superficie del electrodo de polarización contraria a la carga del ion donde estos son electroadsorbidos, gracias a que los electrodos son materiales sencillos o compuestos de materiales adsorbentes. Los beneficios de este método son que es energéticamente eficiente, económico y amigable con el medio ambiente (Pan et al., 2018).

Puesto que la desionización capacitiva depende del fenómeno de adsorción, esta técnica está relacionada con el área superficial disponible. Así, este proceso ocurre, como en el caso de la adsorción clásica, en la interfase sólido-líquido acumulando el soluto en la interfase (Ayoob et al., 2008). Dado que la adsorción es ampliamente usada para la desfluorización y ofrece resultados satisfactorios (Bhatnagar et al., 2011), actualmente una gran cantidad de adsorbentes que han sido reportados en la literatura (Tomar y Kumar, 2013) pueden ser potencialmente usados en la desionización capacitiva.

## 1. Antecedentes sobre la remoción de flúor

### 1.1. Flúor presente en agua subterránea

El flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica. En la naturaleza no se encuentra en estado elemental, sino combinado en el interior de diversos minerales. En medio acuoso generalmente (cuando no existen otros iones con quien complejarse) se encuentra como ion fluoruro ( $F^-$ ) para pH mayores a 5, como se muestra en la Figura 4; para un pH menor a 5, la especie la neutra (HF) comienza a predominar ( $pK_a = 3.2$ ).



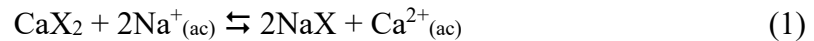
**Figura 4.** Diagrama de especiación del fluoruro en medio acuoso.

La concentración natural de fluoruro en agua subterránea es en general menor a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ; sin embargo, este valor puede ser mayor debido a las interacciones del agua con las rocas bajo condiciones favorables. Las regiones con concentraciones mayores a la norma internacional, por lo general se encuentran cerca de áreas volcánicas asociadas con actividad geotérmica (Vasak y Griffioen, 2004) y en zonas mineras que han sido expuestas a la intemperie (Rashid et al., 2018).

El fluoruro tiene un radio iónico muy similar que el ion hidroxilo ( $OH^-$ ), por lo que sustituye rápidamente a los grupos hidroxilos en minerales formados (Chuah et al., 2016). El



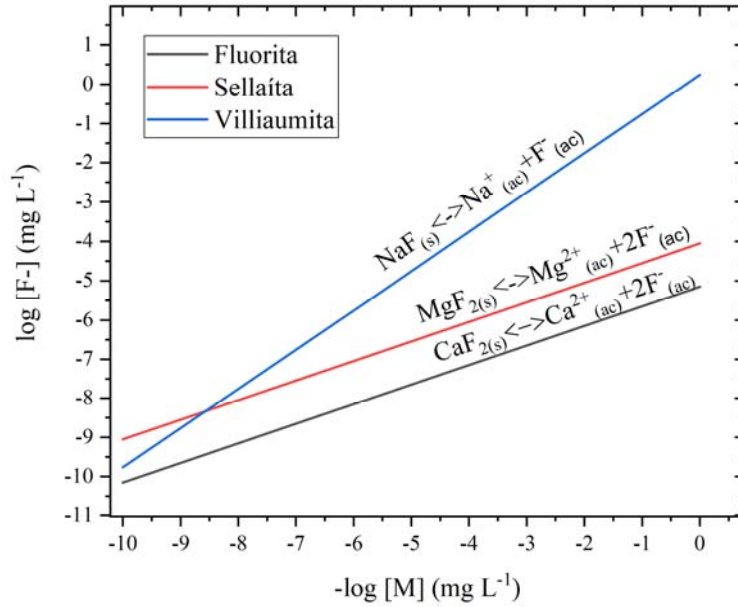
flúor está presente en minerales tales como: sellaita ( $MgF_2$ ), fluorita ( $CaF_2$ ), villiaumita ( $NaF$ ), criolita ( $Na_3AlF_6$ ) y fluorapatita [ $3Ca_3(PO_4)_2 Ca(F, Cl_2)$ ] (Mohapatra et al., 2009). Estos minerales son casi insolubles en agua; no obstante, bajo condiciones de pH alcalino (7.6 a 8), conductividad específica moderada ( $750-1750 \mu S cm^{-1}$ ), tiempo de residencia prolongado y la presencia de minerales ricos en calcita ( $CaCO_3$ ), favorecen (Saxena, 2001) su disolución. El mecanismo de disolución considera que el agua de lluvia que cae se enriquece durante su movimiento con  $CO_2$  proveniente del suelo, aire y reacciones bioquímicas de bacterias y materia orgánica. Las sales secundarias presentes en el suelo ( $NaHCO_3$ ,  $NaCl$  and  $Na_2SO_4$ ) también contribuyen al proceso de disolución. Simultáneamente una reacción de intercambio iónico se lleva a cabo con cationes intercambiables presentes en minerales arcillosos (Ayoob y Gupta, 2006):



Donde X es un mineral de arcilla. La disolución de  $CO_2$  tiende a incrementar la concentración de protones en el agua subterránea. Los minerales calcáreos tales como  $CaCO_3$ , si están presentes también serán disueltos como:



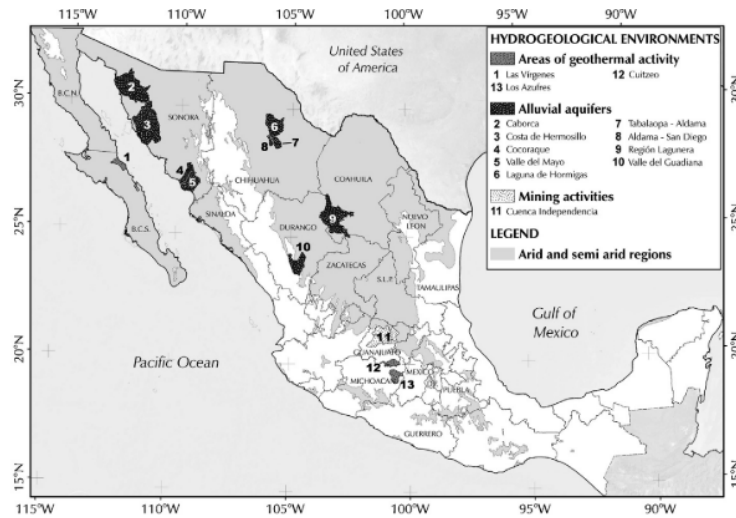
El agua con pH alcalino puede movilizar los  $F^-$  del suelo, rocas y minerales de flúor. El diagrama de solubilidad de la Figura 5, indica que la villiaumita es el mineral que presenta mayor solubilidad en agua subterránea.



**Figura 5.** Diagrama de solubilidad de minerales selectos de flúor.

En cuerpos de agua superficiales los contenidos de fluoruro son bajos (Jagtap et al., 2012), pero las áreas con actividad geotérmica y volcánica cercanas son también una fuente de contaminación de flúor, ya que las corrientes subterráneas están en contacto con diversos minerales en las áreas volcánicas (Alarcón-Herrera et al., 2013).

El flúor en el caso antropogénico se origina por la descarga de efluentes de industrias en cuerpos de agua como lagunas, lagos o ríos. Sin embargo, la principal fuente antropogénica ha sido la actividad minera cercana a las corrientes fluviales, lo que posibilita el movimiento y transporte del flúor a partir de las rocas que han estado en contacto directo con el agua. En la Figura 6 se muestran las principales zonas con actividad minera, acuífero aluvial y actividad geotérmica en el país.



**Figura 6.** Ambientes hidrogeológicos como fuentes de flúor (Alarcón-Herrera et al., 2013).

Además de la presencia de flúor en agua subterránea, existen otros elementos o compuestos presentes. De acuerdo con las Tablas 1–3, los componentes principales son aquellos que se presentarían en mayor medida debido a su abundancia en el medio ambiente, los componentes menores, si bien entran dentro de la concentración de los componentes principales, son detectados a concentraciones por lo general por debajo de los componentes principales, mientras que los componentes traza se encuentran raramente en cuerpos de agua. Un análisis de los sólidos disueltos totales (SDT) puede proveer una idea de la composición total de este tipo de agua, ya que la composición de los SDT está determinada por el peso del residuo sólido que queda después de verse sometida a evaporación. El residuo sólido está compuesto por diversos constituyentes tanto inorgánicos como orgánicos Una clasificación simple se describe a continuación basada en SDT donde estos representan alrededor del 90%.

**Tabla 1.** Componentes principales (más de 5 mg L<sup>-1</sup>) en agua subterránea

Bicarbonato	Silicio
Calcio	Sodio
Cloruro	Sulfato
Magnesio	Acido carbónico

**Tabla 2.** Componentes menores (0.01–10 mg L<sup>-1</sup>) en agua subterránea

Boro	Nitrato
Carbonato	Potasio
Fluoruro	Estroncio
Hierro	

**Tabla 3.** Componentes traza (< 0.1 mg L<sup>-1</sup>) en agua subterránea

Aluminio	Indio	Rutenio
Antimonio	Yoduro	Rutenio
Arsénico	Lantano	Selenio
Bromuro	Plomo	Plata
Cadmio	Litio	Talio
Cerio	Manganeso	Torio
Cesio	Molibdeno	Estaño
Cromo	Níquel	Titanio
Cobalto	Niobio	Tungsteno
Cobre	Fosfato	Uranio
Galio	Platino	Vanadio
Germanio	Radio	Iterbio
Oro	Rubidio	Zinc
		Circonio

Estas concentraciones pueden variar con respecto al sitio de agua subterránea donde se realice el muestreo; sin embargo, la presencia de estos componentes ya ha sido comprobada (Freeze y Cherry, 1979). Algunas de sus propiedades fisicoquímicas propias como pH,  $\kappa$  (conductividad), temperatura, etc. se determinan de manera experimental, ya que estas no poseen un valor propio a nivel global.

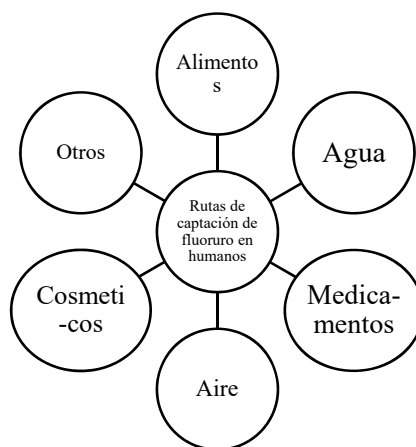
### 1.2. Patologías derivadas por el fluoruro

Como se muestra en la Tabla 4 las anomalías o enfermedades asociadas al flúor pueden variar en función de la concentración, y este contaminante llega por diversas vías

(Figura 7) al organismo humano. La fluorosis dental es la primera detección de fluoruro en el organismo, ya que al beber agua conteniendo fluoruros, el ion desplaza los iones hidróxidos de la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), principal componente de los dientes y huesos, para formar la fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) (Mohapatra et al., 2009). La población más expuesta a este tipo de problemas son los niños (Soto-Rojas et al., 2004), quienes beben agua en escuelas y comunidades directamente del grifo. La fluorosis en los dientes se caracteriza por el manchado amarillo y café en la superficie del diente, la cual aparece después de una exposición prolongada al agua con una concentración entre 1.5 y 4  $\text{mg L}^{-1}$  (Mohapatra et al., 2009). Para una exposición por arriba del límite de 4  $\text{mg L}^{-1}$  se propician enfermedades y daños más agudos sobre el organismo humano, principalmente en el sistema óseo y en el sistema nervioso (Jagtap et al., 2012).

**Tabla 4.** Efecto producido por el contacto prolongado con agua contaminada con fluoruro la salud humana, relacionado a el contenido de fluoruro. (Dissanayake, 1991)

Concentración $\text{F}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Efecto
< 0.5	Caries
0.5–1.5	Salud dental óptima
1.5–4.0	Fluorosis dental
4.0–10	Fluorosis dental y esquelética
> 10.0	Fluorosis paralizante



**Figura 7.** Vías de llegada del flúor al cuerpo humano (Jagtap et al., 2012).

### 1.3. Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso que ocurre cuando un sólido o líquido (soluto) se acumula sobre la superficie de un sólido (adsorbente), formando una película molecular o atómica (adsorbato). Dependiendo del tipo de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, la adsorción puede clasificarse en fisisorción y quimisorción (Singh et al., 2018). La primera involucra fuerzas de atracción generalmente electrostáticas, y la segunda comprende enlaces químicos entre las moléculas de adsorbato y localizaciones específicas de la superficie del adsorbente (sitios activos).

El proceso de adsorción ocurre a través de tres fases:

1. Difusión del ion fluoruro, llamado adsorbato, hacia la superficie externa del adsorbente desde el seno de la solución, a través de la capa límite que rodea a la partícula del adsorbente; etapa llamada transferencia de masa externa.
2. Adsorción del ion fluoruro sobre la superficie de la partícula.
3. El ion fluoruro adsorbido se intercambia con los elementos estructurales en el interior del adsorbente dependiendo de la química del sólido, o el ion adsorbido es transferido a superficies internas de materiales porosos (difusión intrapartícula) (Habuda-Stanić et al., 2014).

La eficiencia del proceso de adsorción se centra básicamente de la selección del adsorbente a emplear, por lo que las características (Ayoob et al., 2008) deseadas del material son:

- Capacidad alta de adsorción.
- Bajo costo.
- Facilidad de operación.
- Posibilidad de reutilización.
- Posibilidad de regeneración.

El proceso de adsorción de fluoruro presenta algunas desventajas, como la adsorción no selectiva hacia un ion específico debido a la presencia de otros iones coexistentes (sulfato, fosfato, bicarbonato, etc.) (Habuda-Stanić et al., 2014), la dependencia del pH, la regeneración del adsorbente usando soluciones ácidas o alcalinas y la dificultad para recuperar el fluoruro adsorbido de la superficie (Jagtap et al., 2012) cuando la interacción entre el flúor y el adsorbente es fuerte.

La interacción entre el adsorbente y el adsorbato es mediante sitios activos presentes en la superficie del adsorbente. Las principales interacciones son mediante fisisorción y quimisorción; sin embargo, los sitios no están distribuidos homogéneamente en la superficie del adsorbente. Lo anterior se debe a distintas razones entre las que figuran: tipo de precursor (principalmente para el carbón activado) y la presencia de impurezas (Kumar et al., 2019).

Varios materiales han sido estudiados como adsorbentes para la remoción de fluoruro, tales como alúmina activada, resinas de intercambio iónico, materiales carbonáceos, minerales tales como arcillas, zeolitas, caolinita, gibbsita, base hierro, y una diversidad amplia de materiales modificados física o químicamente (Jagtap et al., 2012).

### 1.3.1. Adsorbentes de origen mineral

Las propiedades fisicoquímicas de los minerales, área superficial, morfología cristalográfica, estructura y composición, convierten a los minerales como materiales deseables para su utilización (García-Sánchez et al., 2016) en la remoción de flúor. Existen adsorbentes minerales ya reportados para la remoción de flúor, como calcita, cuarzo, bentonita, bauxita y algunos otros (Mohapatra et al., 2009), así como mezclas de minerales base hierro (Kebede et al., 2016).

La composición química de los óxidos de hierro naturales puede variar de acuerdo con el sitio de origen del que fueron extraídos. Ramirez-Muñiz y Rangel-Mendez (2017) estudiaron el efecto de la composición química de minerales naturales de hierro (Tabla 5) en la remoción de flúor. Los autores mencionan que los *Ox-A* y *Ox-E* (presentes en la Tabla 5) presentan las mejores capacidades de remoción de flúor. De acuerdo con el patrón de difracción de rayos X (DRX) reportado en el estudio, los de menor capacidad son los minerales que presentan cuarzo, hematita y magnetita, mientras que los de mayor capacidad

contienen cuarzo, hematita, magnetita, goethita y siderita, por lo que la composición mineralógica no determina la capacidad de adsorción, sino que de acuerdo con los autores es gracias al alto contenido de hierro. No obstante, el porcentaje máximo de remoción de flúor para estos minerales naturales fue de 8%.

**Tabla 5.** Composición química de los óxidos de hierro naturales (Ramirez-Muñiz y Rangel-Mendez, 2017)

<i>Óxidos de hierro naturales</i>	<b>Composición química (%wt)</b>				
	Fe	As	Al	Ca	Mg
<b>Ox-M</b>	32	0.61	3.09	3.03	0.31
<b>Ox-A</b>	54	0.07	0.06	0.53	0.06
<b>Ox-B</b>	26.66	0.01	0	0.81	0.09
<b>Ox-C</b>	15.96	1.62	0	8.53	0.11
<b>Ox-D</b>	16	2.74	0	4.82	0.08
<b>Ox-E</b>	50.6	0.05	0.05	1.97	0.03

Existen también estudios empleando minerales de hierro sintetizados o purificados (alta concentración de hierro). Siderita sintetizada sin modificación superficial presentó una remoción del 91.3% para una concentración inicial de 3 mg L<sup>-1</sup> y un pH entre 4-9) (Liu et al., 2010). Con goethita sintetizada tratada con etanol, la remoción fue de 80% para una concentración inicial de 50 mg L<sup>-1</sup> y un pH entre 3.5-10.3) (Zhang et al., 2017). Y magnetita sintética (concentración inicial de 6 y pH de 7), así como hematita natural (concentración inicial de 1.32 y pH de 5), lograron remociones del 89.5% y 69%, respectivamente (Patel et al., 2014). Todos estos materiales, si bien presentan remociones altas de ion fluor, pueden representar costos económicos de producción más altos con respecto al uso de materiales naturales. Asimismo, cualquier contaminación en el proceso de síntesis podría disminuir el porcentaje de remoción del ion.

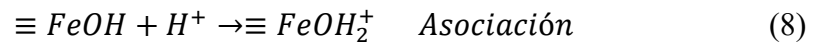
Por otro lado, tanto minerales naturales como sintéticos han sido modificados con lantano, aluminio y zirconio (García-Sánchez et al., 2016; Shan y Guo, 2013, Teutli-Sequeira et al., 2013; García-Sánchez et al., 2017; Özbunar et al., 2017), vía un mezclado con oxihidróxidos o hidróxidos de aluminio, lantano y zirconio, para incrementar la selectividad,



así como la capacidad de adsorción para el fluoruro. Sin embargo, la modificación por otros elementos incrementaría el costo de producción, y de manera paralela la implementación en sistemas de adsorción.

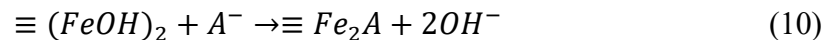
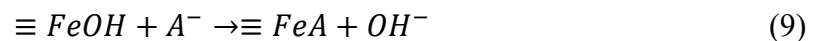
### 1.3.2. Magnetita como adsorbente del fluoruro

La adsorción sobre la superficie de minerales de hierro opera a través de grupos Fe-OH presentes en la superficie. Estos grupos obtienen carga negativa o positiva por la desprotonación o protonación (Petrova et al., 2011) dependiendo del pH como se esquematiza a continuación:



Así, de acuerdo con la carga presente, el flúor podría ser removido por una interacción electrostática (fisisorción).

Por otro lado, la remoción también puede llevarse a cabo por adsorción específica, la cual implica el desplazamiento de grupos hidroxilo superficiales por el anión adsorbido (Cornell et al., 2003):



El pH en el cual las concentraciones de grupos  $FeOH_2^+$  y  $FeO^-$  son iguales es llamado punto de carga cero (PCC), el cual para los óxidos de hierro se encuentra entre un pH de 8–9. En el caso de la magnetita el PCC reportado varía, pero un rango en donde coinciden varios autores es entre 6–9 (Petrova et al., 2011). La desprotonación y protonación para la magnetita durante la determinación del punto de carga cero ocurre de la siguiente manera (Sun et al., 1998):



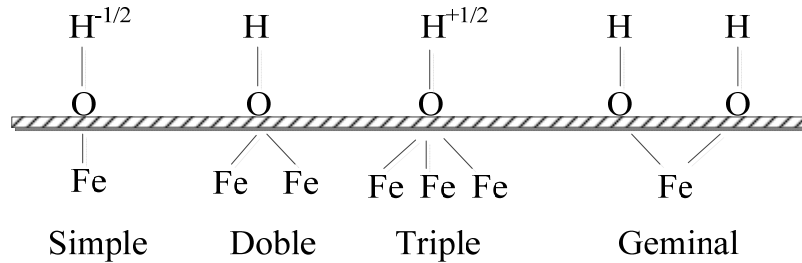
Por debajo del PCC la magnetita posee una carga superficial positiva mientras que por arriba la carga superficial es negativa. La adsorción de aniones se favorece al poseer una carga superficial positiva y de manera similar la carga superficial negativa atrae cationes (Kumar et al., 2014). Gracias a estas propiedades la magnetita ha sido empleada en la remoción de varios aniones y cationes (Tabla 6). De acuerdo con la Tabla 6, la magnetita natural sin modificar ha podido emplearse esencialmente en la remoción de cationes considerados peligrosos (Petrova et al., 2011; Giménez et al., 2007) a la salud humana, así como de cationes de isotopos radioactivos (Todorovic et al., (2007)). En el caso de aniones, el mineral debe ser modificado con La, Al o Zr, cuando el flúor se encuentra con otros iones (Kumar et al., (2014), e incluso cuando no existen otros coiones (García-Sánchez et al., 2016; Özbunar et al., 2017).

**Tabla 6.** Magnetita usada como material adsorbente

Anión/Catión	Tipo	Referencia
Cs <sup>+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ce <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , As <sup>5+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Se <sup>6+</sup> , Cr <sup>6+</sup> y Eu <sup>3+</sup>	Natural	Petrova et al., (2011)
<sup>137</sup> Cs <sup>+</sup> , <sup>85</sup> Sr <sup>2+</sup> y <sup>60</sup> Co <sup>2+</sup>	Natural	Todorovic et al., (2007)
As <sup>3+</sup> y As <sup>5+</sup>	Natural	Giménez et al., (2007)
F <sup>-</sup>	Modificada	García-Sánchez et al., (2016)
F <sup>-</sup> y PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Modificada	Kumar et al., (2014)
F <sup>-</sup>	Modificada	Özbunar et al., (2017)

Estudios sobre la cristalografía de la magnetita (Cornell et al., 2003) indican que grupos hidroxilos superficiales pueden estar coordinados a uno, dos o tres átomos de hierro subyacentes, determinando de esta manera tres tipos de hidroxilos superficiales y uno combinado, con distinta influencia de unión química (Hiemstra y Riemsdijk, 1999) que facilitan la adsorción de cationes o aniones (Bhatnagar et al., 2011). La Figura 8 esquematiza los tipos de hidroxilos superficiales, y de acuerdo con la figura, si se asume una carga de +1/2

del enlace Fe-O, se tendrán cargas superficiales aparentes de  $-1/2$ ,  $0$ , y  $+1/2$  de los hidroxilos superficiales, pero la formación de estos grupos dependerá de la estructura del cristal y el desarrollo de caras distintas de los cristales.



**Figura 8.** Grupos hidroxilos superficiales en óxidos de hierro: Simple coordinado, doble coordinado, triple coordinado y geminal.

### 1.3.3. Desionización capacitiva de fluoruro

La desionización capacitiva es una tecnología emergente y alternativa a las tecnologías existentes siendo ésta eficiente y amigable con el medio ambiente. Su principio se basa en la aplicación de una diferencia de potencial (polarización) eléctrica entre dos electrodos, acomodados generalmente de manera paralela, por donde circula la solución a tratar. Los electrodos polarizados atraerán los iones de carga opuesta, y estos serán adsorbidos mediante un mecanismo similar al proceso de adsorción tradicional. La desionización capacitiva ha sido utilizada para desalinización de fluoruros presentes en soluciones acuosas, empleando celdas con múltiples espaciamentos entre electrodos por donde fluye la solución acuosa a tratar, donde el diseño del electrodo es de vital importancia. De acuerdo a (Simon et al., 2018), un electrodo adecuado para desionización capacitiva debe poseer las siguientes propiedades:

- Gran área específica.
- Alta conductividad electrónica.
- Escalable.
- Económico.

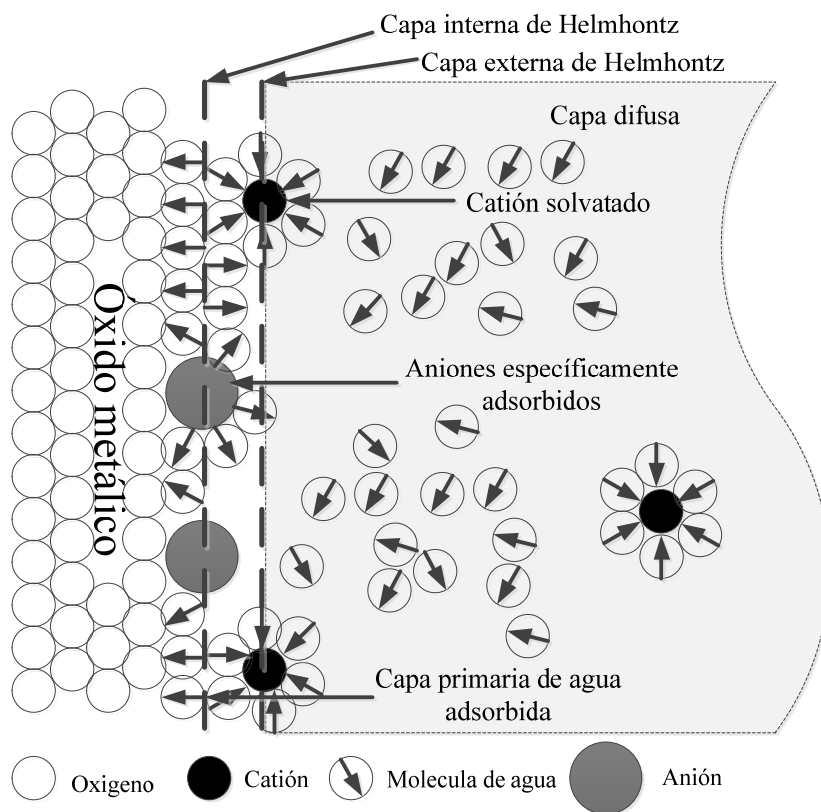
Los materiales reportados para la remoción de fluoruros solo han sido carbón activado (Tang et al., 2016; Li et al., 2018; Li et al., 2017; Wu et al., 2016; Gaikwad y Balomajumder, 2018; Gaikwad y Balomajumder, 2017; Tang et al., 2015) y alúmina activada (Lounici et al., 1997; Lounici et al., 2004). Ambos materiales si bien son empleados en desionización capacitiva, por su área superficial alta, presentan inconvenientes. En el caso del carbón activado se requiere de una modificación de su superficie para hacer una adsorción selectiva del fluoruro, y en el de la alúmina, la cual se caracteriza por contener Al y presenta selectividad hacia el ion, es menos económica que el carbón activado, y el Al puede pasar a la solución como es el caso del proceso de adsorción.

El fenómeno por el cual el ion es removido se conoce como electroadsorción. Este es un proceso de adsorción o desorción del ion causado por la polarización de un electrodo, la cual acelera el proceso de adsorción e incrementa la capacidad de adsorción (Beralus et al., 2014). La electroadsorción depende del pH, temperatura (Sharma et al., 2013), radio de hidratación (Li et al., 2016), condiciones de operación (Mossad y Zou, 2012), reacciones faradaicas no deseadas (He et al., 2016), espesor del adsorbente (Porada et al., 2012) y la naturaleza del adsorbente (Jia y Zhang, 2016).

La desionización capacitiva promueve la acumulación de un exceso de cargas que se sitúan en las interfases formadas entre los electrodos y la solución. Esto promueve la formación de una doble capa eléctrica sobre la interfase sólido/líquido y de esta manera se reduce la presencia de contraiones en el seno de la solución (Oren, 2008). Los valores de los potenciales aplicados en estos casos están limitados a las posibles reacciones faradaicas tanto en el ánodo como en el cátodo, las cuales generan fluctuaciones de pH en la solución (He et al., 2016). Estas reacciones pueden ser atribuidas a la electrolisis del agua, contaminación tanto orgánica como inorgánica del agua, reducción del oxígeno disuelto en el agua y reacciones irreversibles del material de la superficie de los electrodos (oxidación del ánodo o deposición de metales en el cátodo) (Shapira et al., 2016).

De acuerdo a la Figura 9, la doble capa eléctrica está conformada por una capa compacta adyacente a la superficie del electrodo (capa de Helmholtz), y una segunda capa que se desarrolla posteriormente a la primera con un mayor desorden entre los iones (capa

difusa) (Oladunni et al., 2018). Los iones pueden ser adsorbidos tanto física como químicamente en la superficie del electrodo; sin embargo, en la desionización capacitiva se considera en mayor proporción la adsorción física (fisisorción) debido a que la mayor acumulación de iones se debe a la contribución de la doble capa eléctrica formada en la interfase sólido/líquido reduciendo la contribución por difusión o sin considerar el gradiente de concentración como una fuerza motriz para el transporte (Biesheuvel et al., 2009). El grado de desalinización en primer grado está influenciado por la adsorción química (quimisorción) y posteriormente a través de la polarización del adsorbente, ya que al revertir la polarización en los electrodos los iones quimisorbidos no se desorberán (Porada et al., 2013). No obstante, el proceso de desionización capacitiva si se puede llevar a cabo sin una etapa previa de adsorción.



**Figura 9.** Modelo esquemático de la doble capa eléctrica en una interfase óxido/solución.

Las condiciones de operación del proceso de desionización capacitiva afectan directamente a la concentración del efluente, viéndose reflejadas en la eficiencia y energía

consumida (Mossad y Zou, 2012) (Tabla 7). Las principales variables que se evalúan son (Mossad y Zou, 2012; Liu et al., 2015):

- Concentración del efluente
- Flujo volumétrico
- Temperatura
- Espesor de adsorbente en el electrodo
- Potencial
- Tiempo de retención o de residencia

**Tabla 7.** Influencia de los parámetros de operación en el proceso de desionización capacitiva

Variable	Caso	Eficiencia	Energía
<b>Concentración</b>	↑	↓	↑
Flujo volumétrico	↑	↓	↓
Temperatura	↑	↓	↑
Espesor del adsorbente en el electrodo	↓	↑	
Potencial	↑	↑	
Tiempo de residencia	↑	↑	

#### 1.3.4. Preparación de electrodos para desionización capacitiva de fluoruro

Los electrodos basados en carbón (carbón activado, nanotubos de carbón y grafeno) han sido los materiales más populares debido a su área superficial alta, bajo costo, resistencia a la corrosión y buena conductividad eléctrica (Ahmed y Tewari, 2018; Huang et al., 2017). En la elaboración de electrodos de carbón activado (Li et al., 2016) se ha reportado el uso de fluoruro de polivinilideno (PVDF, por sus siglas en inglés) como agente aglomerante/adherente.

Materiales como los nanotubos de carbono y grafeno poseen propiedades eléctricas extraordinarias, han sido usados en la remoción de contaminantes (Bharath et al., 2017), y el PVDF ha sido considerado también como aglomerante.

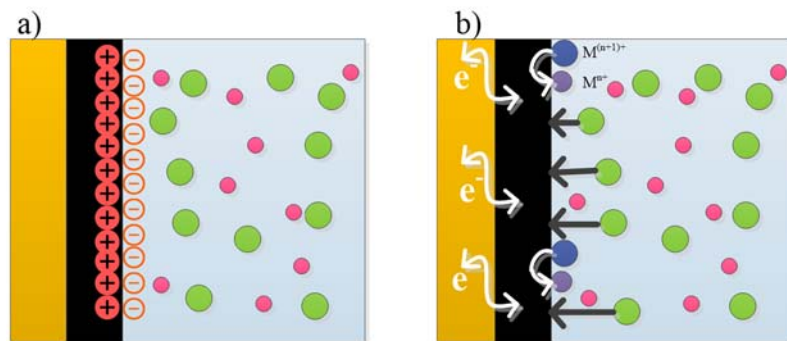
Los trabajos reportados sobre desionización capacitiva para remover el flúor utilizan generalmente PVDF como agente adherente, N, N-dimetilacetamida como solvente y el carbón activado como adsorbente (Gaikwad y Balomajumder, 2018; Tang et al., 2015; Tang et al., 2016; Li et al., 2017; Wu et al., 2016; Gaikwad et al., 2018; Li et al., 2018).

Actualmente, los materiales base carbón son utilizados preponderantemente como electrodos para la remoción de fluoruro; no obstante, electrodos de óxidos metálicos de transición, que se caracterizan por tener un comportamiento de un pseudocapacitor (Augustyn V. et al., 2014), podrían ser empleados en la desionización capacitiva.

### **1.3.5. Pseudocapacitancia**

Los capacitores de doble capa eléctrica se caracterizan por presentar interacciones de tipo electrostáticas en la interfase de los electrodos (sin reacciones faradaicas). Por otra parte, los pseudocapacitores se caracterizan por no llevar a cabo un proceso puramente capacitivo ni un proceso puramente faradaico, si no que coexisten (hibrido) ambos fenómenos ocupando un lugar entre baterías y capacitores de doble capa eléctrica (Jiang y Liu, 2019) (ver Figura 10).

Se ha estudiado la aplicación de electrodos compósitos de carbón/óxido metálico para su aplicación como supercapacitores, ya que el óxido metálico ofrece una alta densidad de energía lo que incrementa su capacidad de almacenar energía (capacitor) (Abbas et al., 2018) y por ende podrían favorecer el proceso de desalinización.



**Figura 10.** Diagrama del mecanismo de acumulación de carga en supercapacitores:  
a) capacitor de la doble capa eléctrica b) baterías.

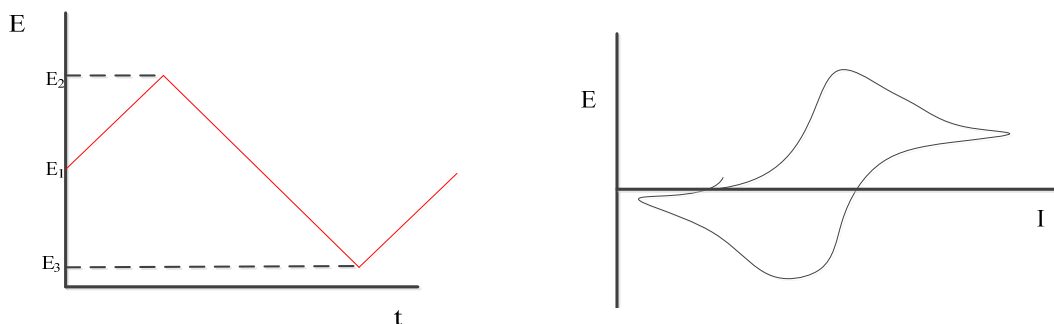
Los óxidos de metales de transición han sido investigados para su aplicación como pseudocapacitores en electrolitos acuosos. El comportamiento depende del material, propiedades de hidratación y del electrolito. Los más importantes son  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ya que existen pocos reportes de ellos (Augustyn et al., 2014).

### 1.3.6. Técnicas electroquímicas en el estudio de CDI de flúor

#### 1.3.6.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica ampliamente empleada para investigar los procesos de reducción y oxidación de especies. Este método es una técnica de barrido de potencial a una velocidad constante. De acuerdo con la Figura 11, el barrido de potencial comienza desde un potencial ( $E_1$ ) hasta un potencial ( $E_2$ ), y posteriormente se conduce a un potencial ( $E_3$ ) para después regresar al potencial de partida ( $E_1$ ). Esta técnica da como resultado voltamperogramas, donde el eje  $x$  representa un parámetro impuesto sobre el sistema, aquí el potencial ( $E$ ), mientras que el eje  $y$  en respuesta corresponde a una corriente ( $I$ ), resultante de procesos de oxidación y reducción.





**Figura 11.** Perfil de potencial-tiempo para voltamperometría cíclica

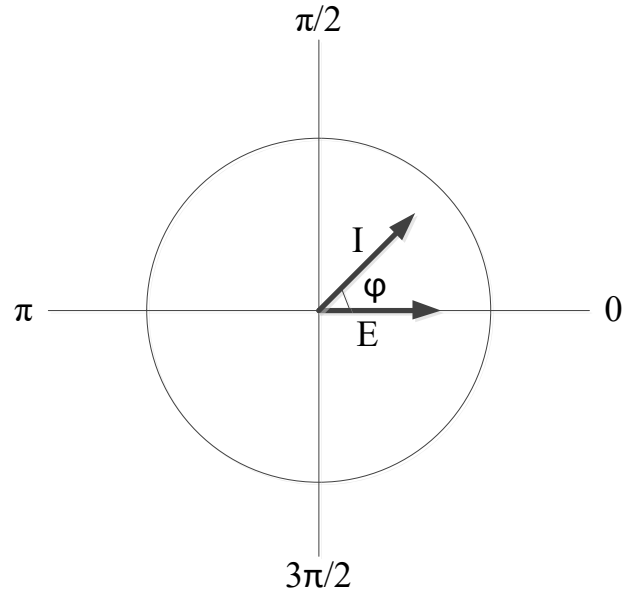
En desionización capacitiva la voltamperometría cíclica se efectúa para evaluar las características capacitivas del material del electrodo mediante el cálculo de la capacitancia específica:

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I dE}{m v \Delta E} \quad (13)$$

Expresión donde  $C$  es la capacitancia específica ( $F g^{-1}$ ),  $\int_{E_1}^{E_2} I dE$  es el área bajo la curva en el voltamperograma cíclico,  $m$  es la masa (g) del adsorbente,  $v$  es la velocidad de barrido ( $V s^{-1}$ ) y  $\Delta E$  es la diferencia de potencial de variación. La capacitancia específica representa la acumulación de carga sobre la superficie del electrodo durante el proceso de carga y descarga.

### 1.3.6.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite conocer el rendimiento de los electrodos en términos de efectos cinéticos. A diferencia de otras técnicas de caracterización, el método de EIS permite el análisis de varias propiedades importantes tales como, capacidad específica, efectos de difusión, resistencia de contacto, etc. (Lenz et al., 2020). Esta técnica emplea señales sinusoidales como perturbación de un potencial o corriente. A partir de un fasor (ver Figura 12), el potencial y la corriente sinusoidales se representan como:



**Figura 12.** Diagrama del fasor mostrando la corriente y el potencial separados por el ángulo  $\varphi$

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t \quad (14)$$

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \varphi) \quad (15)$$

Donde  $\varphi$  es el ángulo en el que rota el vector sobre el diagrama polar,  $\omega$  es la frecuencia (Hz o  $\text{s}^{-1}$ ),  $\Delta E$  es la variación de potencial (V),  $\Delta I$  es la variación de corriente (A) y  $t$  es el tiempo (s). Para un capacitor, la capacitancia se define como:

$$q = CE \quad (16)$$

donde  $q$  es la carga eléctrica en coulomb (C) y  $C$  es la capacitancia en faradio (F). En el caso de la corriente en un capacitor:

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dE}{dt} = \omega C \Delta E \cos \omega t = \frac{\Delta E}{X_c} \text{ sen } \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (17)$$

Donde  $X_c = \left( \frac{1}{\omega C} \right)$  es llamado reactancia capacitiva ( $\text{s F}^{-1}$ ). Los componentes del fasor pueden ser representados con un diagrama donde la componente real se encuentra en las

abscisas y el componente imaginario en las ordenadas. El potencial puede ser medido a partir de la corriente mediante la expresión:

$$E = -jX_C I \quad (18)$$

Donde  $j$  representa la componente imaginaria. En un sistema donde se tiene un capacitor y una resistencia,  $R$ , conectadas en serie

$$E = E_R + E_C = I (R - jX_C) \quad (19)$$

$$E = IZ \quad (20)$$

Donde

$$Z = (R - jX_C) \quad (21)$$

$$Z = Z' + Z'' \quad (22)$$

es llamada impedancia ( $\Omega$ ).  $Z'$  representa la parte real ( $\Omega$ ) mientras  $Z''$  representa la parte imaginaria ( $\Omega$ ). Mediante esta técnica se originan tres principales gráficos:

- Nyquist
- Bode-Modulo
- Bode-Fase

Estos gráficos pueden ser analizados a través de circuitos eléctricos equivalentes combinando elementos eléctricos como resistencias, capacitores e inductores. En esta forma, las resistencias se asocian con las reacciones de los electrodos, la resistencia a la transferencia de carga, la conductividad de la solución o la resistencia de la solución. Los capacitores e inductores son asociados generalmente con la carga de la doble capa eléctrica y con procesos de adsorción, respectivamente (Larios-Durán R., (2007)).

#### 1.3.6.3. Voltametría de corriente alterna

Esta es una técnica de impedancia, en la cual es posible controlar la variación del potencial (corriente continua) aplicado, mientras una amplitud se emplea para superponer un

potencial (corriente alterna) para producir una respuesta sinusoidal de la corriente. El inverso de la impedancia ( $1/Z$ ) se conoce como admitancia  $Y$  con unidades de siemens (S).

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = Y' + Y'' \quad (23)$$

La impedancia de un capacitor se compone por:

$$Z_{capacitor} = \frac{1}{j\omega C_{dce}} \quad (24)$$

$$Y_{capacitor} = j\omega C_{dce} \quad (25)$$

$$C_{dce} = \frac{Y''}{\omega} \quad (26)$$

A partir de este último término es posible calcular la capacitancia de la doble capa eléctrica,  $C_{dce}$ , mediante la componente imaginaria de la admitancia dentro de un rango de potencial aplicado. La capacitancia de la doble capa permite además calcular el espesor interplanar a través de la expresión basada en el modelo de Helmholtz:

$$d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{C_{dce}} \quad (27)$$

Expresión donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $d$  es la distancia interplanar o espesor entre dos planos de átomos.

## **Justificación**

La presencia de flúor en agua subterránea genera una problemática de abastecimiento dado que generalmente este tipo de suministro supera el límite permisible recomendado por las normas internacionales. La ingesta directa o indirecta (alimentos) de agua por arriba del límite, promueve el desarrollo de problemas de salud en dientes y huesos. En consecuencia, es necesario fomentar el desarrollo de técnicas de remoción de fluoruros para lograr concentraciones menores a la normativa. La desionización capacitiva es una tecnología emergente, novedosa y de bajo costo para su empleo en la reducción del flúor en el agua, la cual podría ser utilizada como medio para mejorar la capacidad de adsorción de un mineral de hierro debido al campo eléctrico suministrado y de esta manera remover al fluoruro, como la magnetita, evitando así el uso de reactivos químicos adicionales para su modificación.

## **Hipótesis**

La capacidad de adsorción del mineral magnetita se incrementará mediante un mecanismo de electroadsorción sin requerir una modificación de su química superficial, lo que permitirá una remoción más eficiente que la lograda con el proceso de adsorción usando el mismo adsorbente.

## **Objetivo**

Estudiar la fenomenología de la electroadsorción del fluoruro durante el proceso de desionización capacitiva usando magnetita como material adsorbente de electrodo y una solución sintética que simule agua de pozo como influente.

## **Objetivos específicos**

- Estudiar el efecto producido por el campo eléctrico frente al proceso de adsorción.
- Observar la influencia de la presencia de contraiones en muestra de agua natural.
- Estudiar la interacción magnetita-fluoruro en la interfase del electrodo con magnetita.

## 2. Metodología experimental para el estudio de la desionización capacitiva de flúor usando electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante

El adsorbente empleado en este estudio fue magnetita natural de Peña Colorada Co. del estado de Colima, México. Este mineral proviene de un concentrado por hidrociclones donde no se han añadido reactivos químicos. García-Sánchez et al. (2016) determinó un área de  $0.62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para este mineral. Los reactivos para preparar el electrodo y hacer las pruebas experimentales se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Reactivos para emplear

Reactivo	Grado	Fabricante	Pureza
Fluoruro de sodio (estándar)	Analítico	Thermo Scientific Orion	$\geq 98\%$
Cloruro de sodio	Reactivo	J. T. Baker	$\geq 98\%$
Sulfato de sodio	Reactivo	Productos Químicos de Monterrey	$\geq 98\%$
Nitrato de sodio	Reactivo	Golden bell	$\geq 98\%$
Fluoruro de sodio	Reactivo	Mallinckrodt	$\geq 98\%$
Carbonato de sodio	Reactivo	Fermont	$\geq 98\%$
Fluoruro de polivinilideno	Reactivo	Sigma Aldrich	
Nafión	Reactivo	Sigma Aldrich	
N-N-dimetiletilamina	Reactivo	Sigma Aldrich	

El mineral se sometió a un proceso de tamizado en húmedo con el fin de tener un tamaño de partícula mayormente homogéneo mediante dos tamaños de malla (#140 y #170) para separarlo en 2 rangos de tamaño:

- Mayor a  $105 \mu\text{m}$  (#140).
- Entre  $105$  y  $88 \mu\text{m}$  (#170).

Se seleccionó el tamaño de partícula correspondiente la malla #170 debido a que ya se ha considerado este tamaño anteriormente (Gamboa-Gómez, 2018).

## 2.1. Pruebas de caracterización de magnetita natural

### 2.1.1. Determinación del punto de carga cero

Para determinar el punto de carga cero se evaluó empleando un método de titulación ácido-base propuesto por Babic et al. (1999) preparando soluciones de 25 mL de NaCl 0.1 N, HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N. Usando una micropipeta se adicionaron 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 y 5 mL de HCl 0.1 N a matraces volumétricos de 25 mL. En otros matraces del mismo volumen, se agregaron las mismas cantidades de NaOH 0.1 N; todos los matraces se aforaron hasta 25 mL con la solución de NaCl 0.1 N. Las soluciones de HCl y NaOH son soluciones neutralizantes de las cargas superficiales de la magnetita; se considera que el HCl neutraliza las cargas negativas (sitios básicos) y el NaOH los sitios ácidos (cargas positivas).

Estas soluciones preparadas se conservaron en los matraces aforados, en los cuales se hizo burbujear nitrógeno durante 3 a 5 min solo sobre la superficie de la solución para remover el oxígeno en la atmosfera del recipiente. Los recipientes se dejaron en contacto con la solución durante 5 días y se agitaron por un minuto cada 3 h. Estas soluciones correspondieron al blanco. Una vez terminado el periodo de tiempo se procedió a medir el pH de la solución.

Nuevamente, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente con 0.1 g de magnetita y al termino de los 5 días de contacto se procedió a tomar la medición de pH. La carga superficial se evaluó por medio de la ecuación siguiente:

$$C_S = \frac{C_N(V_B - V_A)F}{m} \quad (28)$$

Donde  $C_N$  es la concentración de la solución neutralizante agregada ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $C_S$  la carga superficial del adsorbente ( $\text{C g}^{-1}$ ),  $F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $m$  la masa de adsorbente,  $V_A$  el volumen de la solución neutralizante con adsorbente al mismo pH

de la solución anterior (L), y  $V_B$  el volumen de la solución neutralizante sin adsorbente a un determinado pH (L).

### 2.1.2. Difracción de rayos X

Se analizó por difracción de rayos X la magnetita, con un equipo Bruker D8 difractor de rayos X avanzado con ánodo de Cu, escaneos de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ . El análisis incluyó pasos de  $2\theta$  de  $0.2^\circ$  y tiempo de conteo de 0.3 s. Los espectros fueron corregidos al fondo y normalizados. Los difractogramas convencionales fueron usados para identificar el compuesto y para verificar la estructura cristalina usando el programa Difracc.Suite® EVA.

### 2.1.3. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido se llevó a cabo mediante el equipo JEOL a 15 kV, empleando un detector de electrones secundarios para observar la presencia de las partículas de magnetita sobre la superficie del electrodo y como estas están en contacto con el colector de corriente.

Las muestras fueron montadas en un portamuestras empleando resina epóxica (Buehler® 20-8140-032) y posteriormente dejándolas estáticas durante el proceso de fraguado. Una vez endurecidas, las muestras fueron desbastadas mediante papel abrasivo de diferentes grados hasta eliminar el exceso de resina y exponer la superficie de análisis. Antes del análisis, la muestra fue recubierta con una capa de oro, y se colocó una cinta de grafito en la parte inferior en contacto con el portamuestra para permitir una buena conexión eléctrica durante el análisis.

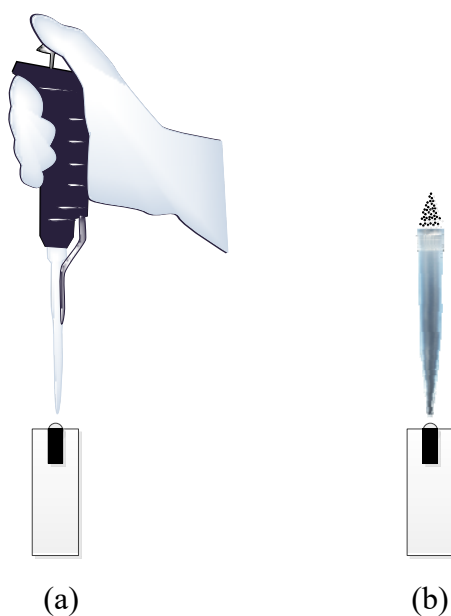
## 2.2. Estudios de microelectrolisis en celda con arreglo de tres electrodos

El electrodo de magnetita consistió en un colector de corriente donde se colocó el mineral. El colector de corriente fue un electrodo de grafito de 4 mm de diámetro insertado en un cilindro de teflón. Éste fue pulido hasta alcanzar una superficie sin grietas o hendiduras, usando hojas abrasivas de carburo de silicio Fandeli® de grano 150, 400, 1000, 1200 y agua desionizada como lubricante. Para limpiar las impurezas restantes del pulido, el grafito se puso en un baño ultrasónico por 5 min. Posteriormente se secó a  $50^\circ\text{C}$  durante 1 h usando



una estufa, transcurrido este tiempo el electrodo se dejó enfriar a temperatura ambiente para después pesarlo.

El Nafion® y el PVDF se consideraron como matriz para colocar la magnetita sobre la superficie del colector de corriente. La resina de PVDF (1 hojuela) se solubilizó mediante el empleo de 300  $\mu\text{L}$  de N, N Dimetilacetamida como solvente orgánico. Una vez seco el colector de corriente, se adicionó una gota de 16.57  $\mu\text{L}$  de Nafion® o 6  $\mu\text{L}$  de PVDF y después 3 mg del mineral magnetita (ver Figura 13). Finalmente, el sistema grafito/magnetita se introdujo en una estufa a 60°C para eliminar el exceso de solvente orgánico.



**Figura 13.** Preparación de electrodos: a) Colocación de agente aglomerante b) colocación de magnetita.

El sistema de tres electrodos usado fue el electrodo de trabajo (colector de grafito con la mezcla de magnetita), una barra de grafito como contraelectrodo y el electrodo de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})/0.650 \text{ V vs SHE}$ ) como referencia.

### 2.2.1. Caracterización del electrodo

Las propiedades electroquímicas del mineral magnetita se estudiaron por: a) voltamperometría cíclica, b) espectroscopia de impedancia electroquímica, y c) voltametría de corriente alterna

empleando dos equipos potenciostato/ galvanostato Autolab® modelo PGSTAT30 y Autolab® PGSTAT128N. Estos equipos fueron controlados por el software General Purpose Electrochemical System 4.9 y NOVA 2.0 respectivamente.

#### 2.2.1.1. Voltamperometría cíclica

Empleando la celda con arreglo de tres electrodos descrita anteriormente, se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  de un potencial de  $-0.9 \text{ V}$  a  $0.3 \text{ V}$  durante 10 ciclos en los siguientes casos:

- Electrodo de grafito
- Electrodo con Nafion® sin magnetita
- Electrodo con PVDF sin magnetita
- Electrodo con Nafion® y magnetita
- Electrodo con PVDF y magnetita

#### 2.2.1.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Para esta técnica se empleó la celda con arreglo de tres electrodos mencionada anteriormente. El barrido de frecuencia fue de  $10 \text{ kHz}$  a  $0.1 \text{ Hz}$  con siete puntos por década y  $0.01$  de amplitud. Se estudiaron los siguientes casos:

- Electrodo de grafito
- Electrodo con Nafion® sin magnetita
- Electrodo con PVDF sin magnetita
- Electrodo con Nafion® y magnetita
- Electrodo con PVDF y magnetita

Se generaron los gráficos de Nyquist, Bode-fase y Bode-modulo a partir de los datos obtenidos durante la técnica, identificando en esta sección la frecuencia a partir de la cual se inicia la capacitancia.

### 2.2.1.3. Voltametría de corriente alterna

Esta técnica se aplica a continuación de la anterior, a partir de la frecuencia en la cual inicia la capacitancia. Una vez seleccionada la frecuencia, se realizó un barrido de potencial de corriente continua en función de la corriente alterna de  $-0.9$  V a  $0.3$  V.

### 2.2.2. Efecto de la concentración de iones y pH de la solución

Se realizaron las siguientes técnicas electroquímicas para la evaluación de la interacción de la interfase de la magnetita con el medio conteniendo los distintos aniones presentes en una muestra de agua real de pozo. Los aniones considerados fueron fluoruro, sulfato, cloruro, nitrato y carbonato. Primeramente, se inició a un pH de 6 (pH de agua desionizada) y posteriormente a un pH de 8 para estudiar la química superficial de la magnetita.

#### 2.2.2.1. Voltamperometría cíclica

La concentración de las soluciones se varió dentro de un rango entre la que se encuentra la concentración real de aniones determinada en una muestra de agua natural de pozo. En la Tabla 9 se muestran las concentraciones a las que fueron preparadas las soluciones y así mismo una muestra de agua sintética de agua de pozo.

**Tabla 9.** Concentración de las soluciones de los distintos aniones. \*Concentración del ion en una muestra de agua natural de pozo

Anión	Concentración (ppm)		
<b>Fluoruro</b>	1	4*	10
<b>Sulfato</b>	10	27.52*	60
<b>Cloruro</b>	1	4.5*	10
<b>Nitrato</b>	1	1.2*	10
<b>Carbonato</b>	25	46.52*	75

La voltamperometría cíclica se obtuvo en un intervalo de potencial de  $-0.9$  a  $0.3$  V con una velocidad de barrido de  $50$  mV s<sup>-1</sup> mediante diez ciclos con el electrodo grafito/Nafion®/magnetita. En esta misma técnica se continuó incrementando la

concentración del anión de forma individual, cambiando entre uno y otro hasta llegar al empleo de la muestra de agua sintética del agua de pozo con concentraciones reales.

#### 2.2.2.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

El estudio de la interfase sólido/líquido mediante espectroscopia de impedancia electroquímica se realizó empleando las concentraciones de la Tabla 11 y aplicando un potencial de 0.3 V/ESS antes de iniciar el barrido de la frecuencia de 10 kHz a 0.1 Hz.

#### 2.2.2.3. Voltametría de corriente alterna

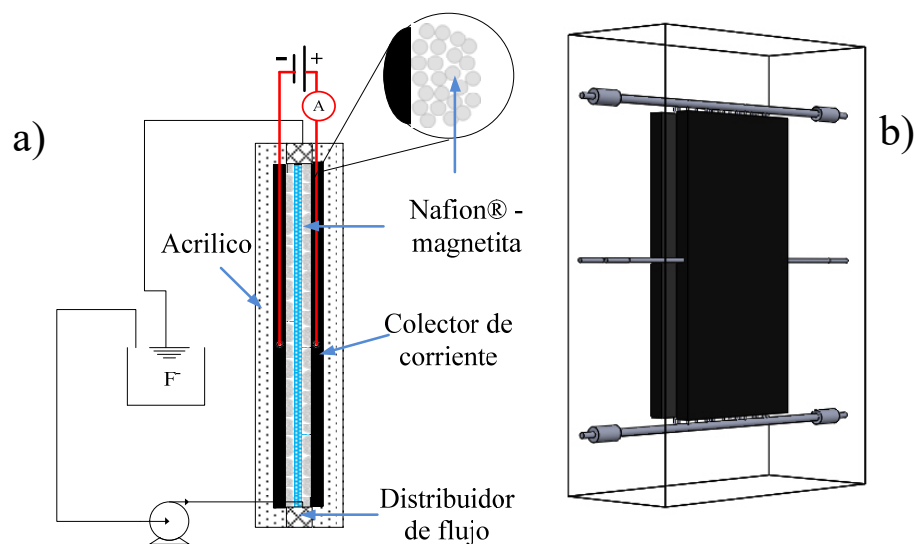
Los estudios de doble capa eléctrica se realizaron mediante la técnica de Voltametría de corriente alterna, a través de los estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica se determinó la frecuencia a la cual inicia la capacitancia del sistema. Esta frecuencia se mantiene constante durante el barrido de potencial de  $-0.9$  V a  $0.3$  V a una velocidad de  $1$  mV  $s^{-1}$  obteniendo los valores de admitancia imaginaria correspondiente a un capacitor y finalmente con el cálculo del espesor interplanar mediante el diagrama  $C_{dl}$  vs E. A partir de estos valores se procedió a calcular el espesor interplanar para cada anión a su distinta concentración en el medio.

### 2.3. Pruebas de desionización capacitiva

En esta etapa el colector de corriente fue una placa de grafito ( $8 \times 4 \times 0.9$  cm) y sobre este se aplicó una mezcla de 1 mL de Nafión® y 0.6 g de magnetita. La celda fue de acrílico de tal manera que las placas queden frente una de otra. El contraelectrodo es preparado de la misma manera, y la separación de las dos placas es de 0.7 cm gracias a una placa distribuidora de flujo, y para asegurar el sellado de la celda se empleó empaques de foamy®.

El volumen de la solución sintética a tratar fue 250 mL con una concentración de  $4$  mg  $L^{-1}$  de fluoruro, la cual circuló por la celda a un flujo de  $19$  mL  $min^{-1}$  de tal forma que el tiempo de residencia es de aproximadamente de 1 min, usando una bomba peristáltica MasterFlex® modelo 7018-52. La diferencial de potencial (determinado en las pruebas de microelectrolisis) durante 1 h fue aplicado con una fuente de poder Instek® GPR-3510HD. El circuito de control se completó con un multímetro digital GW Instek® modelo GDM-

8145 para medir potencial de celda, y un multímetro digital GW Instek® modelo GDM-8245 para registrar la corriente de celda. El esquema se muestra en la Figura 14.



**Figura 14.** Sistema de desionización capacitiva: a) Esquema del sistema DC b) Celda en 3D.

El flujo del efluente ingresa por la parte inferior de la celda con ayuda de la bomba peristáltica hasta llenar el espacio interno y alcanzar la salida por la parte superior de la misma. Las conexiones eléctricas se localizan en el centro del colector de corriente y finalmente el distribuidor de flujo permite la homogenización de la entrada del fluido a lo largo del espesor del espacio.

La determinación de la concentración de fluoruro se realizó con un electrodo de ion selectivo (ISE301F), para lo cual se acondicionaron las muestras adicionando una solución de ajuste de fuerza iónica total (TISAB II con CDTA) para eliminar interferencias que llegaran a presentarse por la presencia de otros iones en la solución. Las curvas de calibración fueron realizadas con concentraciones de fluoruro en un rango de 0.5 a 10 mg L<sup>-1</sup> a pH de 7.

### **2.3.1. Cinética de adsorción**

#### 2.3.1.1. Magnetita

La cinética de adsorción se realizó para la concentración de  $4 \text{ mg L}^{-1}$  (máxima concentración reportada en la ciudad de San Luis Potosí (Landín-Rodríguez, 2006) y corroborada experimentalmente), y se determinó a partir de la exposición de la solución de fluoruro a diferentes tiempos. Los tiempos seleccionados fueron: 0, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min. Para ello en distintos tubos se expuso la magnetita a la concentración mencionada y al cumplirse el tiempo determinado se extrajo el líquido para determinar la concentración remanente.

#### 2.3.1.2. Electroadsorción con el electrodo de magnetita

Se determinó a partir de la aplicación de un potencial a la celda de placas paralelas con los electrodos con magnetita. Una solución de concentración de  $4 \text{ mg L}^{-1}$  se hizo fluir a través de la celda y se fue muestreando a distintos tiempos (0, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min) y se determinó la concentración de cada muestra que fue tomada. En un solo grafico se identificaron las capacidades de adsorción atribuidas a cada uno de los casos presentados anteriormente.

### 3. Resultados de la caracterización y electroquímicos de la remoción de flúor contenido en agua sintética vía desionización capacitiva

Un análisis previo del concentrado de magnetita mediante análisis químicos mostró la presencia de potasio, calcio, magnesio y aluminio, así como una concentración baja de sílice. En la Tabla 10 se especifica los porcentajes en peso de los componentes mencionados.

**Tabla 10.** Análisis químicos

% Al	% K	% Na	% Ca	% Mg	%SiO <sub>2</sub>
0.57	0.11	n.d.	0.70	0.19	2.0

\*n.d: No determinado

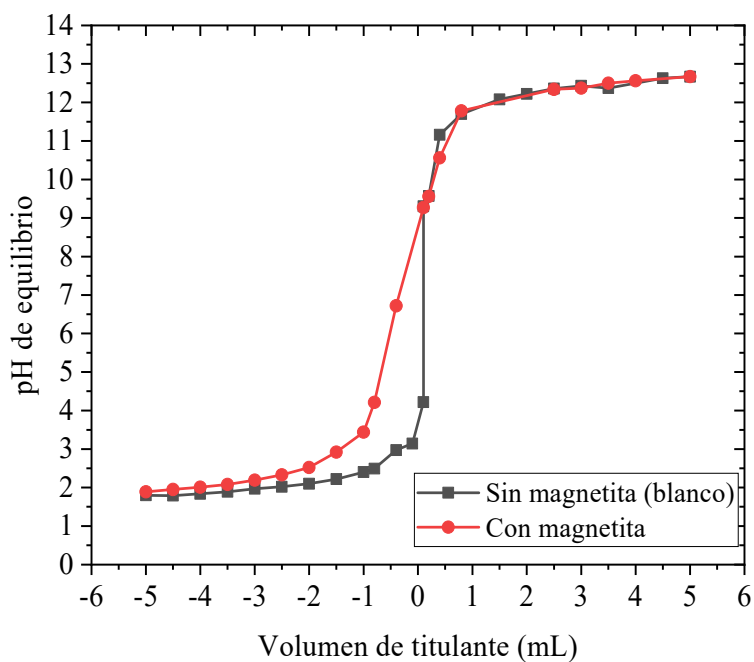
#### 3.1. Caracterización superficial de magnetita

##### 3.1.1. Punto de carga cero

La determinación de este parámetro se obtuvo al colocar la magnetita con soluciones a distintos valores de pH durante un lapso de 7 días y posteriormente medir el pH final. En la Tabla 11 se muestra el volumen de HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N adicionado para un determinado pH, y en la Figura 15 se presenta la curva de titulación ácido-base para el blanco y para la magnetita, observando una variación entre estas debido al efecto superficial que produce la magnetita respecto al blanco.

**Tabla 11.** Datos experimentales de volumen de titulante a un mismo pH de la curva de titulación potenciométrica

Solución con magnetita		Solución sin magnetita	
Volumen de titulante (mL)	pH	Volumen de titulante (mL)	pH
-4.19	2.00	-2.68	2.00
-1.41	3.00	-0.35	3.00
-0.85	3.99	0.06	4.00
-0.68	5.00	0.09	5.00
-0.52	6.00	0.09	6.00
-0.34	7.00	0.09	7.00
-0.15	8.00	0.09	8.00
0.05	9.00	0.09	8.99
0.11	9.30	0.09	9.30
0.18	9.50	0.15	9.5
0.28	10.00	0.24	10.00
0.53	11.00	0.37	11.00
1.45	12.00	1.36	12.00

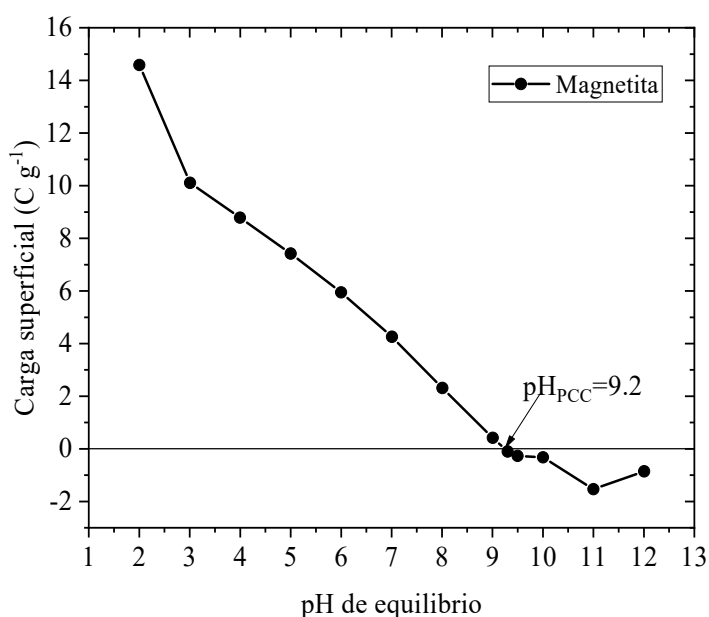


**Figura 15.** Curvas de titulación potenciométricas.



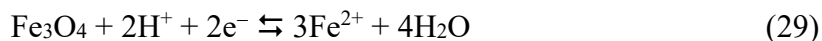
A partir del método propuesto por Babic et al. (1999) se determinó la carga superficial mediante la ecuación 28 y tomando en cuenta los resultados de la Figura 15. A partir de estos cálculos se obtuvo el gráfico de la Figura 16 de la carga superficial contra el pH de la solución.

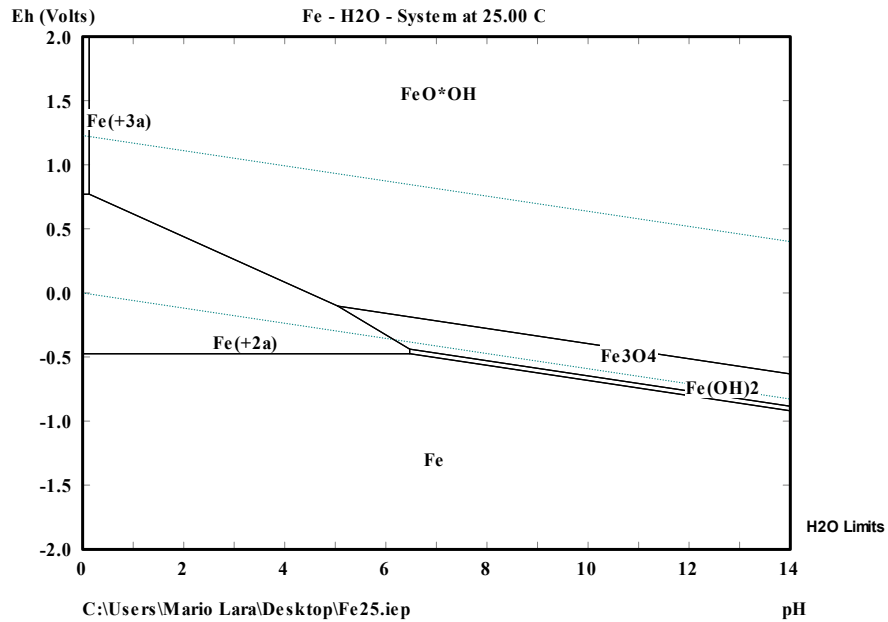
El pH de punto de carga cero posee un valor de 9.2 de acuerdo con la Figura 16 para la magnetita. Lo que significa que por debajo de este valor de pH la magnetita tendrá una carga superficial positiva debido a los grupos superficiales ácidos de la magnetita  $\text{Fe(II,III)OH}_2^+$  favoreciendo de esta manera la adsorción de aniones.



**Figura 16.** Distribución de carga superficial en la magnetita.

La Figura 17 muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C. De acuerdo con el diagrama, si el pH de la solución es menor a 6, es posible que el Fe<sup>3+</sup> contenido en el mineral pudiera ser reducido produciendo Fe(II) si el potencial de electrodo no es cuidado (ecuación 29), lo que reduciría la capacidad de adsorción del sistema. Así, el pH de la solución a tratar jugaría un papel importante, tanto en el mecanismo de remoción de aniones como en su capacidad de adsorción.

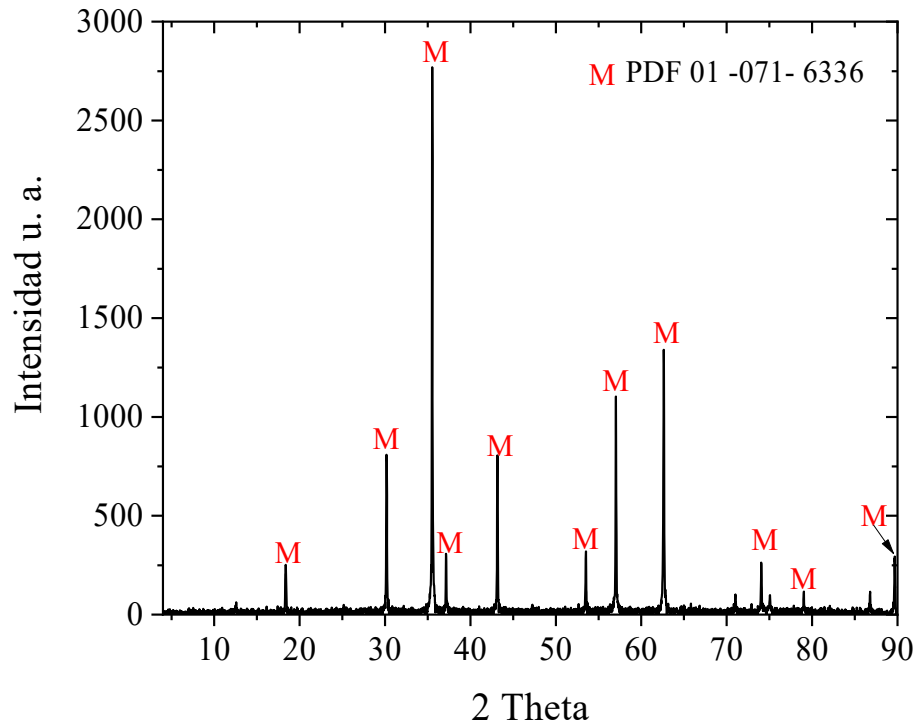




**Figura 17.** Diagrama de Pourbaix Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C.

### 3.1.2. Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X mostró (Figura 18) los picos correspondientes a la magnetita (PDF 01-071-6336), sin la identificación de otras especies minerales presentes. Cabe señalar que tanto el Fe<sup>3+</sup> y el Fe<sup>2+</sup> se encuentra dentro de la celda unitaria de la magnetita.



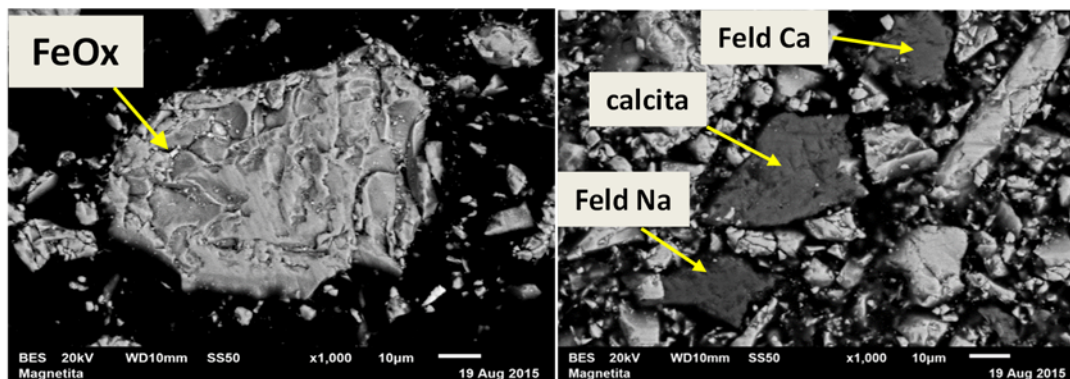
**Figura 18.** Difractograma de la identificación de magnetita.

### 3.1.3. Microscopia electrónica de barrido

Un análisis previo del mineral mediante microscopia electrónica de barrido señala la presencia de óxidos de hierro (magnetita), carbonatos (calcita y dolomita), feldespatos (feldespatos alcalinos y anortita) y cuarzo. En la Tabla 12 se presentan los minerales identificados por microscopia electrónica de barrido (Figura 19):

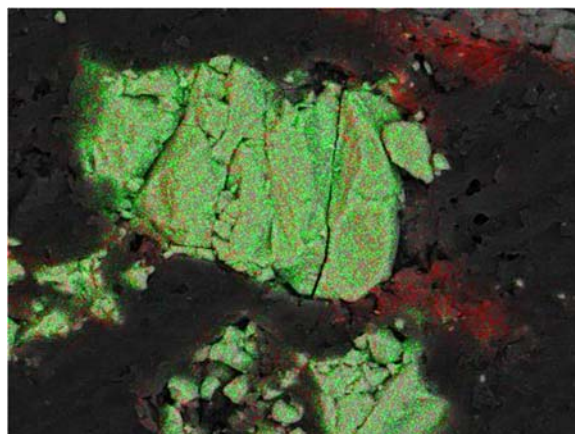
**Tabla 12.** Minerales identificados

Mineral	Porcentaje en peso
Calcita y dolomita	1.8
Cuarzo	0.9
Feldespatos alcalinos y anortita	1.9
Magnetita	95.5



**Figura 19.** Micrografía indicando la presencia de minerales como óxidos de hierro, calcita y feldespatos alcalinos

El análisis mediante microscopia electrónica de barrido de la magnetita junto al aglomerante se muestra en la Figura 20; en ella misma se presenta un mapeo elemental realizado mediante el mismo equipo para el caso de óxidos de hierro y flúor presente en la muestra que es proporcionado por el aglomerante, en el caso de Nafion®. El color rojo señala la presencia del aglomerante sobre la periferia de la partícula de magnetita lo que muestra la unión entre partículas debido a la presencia del aglomerante y así formando un conglomerado.



**Figura 20.** Micrografía de mapeo elemental: verde (FeOX) y rojo (F presente en aglomerante)

## 3.2. Pruebas electroquímicas para el sistema grafito/magnetita

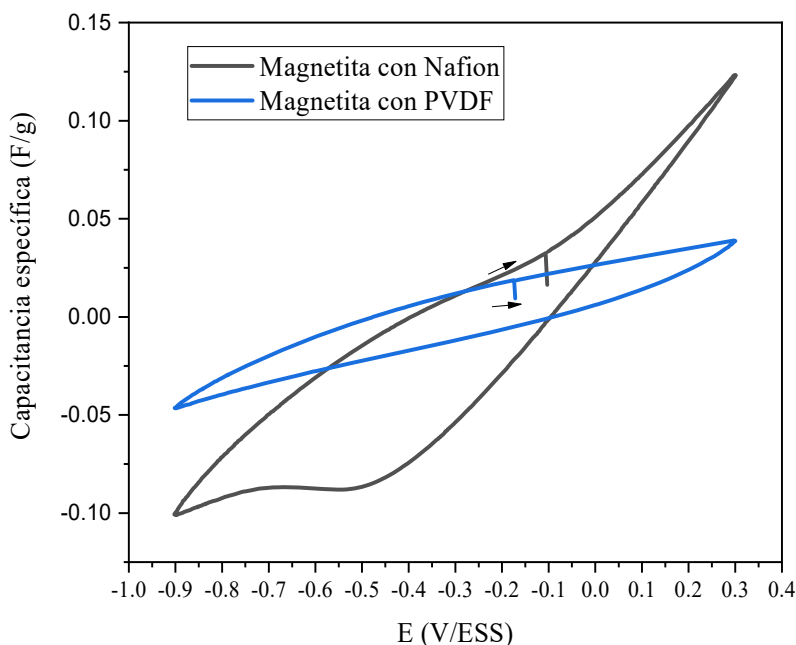
### 3.2.1. Efecto del agente aglomerante

Se emplearon dos agentes aglomerantes en la preparación de los electrodos de mineral magnetita, y su efecto se caracterizó mediante tres técnicas electroquímicas. El estudio mediante voltamperometría cíclica permitió obtener las curvas corriente-potencial características de la zona de corriente capacitiva, y la capacitancia específica se calculó a partir de la ecuación 13 obteniendo de esta manera voltamperogramas de capacitancia específica contra potencial

El comportamiento de la resistencia de la solución debido al tipo de aglomerante se estudió mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, y usando la voltametría de corriente alterna se obtuvo la variación de la admitancia imaginaria con respecto al potencial aplicado para determinar la variación de la capacitancia de la doble capa eléctrica en función del barrido de potencial. Además, la capacitancia de la doble capa eléctrica se determinó con la ecuación (26). La capacitancia de la doble capa eléctrica representa la acumulación de carga en la superficie del electrodo en la ausencia de las resistencias asociadas a la transferencia de carga (Ji et al 2014).

La Figura 21 muestra el efecto del uso de Nafion® y PVDF aplicados en forma de estratos sobre el grafito con mineral. Cuando el mineral con Nafion® se coloca sobre la superficie del grafito empleado como colector de corriente, esencialmente se observó un incremento en la capacitancia a diferencia de electrodo donde se emplea mineral con PVDF. Esta respuesta del colector/Nafion®/magnetita (Figura 21) es característica de un pseudocapacitor de tipo óxidos de espinela inversa  $AB_2O_4$  (Augustyn et al. 2014). En CDI, las respuestas voltamperométricas son típicamente cuadradas debido a los procesos de adsorción/desorción de iones en medio acuoso en función del potencial aplicado. Esta forma no cuadrangular del voltamograma de la Figura 21 es probablemente debido a que cuando el electrodo es polarizado como ánodo, el  $F^-$  estaría adsorbiéndose. Cuando se invierte el barrido de potencial (electrodo polarizado como cátodo), el anión no estaría desorbiéndose, y el pico de capacitancia observado a  $-0.5$  V sería debido a una adsorción del catión (en este

caso el  $\text{Na}^+$ ) (Wang et al 2006). La forma semicuadrangular del voltamperograma grafito/PVDF/magnetita indicaría que el  $\text{F}^-$  se adsorbería/desorbería a la misma velocidad, pero en una cantidad menor; además, parece ser que no habría incorporación significativa del  $\text{Na}^+$  con respecto al electrodo grafito/Nafion®/magnetita.



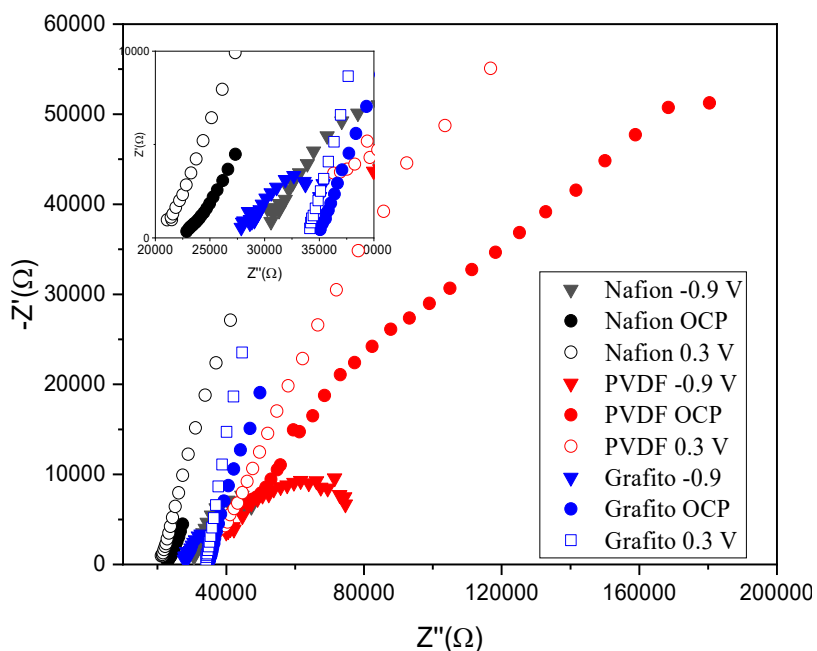
**Figura 21.** Voltamperograma cíclico del efecto del agente adherente de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , solución de  $\text{F}^- 4 \text{ mg L}^{-1}$

En la Figura 22 se muestran los resultados de los diagramas de Nyquist para los casos donde se aplica un potencial más negativo que el OCP, donde no se aplica un potencial (OCP) y la aplicación de un potencial más positivo que el OCP. El diagrama de Nyquist obtenido con espectroscopia de impedancia electroquímica muestra que el sistema es esencialmente capacitivo a bajas frecuencias para ambos aglomerantes.

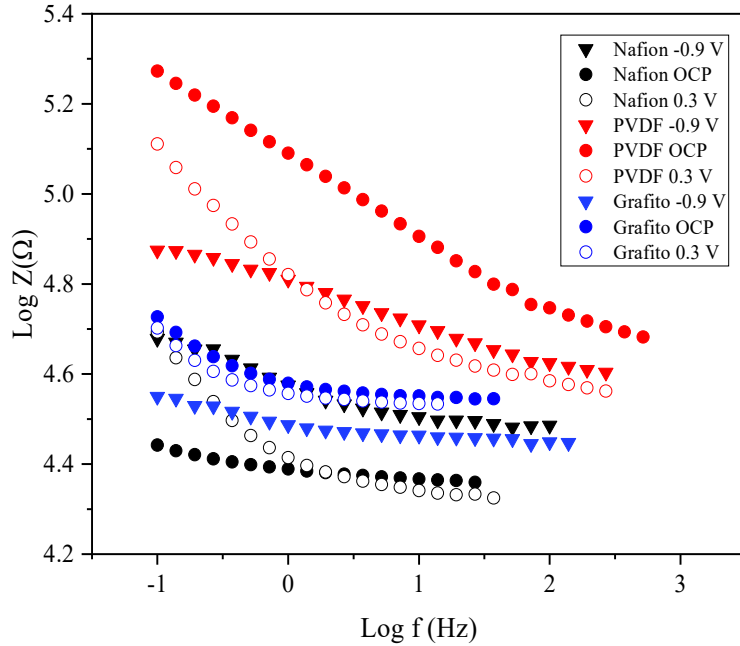
Para el potencial más positivo que el OCP, y que polariza el electrodo como ánodo, muestra que el Nafion® presenta una menor resistencia de la solución con respecto al empleo del PVDF; así, esto indicaría que el Nafion® podría ser usado en la confección del ánodo para la adsorción de aniones. Por otro lado, el PVDF es un polímero hidrofóbico, por lo que la humectación de la interfase es obstruida (Park y Choi, 2010). No obstante, cuando el potencial aplicado es más negativo que el OCP, y que polariza el electrodo como cátodo, este

aglomerante presenta menor resistencia de la solución con respecto a la que produce el Nafion®, lo que señalaría que el PVDF es indicado para la construcción del cátodo. En la literatura se ha reportado la importancia de la concentración del PVDF en la respuesta de adsorción de electrodos. Un aumento de PVDF genera una reducción de la capacitancia, área superficial y la eficiencia de la electroadsorción (Hou et al., 2012). Esto debido a que el PVDF envuelve al material adsorbente sin permitirle una interacción directa en la interfase electrodo/solución, mientras el Nafion® solo crea puntos de unión entre partícula-partícula, tal como se mostró en la micrografía de MEB.

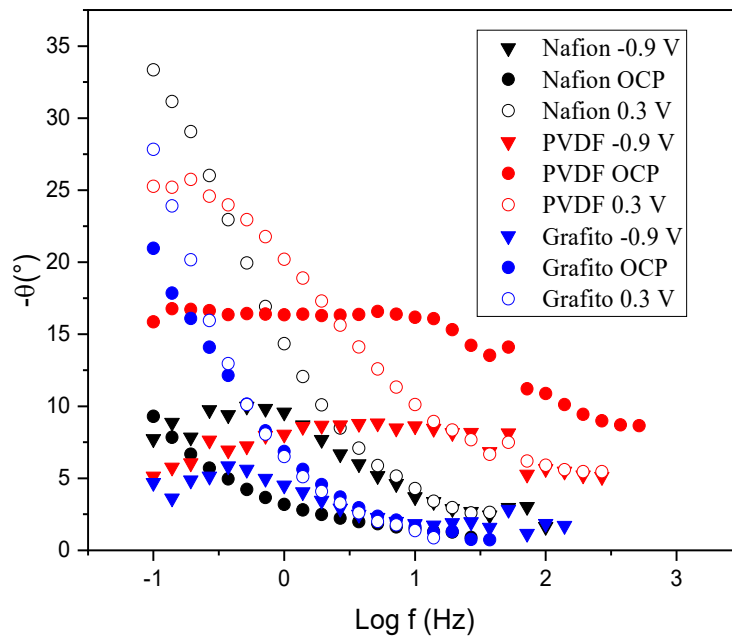
Los diagramas de bode-módulo y de bode-fase Figura 23 y 24 respectivamente presentan la formación de la capacitancia a 10 Hz debido al inicio del crecimiento hacia bajas frecuencias (<10 Hz) que éstos presentan, por lo que la voltametría de corriente alterna se llevó a cabo a esta frecuencia donde se lleva la formación de la capacitancia.



**Figura 22.** Diagrama de Nyquist del efecto del agente aglomerante de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante. Frecuencia 10 kHz a 0.1 Hz, solución de  $F^- 4 \text{ mg L}^{-1}$



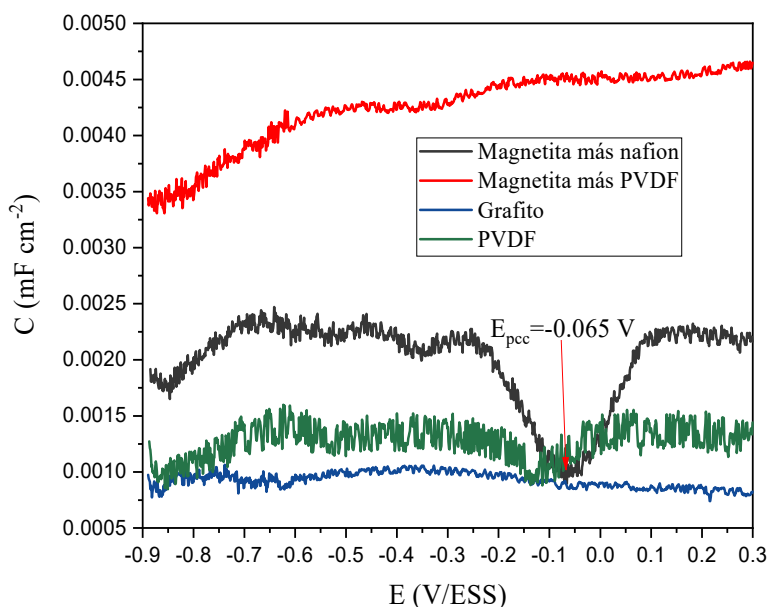
**Figura 23.** Diagrama de Bode-Modulo del efecto del agente adherente de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante. Frecuencia 10 kHz a 0.1 Hz, solución de  $F^-$  4 mg L<sup>-1</sup>



**Figura 24.** Diagrama Bode-Fase del efecto del agente aglomerante de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante. Frecuencia 10 kHz a 0.1 Hz, solución de  $F^-$  4 mg L<sup>-1</sup>



El diagrama C vs E (Figura 25), obtenido por voltametría de corriente alterna fue creado a partir de los valores de admitancia imaginaria (obtenidos por la misma técnica) a través del cálculo de la capacitancia de la doble capa eléctrica mediante el empleo de la ecuación 26, permite conocer la carga de la doble capa eléctrica a partir de un barrido de potencial desde un potencial catódico hasta uno anódico respecto al potencial de circuito abierto. En el diagrama C vs E (Figura 25) el mínimo global representa el potencial de carga cero para el caso donde se tiene magnetita con Nafion®, por lo que a la izquierda de este valor de  $-0.065$  V se favorece la adsorción de cationes y en sentido opuesto la adsorción de aniones debido a la polarización anódica del electrodo. En los demás casos (grafito, PVDF y PVDF con magnetita), no se obtiene una señal apreciable de un potencial de carga cero respectivo del material de la interfase, por lo que el valor de  $-0.065$  se le es atribuido al mineral magnetita. Con base en la caracterización electroquímica tanto para el Nafion® como del PVDF, materiales empelados como aglomerantes del electrodo de magnetita, el Nafion® presenta una mayor capacitancia, menor resistencia de la solución y además la respuesta directa por parte de la magnetita ante una perturbación de potencial a diferencia de la respuesta producida por el PVDF. Con base en lo anterior se seleccionó el electrodo de grafito/magnetita/Nafion® con fines de estudio de desionización capacitiva.



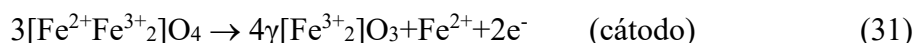
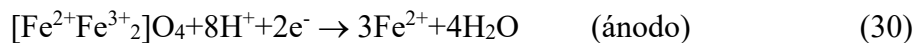
**Figura 25.** Curva C vs E del efecto del agente aglomerante de electrodos compósitos de grafito/magnetita/aglomerante para determinación del potencial de carga cero. Frecuencia  $10\text{Hz}$ ,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ , solución de  $\text{F}^- 4 \text{ mg L}^{-1}$

### 3.2.2. Efecto de la concentración de iones y pH de la solución

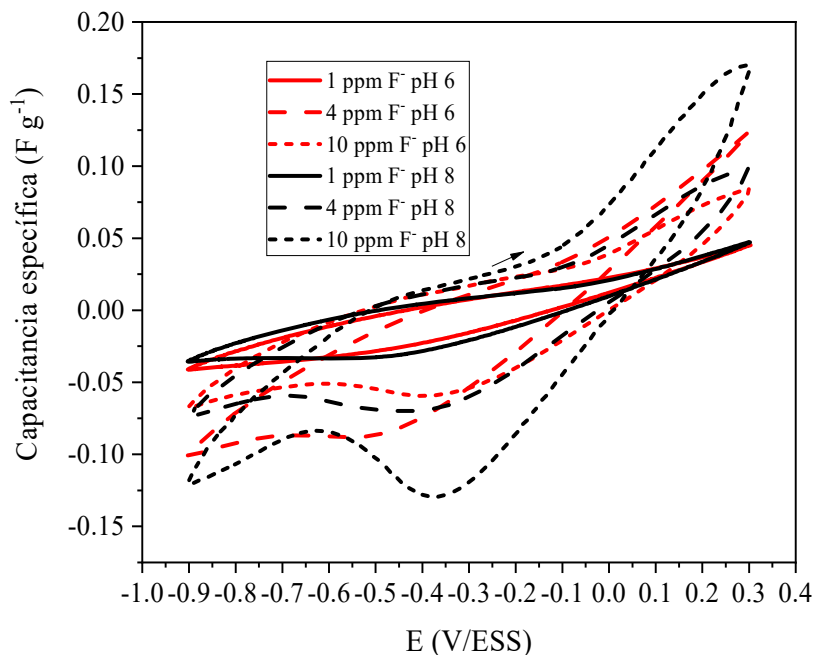
#### 3.2.2.1. Voltamperometría cíclica

A partir del electrodo seleccionado en la sección anterior, se inició el estudio de la interacción anión/magnetita. Para estos estudios se varió el anión contenido en la solución con el fin de estudiar su comportamiento individual y en una muestra sintética de agua de pozo en donde todos coexisten.

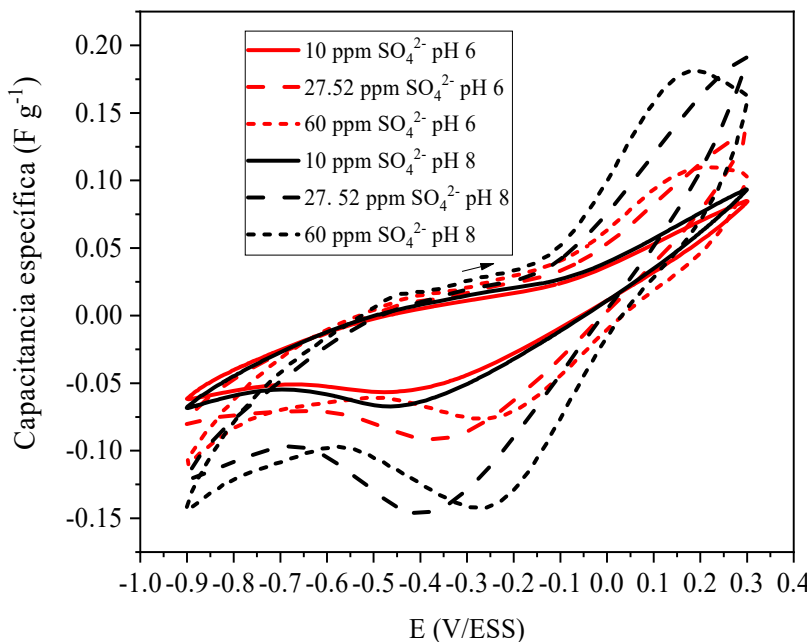
Los resultados de la Figura 26, 27, 28, 29 y 30 sugieren un incremento en la capacitancia específica a medida que la concentración de cada ion se incrementa y así mismo ocurre con el pH. El sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y el carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) son los principales iones que promueven una mayor actividad redox en la interfase de la magnetita a medida que su concentración se incrementa por lo que se podría considerar una difusión del hierro de la magnetita hacia el seno de la solución. Las reacciones redox que son reportadas en la literatura para la magnetita son:



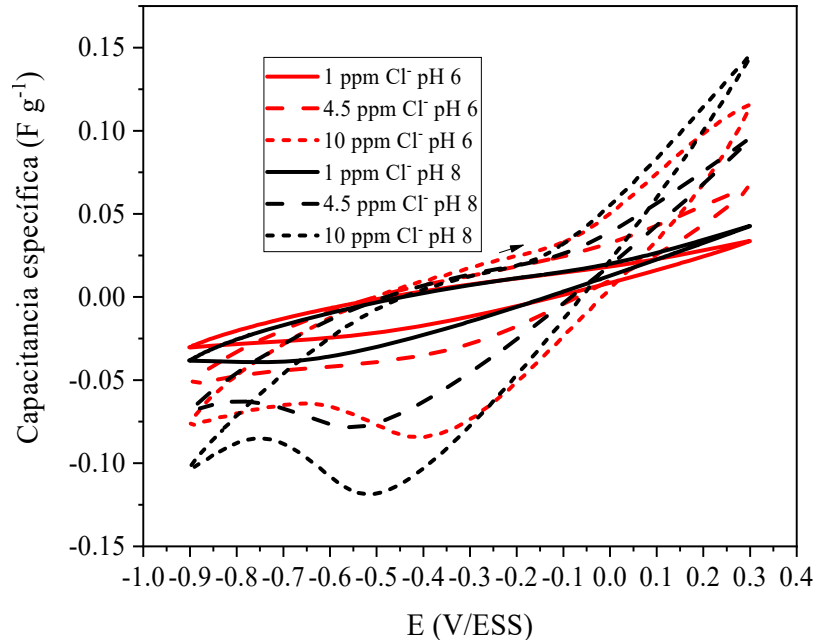
En ambas reacciones de semicelda se lleva a cabo la liberación de  $\text{Fe}^{2+}$  hacia la solución principalmente afectada por el pH de la solución.



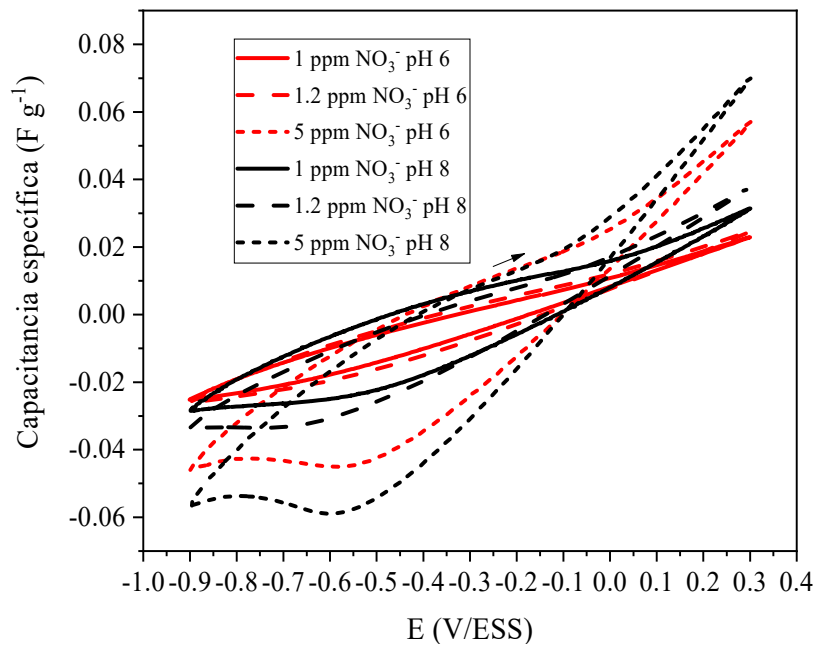
**Figura 26.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



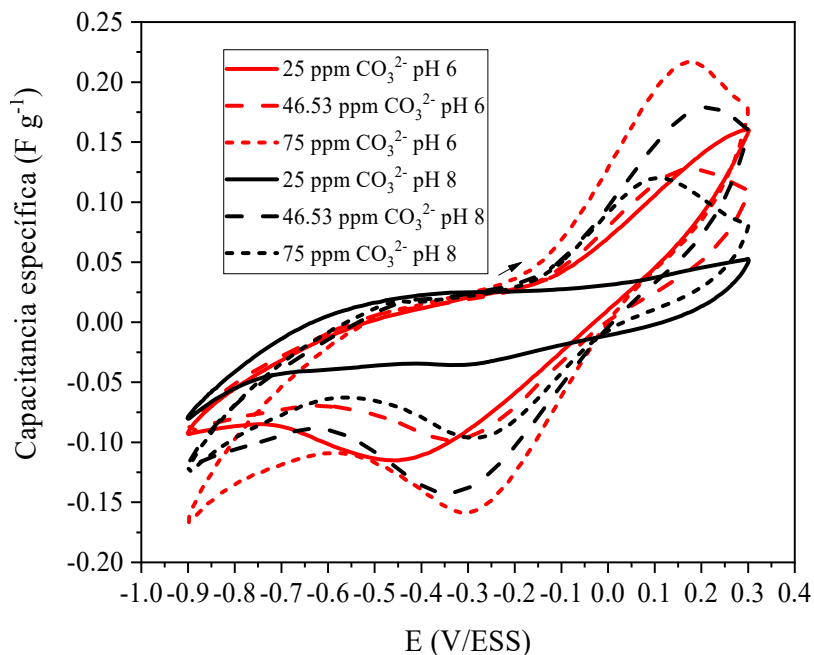
**Figura 27.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



**Figura 28.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de cloruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$

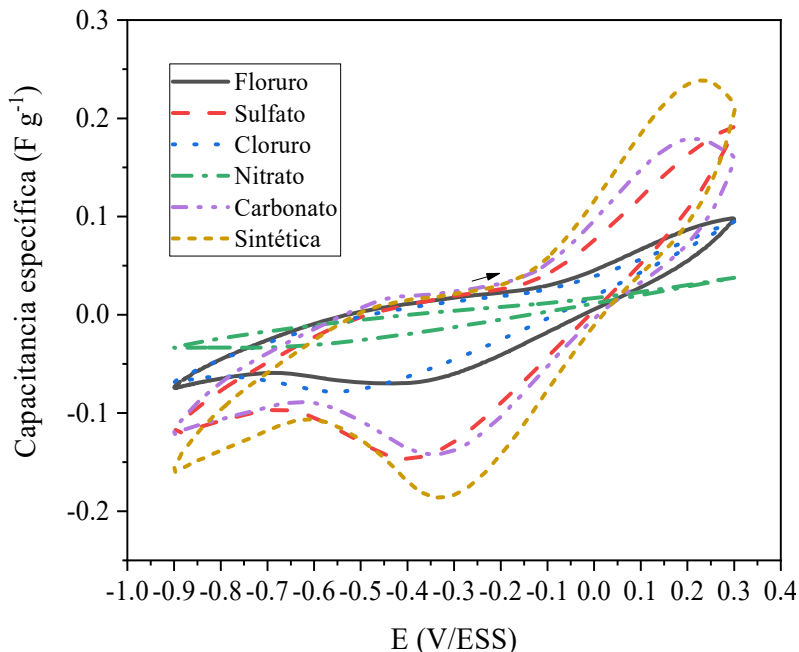


**Figura 29.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de nitrato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$



**Figura 30.** Voltamperograma cíclico del efecto de la variación de concentración de carbonato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$

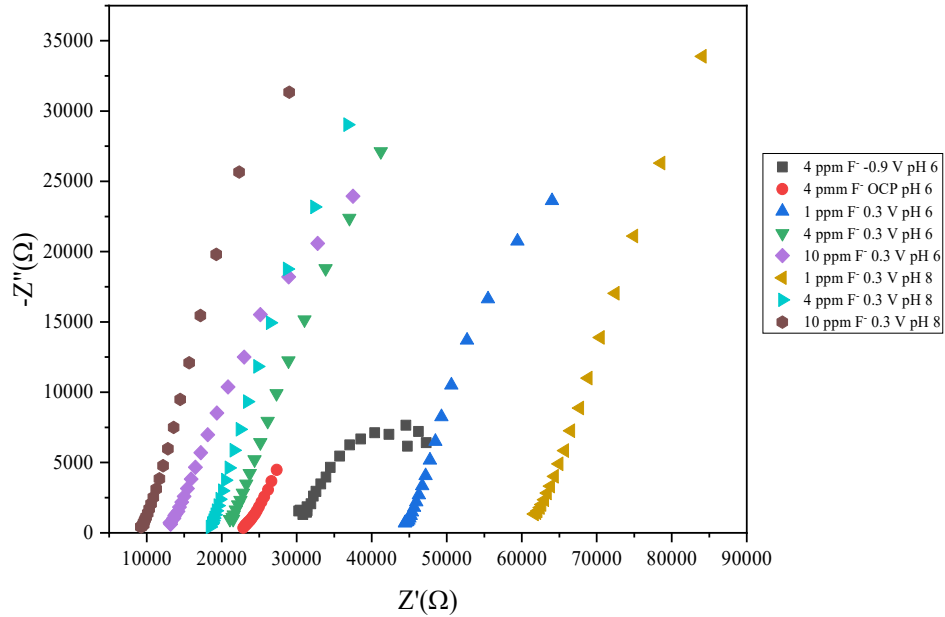
La Figura 31 muestra los voltamperogramas para agua sintética y para cada uno de iones estudiados, todas las soluciones a concentraciones reales de agua de pozo. Las curvas muestran que tanto el sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) como el carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) promueven la posible reducción de hierro presente en la magnetita. Mientras que la presencia de los iones monovalentes produce un mejor proceso capacitivo a comparación de los grupos divalentes.



**Figura 31.** Voltamperometría cíclica de concentraciones reales ( $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$ ,  $27.52 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ,  $4.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^{-}$ ,  $1.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^{-}$  y  $46.53 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ ) de iones en soluciones individuales y muestra de agua sintética de pozo (coexistencia) de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$

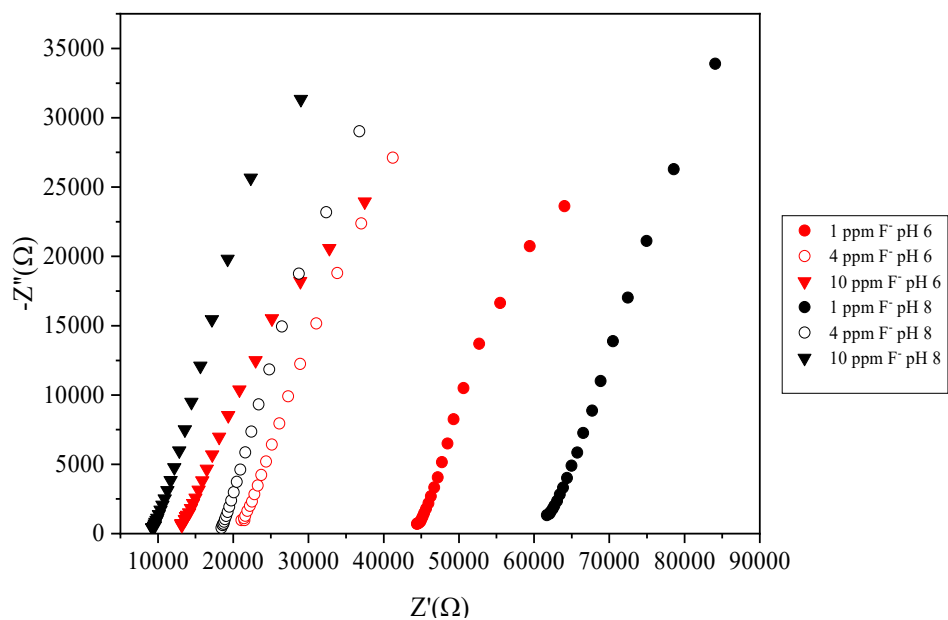
### 3.2.2.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Ahora bien, mediante esta técnica se puede estudiar el efecto de un potencial en relación con la formación de la doble capa eléctrica y la resistencia que se hace presente en la interfase sólido/líquido. En la Figura 32 se aprecia el efecto del potencial del electrodo, del pH y de la concentración del fluoruro en la solución. A medida que la concentración, el pH y el potencial del electrodo se incrementa de  $-0.9 \text{ V}$  a  $0.3 \text{ V}$ , se reduce la resistencia de la solución, lo que indica la acumulación de iones de carga opuesta en la interfase del electrodo.

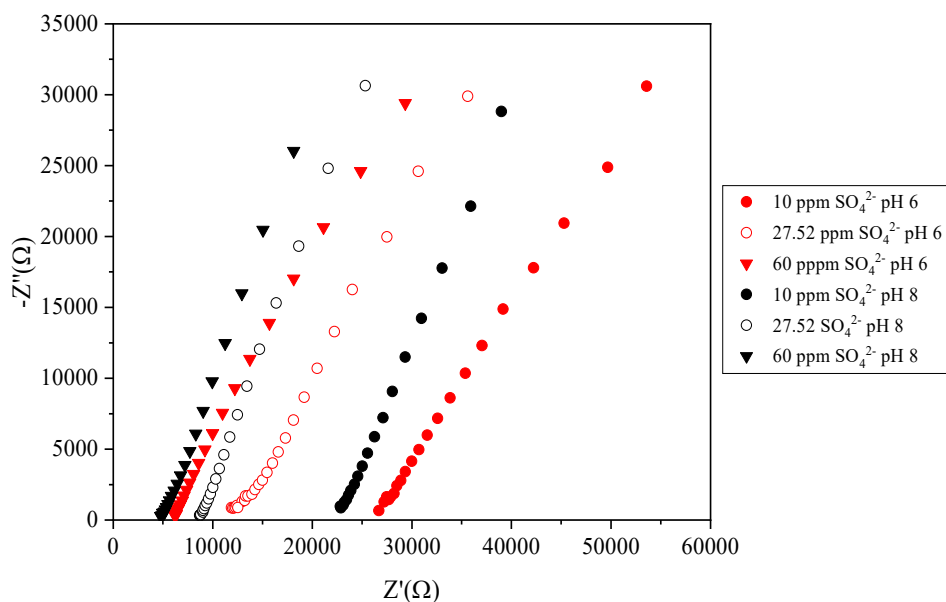


**Figura 32.** Diagrama de Nyquist sobre el efecto del potencial de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz, solución de  $F^-$  4 mg  $L^{-1}$

A partir de los resultados de voltamperometría cíclica, se seleccionó un potencial más positivo (0.3 V/ ESS) con respecto al OCP para el estudio de la formación de la doble capa eléctrica en la interfase sólido/líquido así mismo como la indeseable oxidación/reducción del agua como un límite para la aplicación del potencial del electrodo. Los resultados para cada ion de forma individual se presentan en la Figura 33, 34, 35, 36 y 37. Los diagramas de Nyquist presentan una reducción de la resistencia de la solución respecto al incremento que presenta la concentración de las especies en el medio. Asimismo, el incremento del pH reduce la resistencia de la solución inclusive llegando a ser menor que a la misma concentración en un pH de 6.

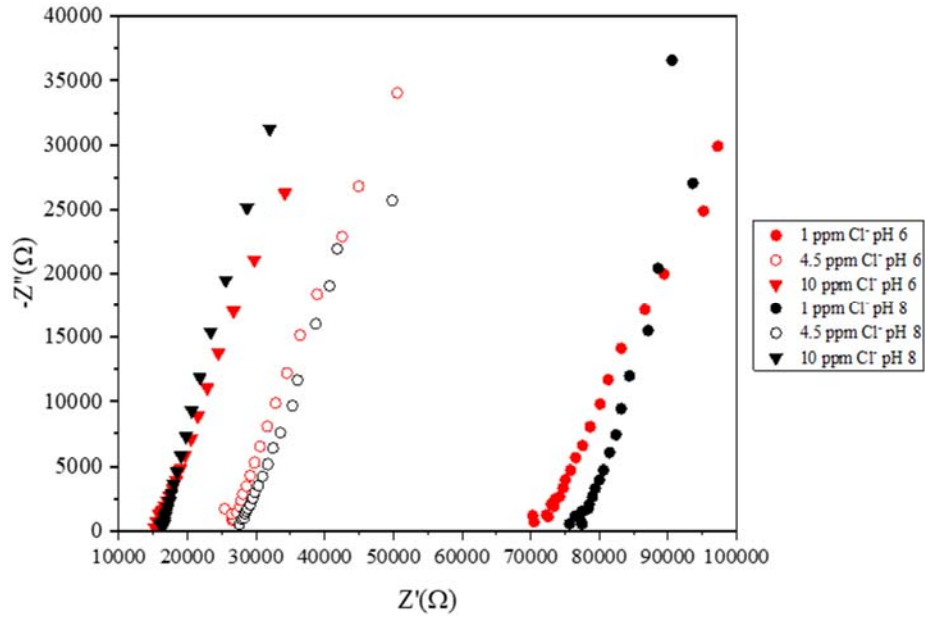


**Figura 33.** Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz

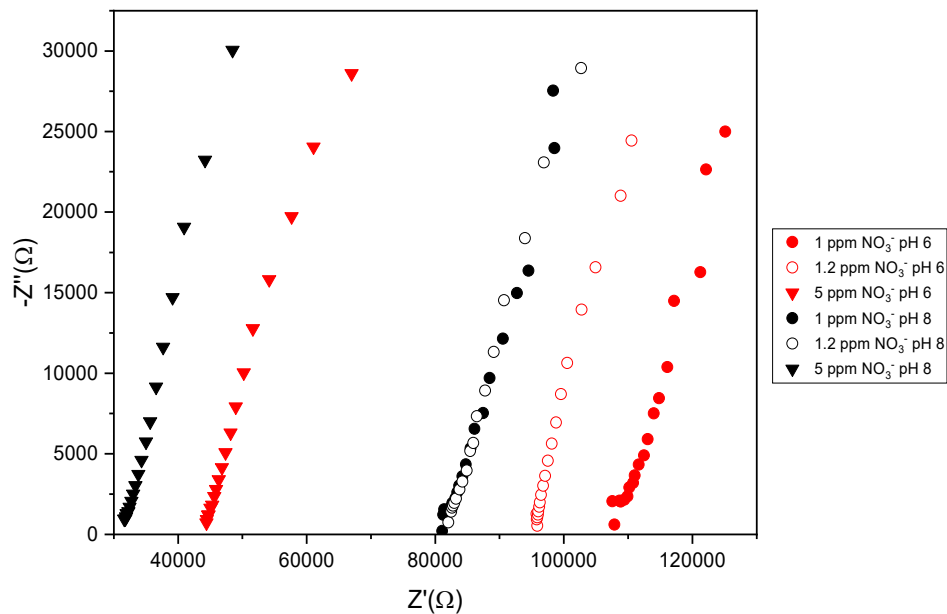


**Figura 34.** Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz

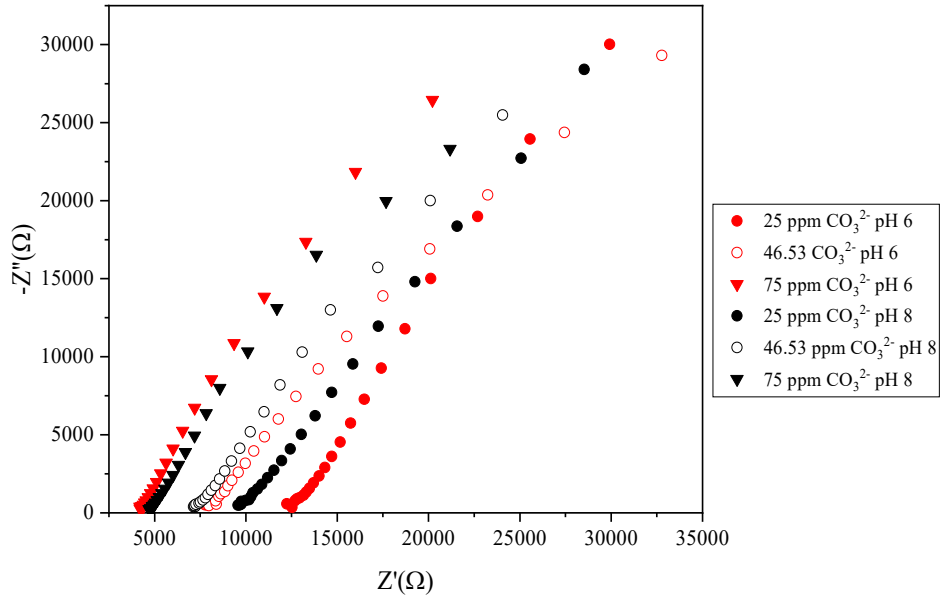




**Figura 35.** Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de cloruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz

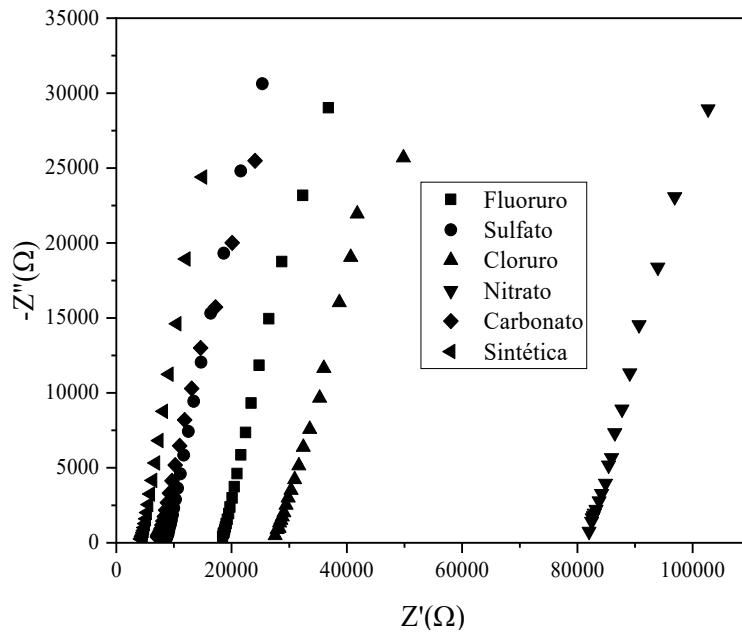


**Figura 36.** Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz



**Figura 37.** Diagrama de Nyquist del efecto de la variación de concentración de carbonato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz

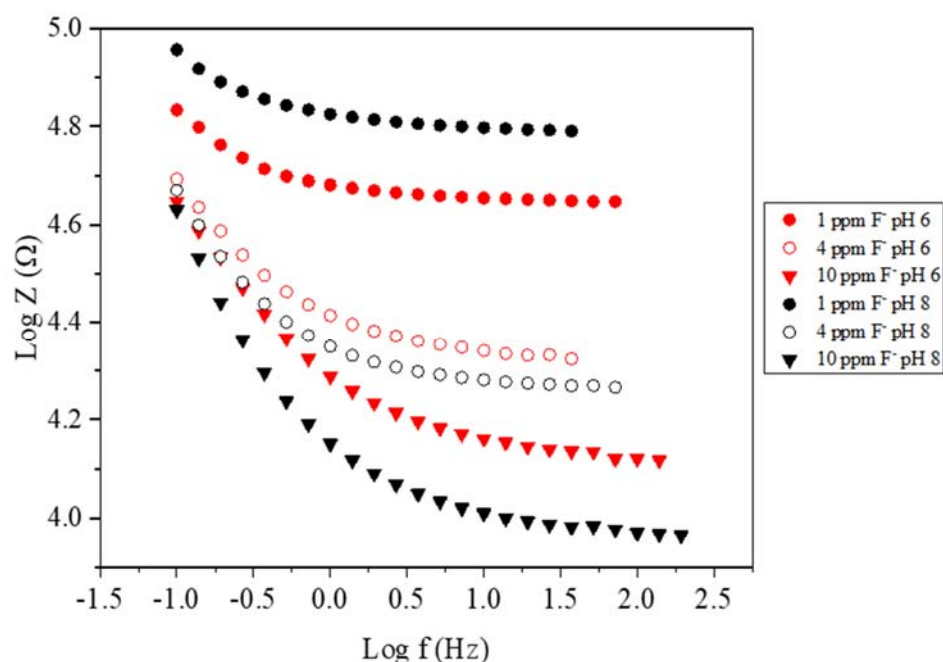
Para la muestra de agua sintética (Figura 38) al contener los 5 aniones, presenta la resistencia menor con respecto a los iones presentes de manera individual, lo que indica una mayor acumulación de iones hidratados en la doble capa eléctrica.



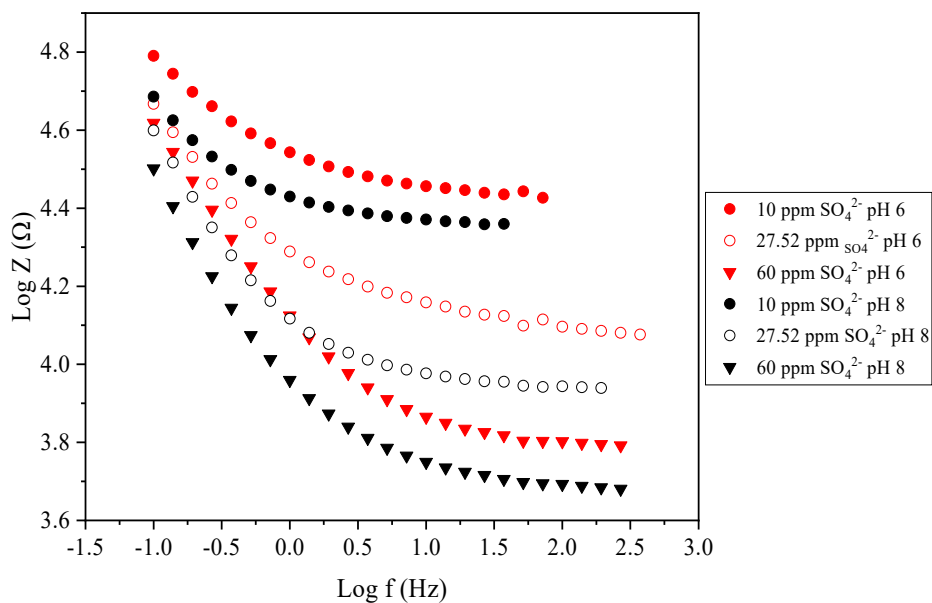
**Figura 38.** Diagrama de Nyquist para concentraciones reales de iones en soluciones individuales y muestra de agua sintética de pozo (coexistencia) de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz

En la Figura 39, 40, 41, 42 y 43 se presentan los diagramas de bode-módulo respectivos a los estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica, en los cuales se identifica el incremento de la capacitancia a medida que se reduce la frecuencia. El inicio de este incremento inicia a partir de los 10 Hz, por lo cual a esta frecuencia se inicia la formación de la doble capa eléctrica, ya que a altas frecuencias se estudia la capacitancia de la doble capa mientras que a frecuencias bajas se observan procesos faradaicos dentro del espectro de impedancia.

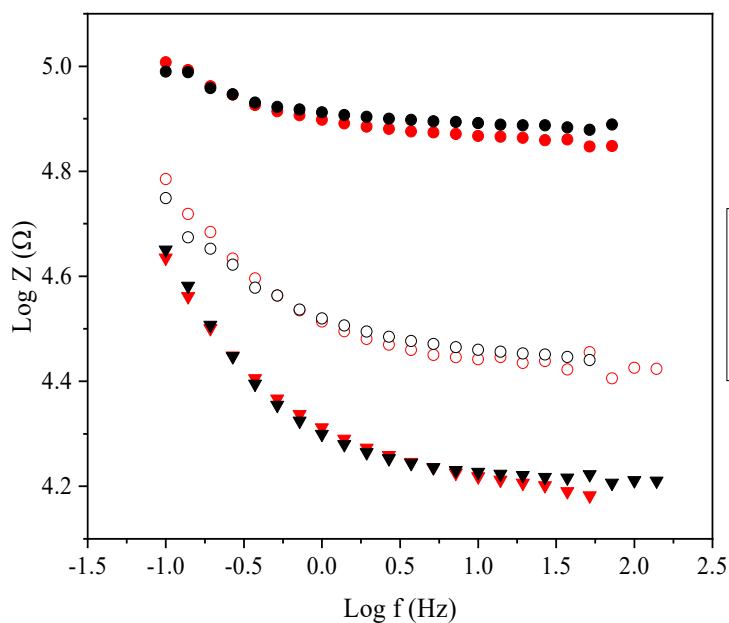
En el caso particular de la muestra de agua sintética (ver Figura 44), el incremento en la pendiente ocurre en mayor medida para el agua sintética con respecto a los iones de manera individual. Lo que indica la formación de la zona capacitancia en el electrodo a una frecuencia más alta a comparación de los iones de manera individual.



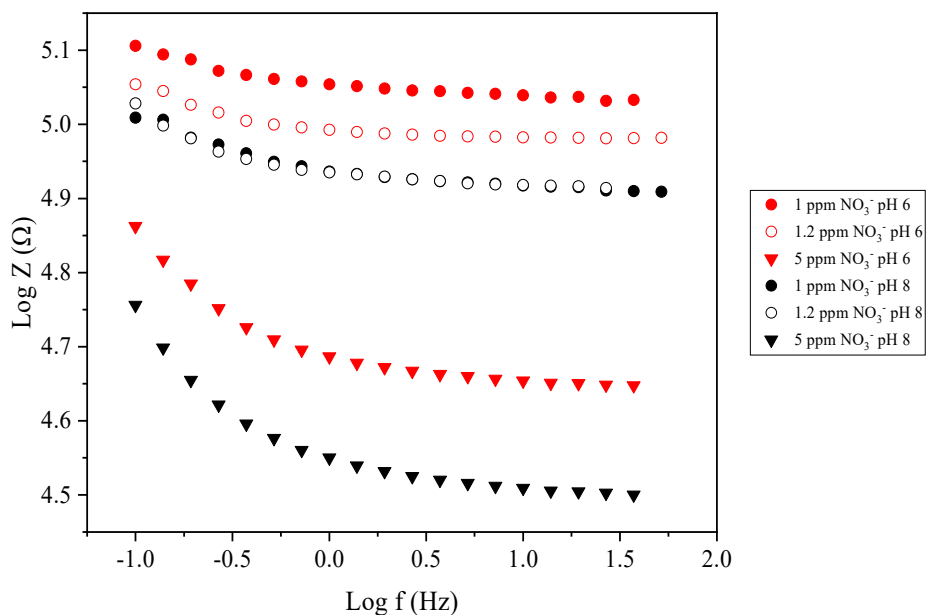
**Figura 39.** Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz



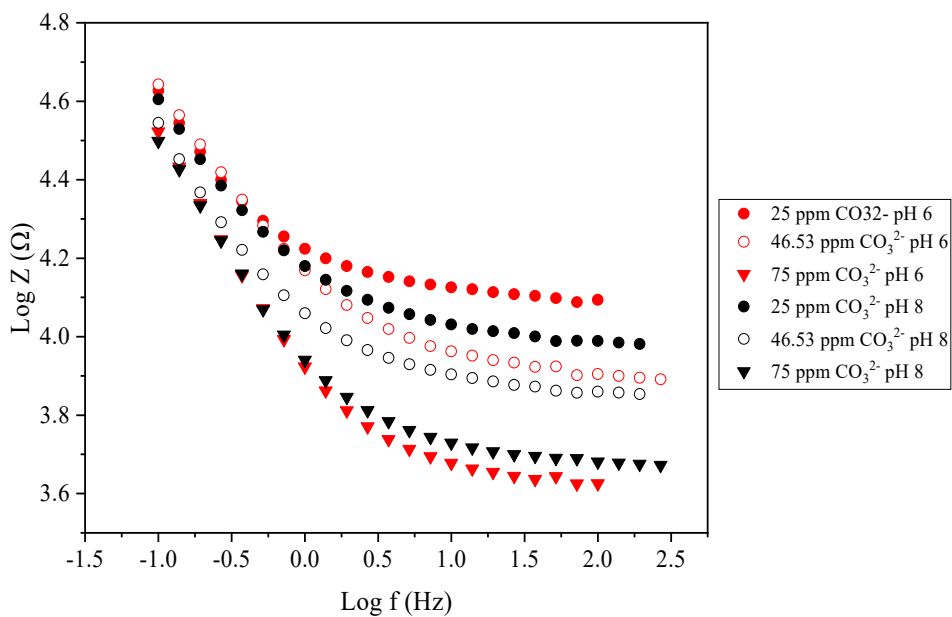
**Figura 40.** Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de sulfato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz



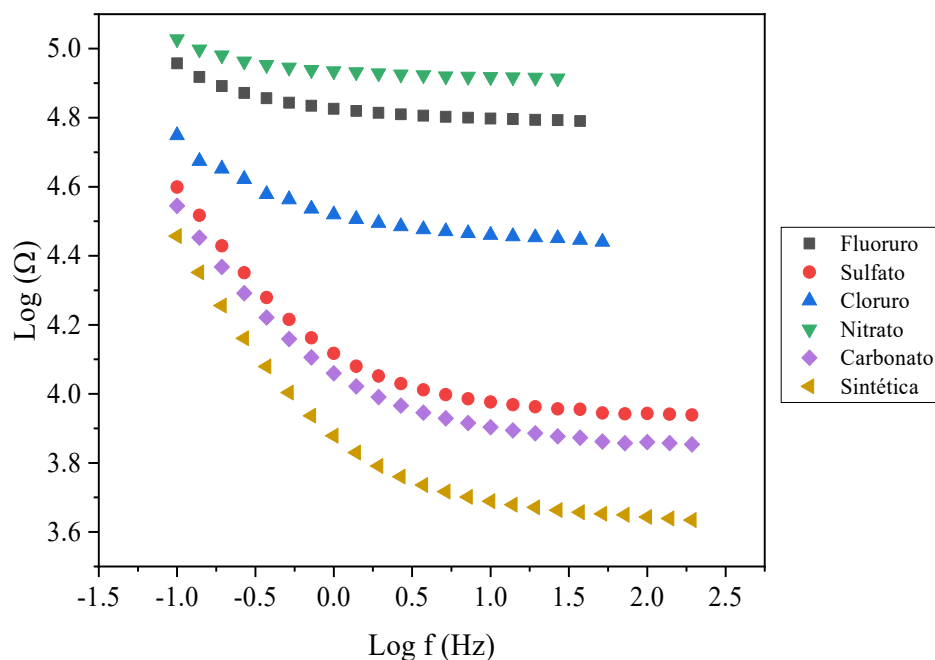
**Figura 41.** Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de cloruro y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz



**Figura 42.** Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de nitrato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz



**Figura 43.** Diagrama Bode-Módulo del efecto de la variación de concentración de carbonato y pH de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz



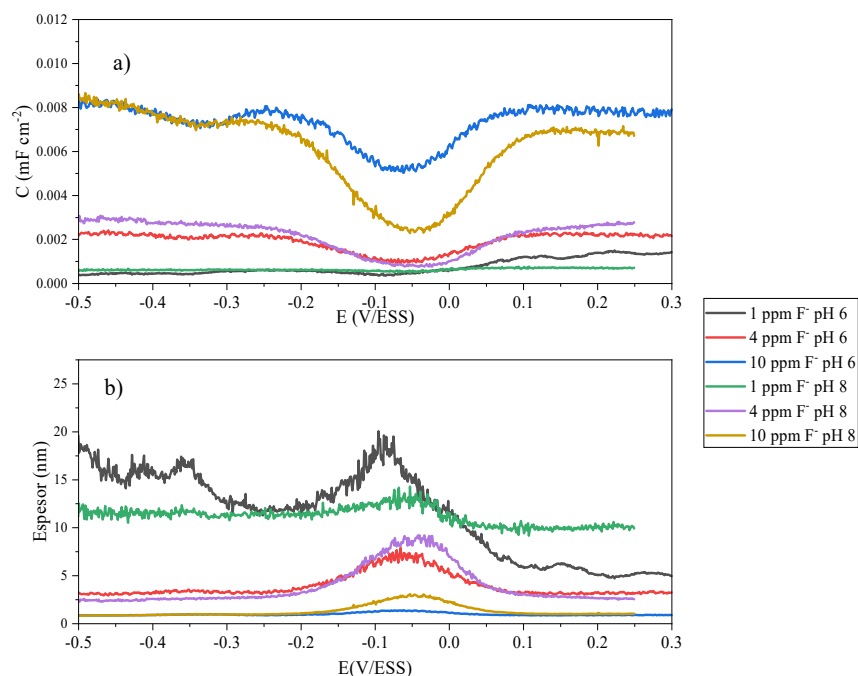
**Figura 44.** Diagrama de Bode-Módulo de concentraciones reales ( $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$ ,  $27.52 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ,  $4.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^{-}$ ,  $1.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^{-}$  y  $46.53 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ ) de iones en soluciones individuales y muestra de agua sintética de pozo (coexistencia) de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10 KHz a 0.1 Hz

### 3.2.2.3. Voltametría de corriente alterna

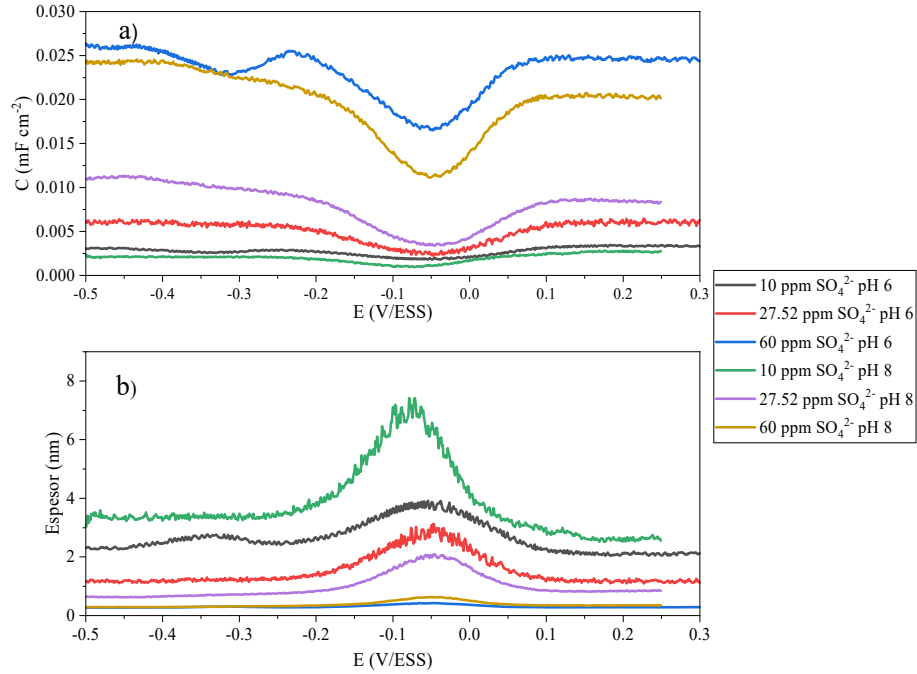
Los estudios de impedancia faradaica tomaron en cuenta los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica donde se determinó la frecuencia a la cual se inicia la formación de la capacitancia en el sistema. Los resultados se presentan como curvas de capacitancia (C) contra potencial aplicado (E) (ver Figura 45, 46, 47, 48, 49) y a partir de ellos se procedió a la construcción de las gráficas de espesor en función del potencial aplicado mediante la ecuación 27. Las curvas C vs E permiten determinar el potencial de carga cero en la interfase sólido/líquido, este valor se determina como el mínimo global que presenta la

curva en estudio. Con base en los potenciales de carga cero (ver Tabla 13) determinados para distintas concentraciones de un ion, se establece como una adsorción no específica cuando los potenciales varían, y si estos permanecen constantes se interpreta como una adsorción específica sobre el electrodo. En el caso particular de cada anión, la adsorción es no específica por lo que se comprueba el proceso de desalinización del agua mediante de desionización capacitiva, ya que, si fuese adsorción clásica, el potencial de carga cero se mantendría similar al cambiar la concentración del mismo ion.

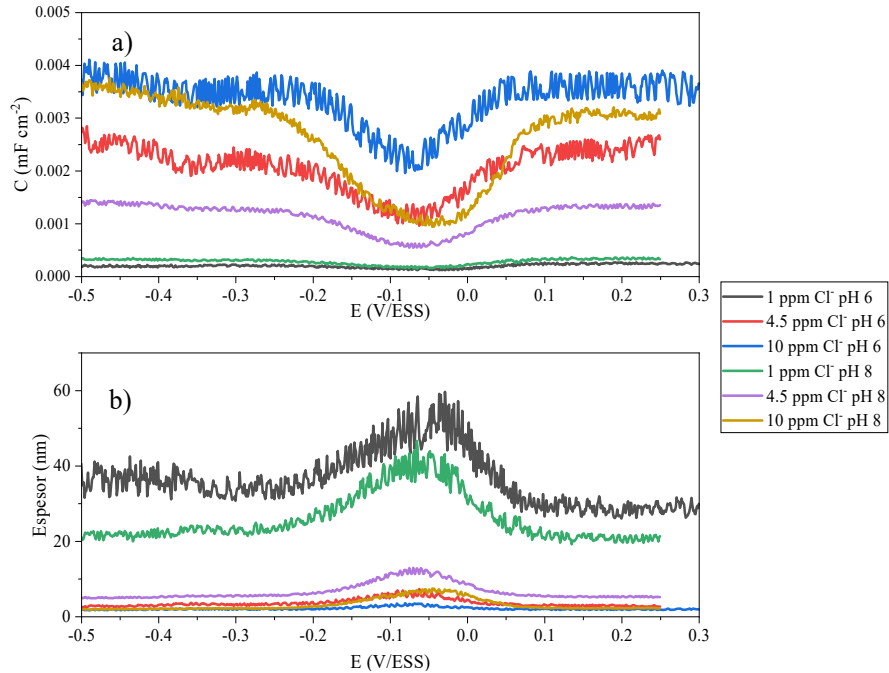
La Figura 45, 46, 47, 48 y 49 muestra el espesor interplanar a medida que se incremente la concentración del ion y pH del medio para cada anión. El espesor decrece al incrementar la concentración mientras que el pH modifica de distinta manera a cada anión puesto en solución



**Figura 45.** Efecto de la variación de concentración de fluoruro y pH: (a) Curva  $C$  vs  $E$  (b) Espesor vs  $E$  de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz,  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>

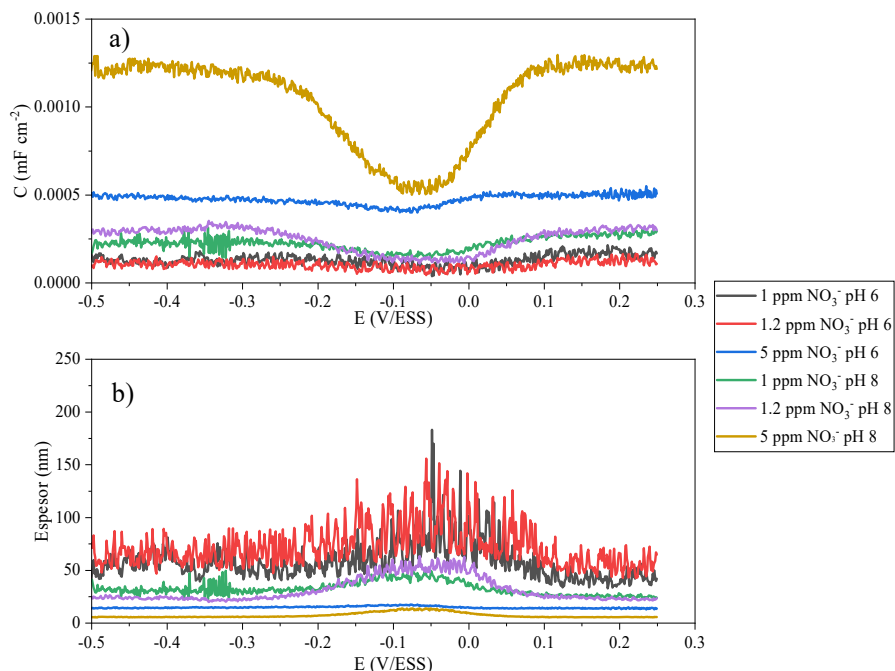


**Figura 46.** Efecto de la variación de concentración de sulfato y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz,  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>

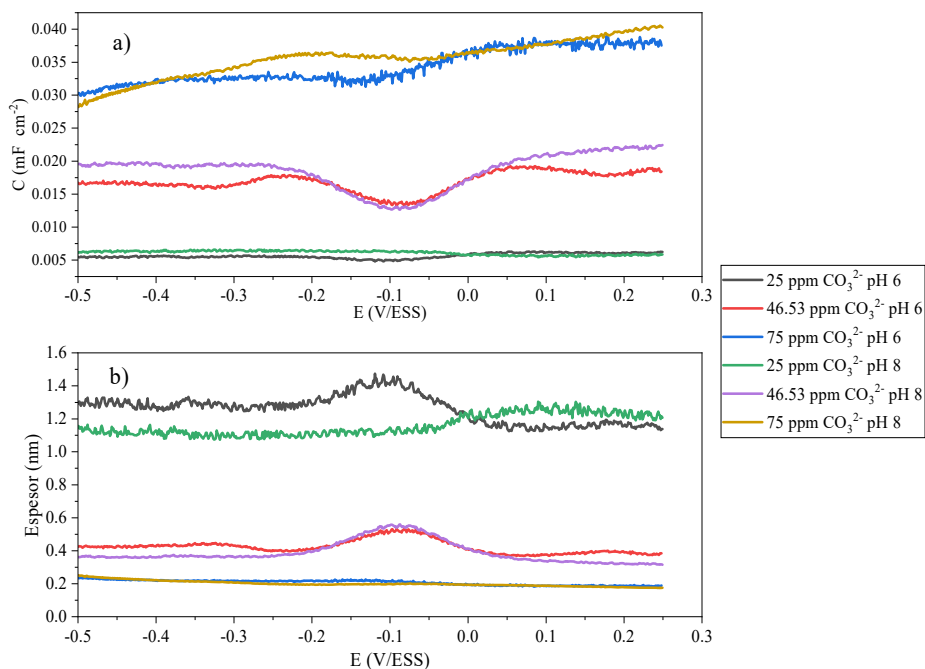


**Figura 47.** Efecto de la variación de concentración del cloruro y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz,  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>





**Figura 48.** Efecto de la variación de concentración del nitrato y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz,  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>

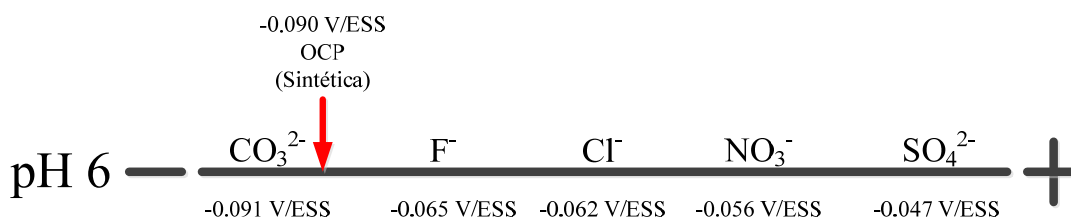


**Figura 49.** Efecto de la variación de concentración del carbonato y pH: (a) Curva C vs E (b) Espesor vs E de electrodo compuesto de grafito/magnetita/Nafion®. Frecuencia 10Hz,  $v = 1$  mV s<sup>-1</sup>

**Tabla 13.** Potenciales de carga cero de la magnetita a distintas concentraciones de ion fluoruro, sulfato, cloruro, nitrato y carbonato en medio acuoso a pH 8.

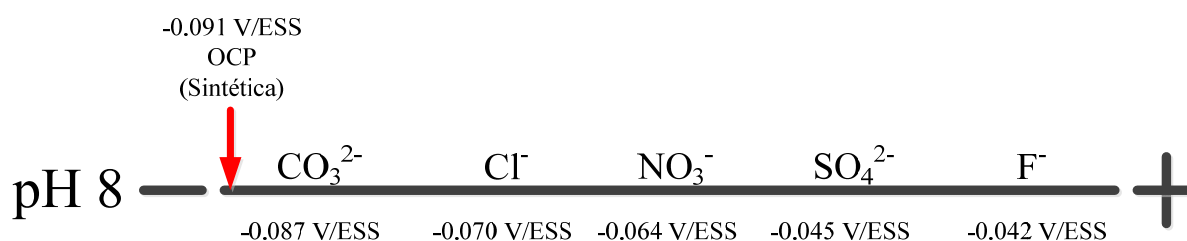
	Concentración (mg L <sup>-1</sup> )	PCC (V/ESS)		Concentración (mg L <sup>-1</sup> )	PCC (V/ESS)
Fluoruro	1	-0.053		10	-0.045
	4	-0.042	Nitrato	1	-0.057
	10	-0.053		1.2	-0.064
Sulfato	10	-0.071		5	-0.075
	27.52	-0.045	Carbonato	25	-0.003
	60	-0.050		46.53	-0.087
Cloruro	1	-0.065		75	-0.074
	4.5	-0.070			

El empleo de las concentraciones reales de los aniones (fluoruro, sulfato, cloruro, nitrato y carbonato), permitió determinar el potencial en el cual inicia la adsorción de los iones durante la formación de la doble capa eléctrica, y cuyos valores se muestran en la Figura 50. De acuerdo con la Figura, una muestra sintética conteniendo carbonato no necesitaría la aplicación de un campo eléctrico para la adsorción del ion, y conforme el potencial de electrodo se incrementa (más positivo con respecto al OCP), y por ende la diferencia de potencial entre los electrodos, procede la adsorción de fluoruro, cloruro, nitrato y finalmente de sulfato en la interfase.



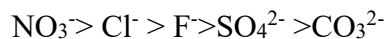
**Figura 50.** Diagrama de potenciales de carga cero para distintos iones en concentración real de una muestra de agua de pozo a pH 6

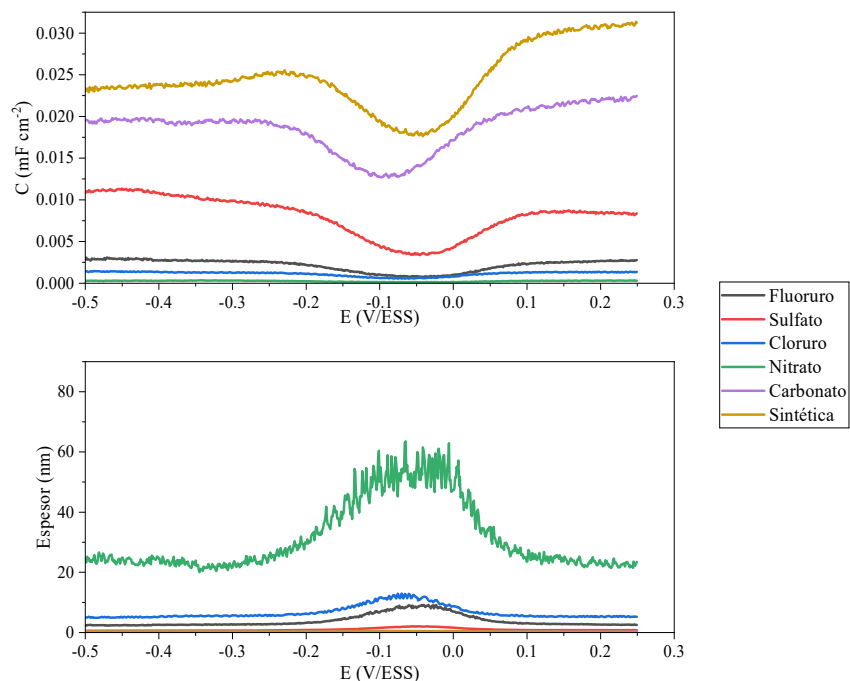
Al modificar el pH del medio a un valor igual a la muestra de agua de pozo, se obtiene el siguiente esquema (ver Figura 51), en la cual el orden de adsorción es distinto con respecto a pH 6 probablemente debido al cambio en la química superficial. La selectividad de adsorción en base al potencial de carga cero para pH 8 se registró como:



**Figura 51.** Diagrama de potenciales de carga cero para distintos iones en concentración real de una muestra de agua de pozo a pH 8

Esta selectividad difiere en la formación de la doble capa eléctrica ya que el tamaño de los iones hidratados es distinta así mismo con las interacciones de cada ion con la magnetita. El espesor interplanar varía de acuerdo con la Figura 52 de la siguiente manera para un pH 8





**Figura 52.** Curva C vs E de concentraciones reales y curva espesor vs E ( $4 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$ ,  $27.52 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ,  $4.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^{-}$ ,  $1.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^{-}$  y  $46.53 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ ) de iones en soluciones individuales y muestra de agua sintética de pozo (coexistencia).

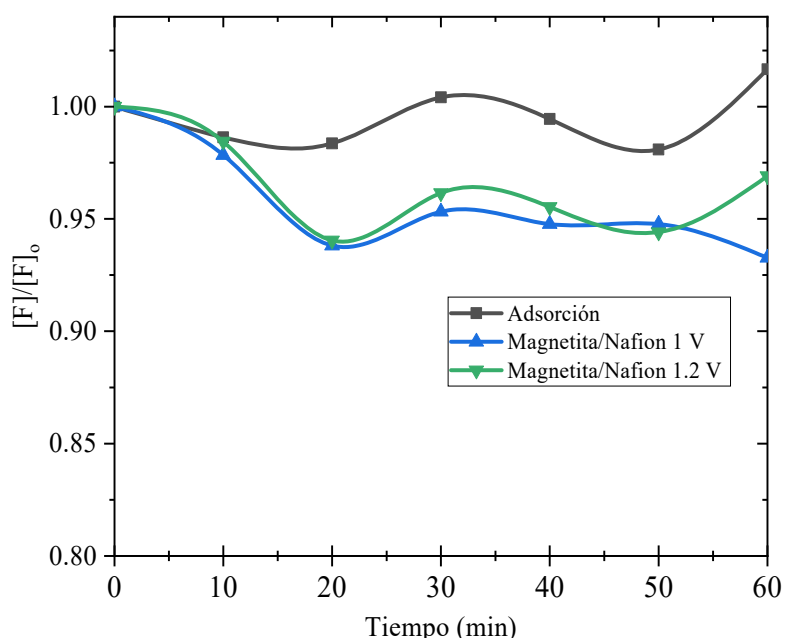
### 3.3. Pruebas de desionización capacitiva

Se empleó una celda electroquímica tipo filtro prensa para las pruebas de desionización capacitiva como se describió en la sección de metodología experimental. El electrodo seleccionado fue el de grafito/magnetita/Nafion<sup>®</sup> definido en la sección anterior debido a su caracterización electroquímica. Al ser un sistema de dos electrodos, las placas o electrodos se fabricaron de la misma manera.

#### 3.3.1. Cinética de adsorción

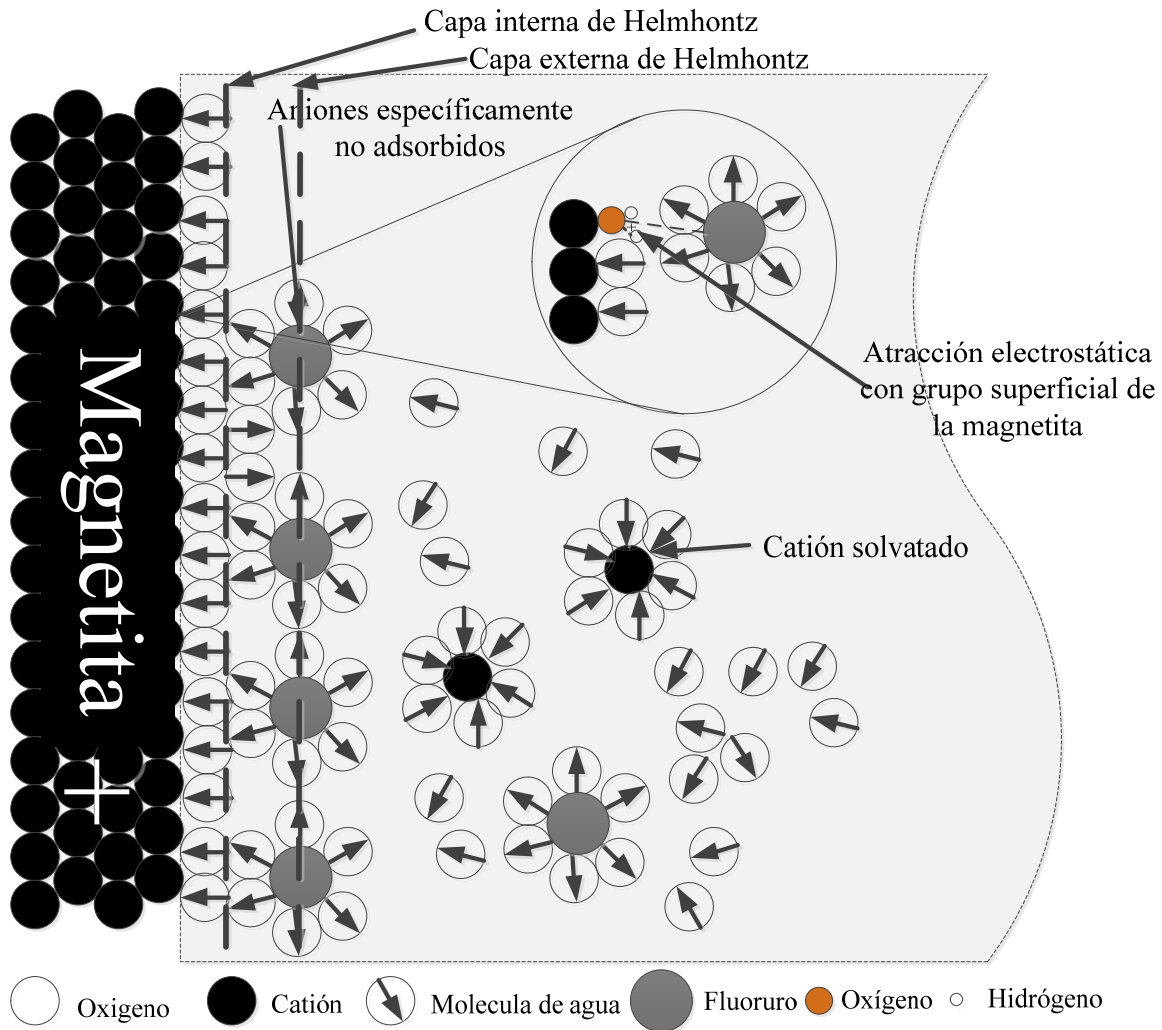
Se estudio el proceso de adsorción, el proceso de desionización capacitiva a 1 V y 1.2 V como se muestra en la Figura 53, donde se presenta la concentración adimensional respecto al tiempo a 60 min. El caso particular de la magnetita polarizada con ánodo presenta

una mayor capacidad de adsorción respecto a la que es producida durante el proceso de desionización capacitiva lo cual es evidente desde los 20 minutos.



**Figura 53.** Cinética de adsorción y cinética de adsorción del fluoruro durante el proceso de desionización capacitiva a una concentración de  $4 \text{ mg L}^{-1}$  y un pH de 8.

La caracterización electroquímica reveló una interacción mediante fisisorción del ion fluoruro sobre la magnetita polarizada como ánodo como se muestra en la Figura 54 donde el fluoruro interactúa principalmente con los sitios ácidos presentes en la superficie de la magnetita en la formación de la doble capa eléctrica sin llevarse a cabo una reacción faradaica con el hierro presente en la magnetita durante el proceso de desionización capacitiva.



**Figura 54.** Mecanismo de electroadsorción del fluoruro sobre la superficie de la magnetita durante el proceso de desionización capacitiva.

La desionización capacitiva permite incrementar la capacidad de adsorción de fluoruro mediante el empleo de un gradiente de campo eléctrico que favorece la formación de la doble capa eléctrica sin requerir la modificación del mineral y de esta manera reducir la concentración de fluoruro en el agua.

## Conclusiones

La caracterización electroquímica del electrodo de magnetita mostró una mayor capacidad de acumulación de carga empleando Nafion® como aglomerante a diferencia del empleo del PVDF, así como permitir el estudio electroactivo de la superficie de éste. El electrodo grafito/magnetita/Nafion® fue caracterizado bajo distintas condiciones de pH, concentración de iones y potencial del electrodo.

El electrodo de magnetita empleado presentó un incremento de la capacitancia y una reducción en la resistencia de la solución con el incremento de la concentración, del pH y del potencial del electrodo debido al crecimiento del espesor interplanar producido por el incremento de moléculas adyacentes a la superficie de la magnetita. El mecanismo de electroadsorción fue evaluado mediante la técnica derivada de la impedancia (voltametría de corriente alterna) detectando una adsorción no específica al no darse un proceso de quimisorción en sitios específicos de la magnetita mediante el potencial de carga cero. En tanto las interacciones con aniones son de tipo electrostático interactuando probablemente con los grupos hidróxido protonados ( $\text{Fe-OH}_2^+$ ). Los aniones coexistentes presentan una competencia con el fluoruro por estos sitios, siendo los aniones divalentes la principal competencia de estos.

El proceso de desionización capacitiva en celda tipo filtro prensa fue comparado con el proceso de adsorción de fluoruro de la magnetita obteniendo el 2 % de remoción, teniendo el primero un incremento en la capacidad de adsorción de hasta el 8% (4 veces el producido por el proceso de adsorción) promovido por el gradiente de campo eléctrico en la interfase del electrodo de magnetita por la doble capa eléctrica. Los presentes resultados demuestran el aumento en la capacidad de adsorción producido por la desionización capacitiva sin la necesidad de la modificación de la superficie del mineral por terceros para mejorar su capacidad de remoción del fluoruro del agua.

## Perspectivas

La desionización capacitiva aplicada a la remoción de fluoruro en agua continúa desarrollándose en la actualidad; estudiando la capacidad de remoción que poseen los distintos adsorbentes. En el presente trabajo se ha proporcionado una descripción del mecanismo de electroadsorción del fluoruro sobre la superficie de la magnetita natural durante el proceso de desionización capacitiva y se ha aplicado a una celda tipo filtro prensa en modo batch. Sin embargo, existe camino por recorrer aún. Algunos posibles puntos de investigación a futuro se presentan a continuación.

La competencia de los iones en solución es una etapa que aún falta por estudiar para entender la selectividad de la magnetita por el fluoruro en un medio donde existen más iones y así mismo como interactúan estos en la interfase sólido/líquido. El hecho que el electrodo de magnetita se comporte como un pseudocapacitor con una mayor actividad redox para aniones divalentes requiere estudiarse más afondo con el objetivo de conocer si el hierro de la magnetita llegase a compensar a los aniones presentes en el medio acuoso mediante complejos. La pseudocapacitancia esta claramente presente en una muestra de agua sintética por lo que será un concepto que cobrará mayor relevancia a medida que se busque su aplicación para la remoción de fluoruro en muestras naturales de agua subterránea. Considerando este último punto, nos aproximaría a la posible escalación del proceso de desionización capacitiva a la remoción de fluoruro en aguas naturales.



## Referencias

- Abbas Q., Olabi A., Raza R., Gibson D., (2018) Carbon/Metal Oxide Composites as Electrode Materials for Supercapacitors Applications. *Reference Module Materials Science and Materials Engineering*. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11228-7
- Ahmed M. A., Tewari S. (2018) Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **813**, 178–192. doi: 10.1016/j.jelechem.2018.02.024.
- Alarcón-Herrera M. T., Bundschuh J., Nath B., Nicolli H.B., Gutierrez M., Reyes-Gomez V.M., Nuñez D., Martín-Dominguez, 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. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.005.
- Alvarado L., Chen A. (2014) Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications. *Electrochimica Acta*, **132**, 583–597. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2014.03.165.
- Amini, M., Mueller K, Abbaspour K., Rosenberg T., Afyuni M., Moller K. N., Sarr M., Johnson C.A. (2008) Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environmental Science and Technology*, **42** (10), 3662–3668. doi: 10.1021/es071958y.
- Arar, Ö., Yüksel, Ü. y Yüksel, M. (2014) Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment—A short review. *Desalination*, **342** . 16–22. doi: 10.1016/J.DESAL.2014.01.028.
- Armienta, M. A. and Segovia, N. (2008) Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, **30**(4), 345–353. doi: 10.1007/s10653-008-9167-8.
- Augustyn V., Simon P. and Dunn B. (2014) Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy and environmental*, **7**, 1597-1514. doi:

10.1039/c3ee44164d

- Ayoob S., Gupta A. (2006) Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **36** 433–487 doi: 10.1080/10643380600678112.
- Ayoob, S., Gupta A., Bhat V. (2008) A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **38** 401-470 doi: 10.1080/10643380701413310.
- Babić B. M., Milonjić S. K., Olovina M. J., Kaludierovic B. B. (1999) Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, **37**(3), 477–481. doi: 10.1016/S0008-6223(98)00216-4.
- Bhatnagar, A. Kumat E., Sillanpää M. (2011) Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*. **171**(3), 811–840. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.028.
- Bharath G., Alhseinat E., Ponpandian N., Khan M. A., Siddiqui M. R., Ahmed F., Alsharaeh E. H. (2017) Development of adsorption and electrosorption techniques for removal of organic and inorganic pollutants from wastewater using novel magnetite/porous graphene-based nanocomposites. *Separation and Purification Technology*, 188, 206–218. doi: 10.1016/j.seppur.2017.07.024.
- Beralus, J.-M., Ruiz-Rosas R., Cazorla-Amorós D., Morallón E. . (2014) Electroadsorption of Arsenic from Natural Water in Granular Activated Carbon. *Frontiers in Materials*, **1** (November),. 1–9. doi: 10.3389/fmats.2014.00028.
- Biesheuvel, P.M., Van Limpt, B., Van Der Wal, A. (2009) Dynamic adsorption/desorption process model for capacitive deionization, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(14), 5636–5640. doi: 10.1021/jp809644s.
- Chuah C.J, Lye H. R., Ziegler A.D, Wood S. H, Kongpun C., Rajchagool S. (2016) Fluoride : A naturally-occurring health hazard in drinking-water resources of Northern

Thailand. *Science of the Total Environment*, **545–546**, 266–279. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.069.

Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003) *The iron oxides*. Wiley-vch.

Freeze R. A., Cherry J. A (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall. Unit States of America. 84-85

Dissanayake, C. B. (1991) The fluoride problem in the groundwater of Sri Lanka - environmental management and health groundwater of Sri Lanka. *International Journal of Environmental Studies*, **7233**, 1084-1087 . doi: 10.1080/00207239108710658.

Djouadi Belkada F., Kious O., Drouiche N., Aoudj S., Bouchelaghem O., Abdi N., Grib H., Mameri N. (2018) Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. *Separation and Purification Technology*, **204**, 108–115. doi: 10.1016/j.seppur.2018.04.068.

Esteller M.V., Domínguez-Mariani E., Garrido S.E., Avilés M. (2015) Groundwater pollution by arsenic and other toxic elements in an abandoned silver mine, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, **74**(4), 2893–2906. doi: 10.1007/s12665-015-4315-9.

Gaikwad M., Balomajumder C. (2017) Simultaneous electrosorptive removal of chromium(VI) and fluoride ions by capacitive deionization (CDI): Multicomponent isotherm modeling and kinetic study. *Separation and Purification Technology*, **186**, 272–281. doi: 10.1016/j.seppur.2017.06.017.

Gaikwad, M. S., Balomajumder, C. (2018) Removal of Cr(VI) and fluoride by membrane capacitive deionization with nanoporous and microporous *Limonia acidissima* (wood apple) shell activated carbon electrode. *Separation and Purification Technology*, **195**, 305–313. doi: 10.1016/j.seppur.2017.12.006.

Gamboa-Gómez, C. (2018) Evaluación de desionización capacitiva para la remoción de ión flúor. San Luis Potosí, SLP.

- García-Sánchez J.J., Solache-Ríos M., Martínez-Gutiérrez J.M., Arteaga-Larios N.V., Ojeda-Escamilla M.C., Rodríguez-Torres I. (2016) Modified natural magnetite with Al and la ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solutions. *Journal of Fluorine Chemistry*, **186**, 115–124. doi: 10.1016/j.jfluchem.2016.05.004.
- García-Sánchez J.J., Solache-Ríos M., Martínez-Miranda V., Enciso-Perez R., Arteaga-Larios N.V., Ojeda-Escamilla M.C., Rodríguez-Torres I. (2017) Experimental study of the adsorption of fluoride by modified magnetite using a continuous flow system and numerical simulation. *Process Safety and Environmental Protection*. **109**, 130–139. doi: 10.1016/j.psep.2017.03.034.
- Giménez J., Marínez M., de Pablo J., Rovira M., Duro L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, **141**(3), 575–580. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.020.
- Ghorai S., Pant K. K. (2004) Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. *Chemical Engineering Journal*, **98**(1–2), 165–173. doi: 10.1016/j.cej.2003.07.003.
- Habuda-Stanić M., Ergović Ravanić M., Flagan A. (2014) A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Materials*, **7**(9), 6317–6366. doi: 10.3390/ma7096317.
- He D., Eng Wong C., Tang W., Kovalsky P., Waite Davi T. (2016) Faradaic Reactions in Water Desalination by Batch-Mode Capacitive Deionization. *Environmental Science and Technology Letters*, **3**(5), 222–226. doi: 10.1021/acs.estlett.6b00124.
- Hiemstra, T. y Van Riemsdijk, W. H. (2000) Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **225**(1), 94–104. doi: 10.1006/jcis.1999.6697.
- Hou C., Huang J., Lin H., Wang B. (2012) Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43**(3), 473-479. doi: 10.1016/j.jtice.2011.12.003

- Huang Z., Yang Z., Kang F., Inagaki M. (2017) Carbon electrodes for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(2), 470–496. doi: 10.1039/c6ta06733f.
- Jagtap S., Kumar Yenkie M., Labhsetwar N., Rayalu S. (2012) Fluoride in drinking water and defluoridation of water. *Chemical Reviews*, **112**(4), 2454–2466. doi: 10.1021/cr2002855.
- Ji H., Zhao X., Qiao Z., Jung J., Zhu Y., Lu Y., Zhang L., MacDonald A., Ruoff R., (2014) Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nature communications*. **5**, 1-7 doi: 10.1038/ncomms4317 | www.nature.com/naturecommunications &
- Jia, B., Zhang, W. (2016) Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review. *Nanoscale Research Letters*, **11**(1), 1–25. doi: 10.1186/s11671-016-1284-1.
- Jiang Y. and Liu J. (2019) Definition of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy and environmental materials*, **2**, 30-37 doi:10.1002/eem2.12028
- Kebede B., Beyene A., Fufa F., Megersa M., Behm M. (2016) Experimental evaluation of sorptive removal of fluoride from drinking water using iron ore. *Applied Water Science*, **6**, 57–65. doi: 10.1007/s13201-014-0210-x.
- Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää . (2014) Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **203**, 11–21. doi: 10.1016/j.cis.2013.10.026.
- Kumar K., Srinivas G., Wood B., Ramisetty K., Stewart A., Howard C., Brett D., Rodriguez-Reinoso F. (2019) Characterization of adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*. **7**, 10104-10137 DOI: 10.1039/C9TA00287A.

- Larios-Durán R., (2007) Estudio electrocinético de la adsorción de iones en electrodos líquidos y sólidos mediante técnicas de impedancia y modulación de la capacitancia. Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica. Querétaro, Querétaro.
- Landín-Rodríguez L., (2006) Parámetros fisicoquímicos y concentración de flúor y arsénico en el agua de los pozos de la ciudad de San Luis Potosí y zona conurbada. Alternativa de tratamiento: adsorción de flúor y arsénico en la interfase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  activada/ solución acuosa. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, San Luis Potosí
- Lenz M., Zabel J., Franzreb M. (2020) New Approach for Investigating Diffusion Kinetics Within Capacitive Deionization Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Frontiers in Materials* . 7:229. doi: 10.3389/fmats.2020.00229
- Li Y., Zhang C., Jiang Y., Wang T., Wang H. (2016) Effects of the hydration ratio on the electrosorption selectivity of ions during capacitive deionization. *Desalination*. **399**, 171–177. doi: 10.1016/j.desal.2016.09.011.
- Li Y., Jiang Y., Wang T., Zhang C., Wang H. (2017) Performance of fluoride electrosorption using micropore-dominant activated carbon as an electrode. *Separation and Purification Technology*. **172**, 415–421. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.043.
- Li Y., Zhang C., Jiang Y., Wang T. (2018) Electrically enhanced adsorption and green regeneration for fluoride removal using  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -loaded activated carbon electrodes. *Chemosphere*. **200**, 554–560. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.112.
- Liu D., Huang K., Xie L., Tang H. (2015) Relation between operating parameters and desalination performance of capacitive deionization with activated carbon electrodes, *Environmental Science: Water Research and Technology*. **1**(4), 516–522. doi: 10.1039/c5ew00102a.
- Liu, Q., Guo, H., Shan, Y. (2010) Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous

- solution. *Journal of Fluorine Chemistry.*, **131**(5), 635–641. doi: 10.1016/j.jfluchem.2010.02.006.
- Lounici H., Addour L., Belhocine D., Grib H., Nicolas S., Bariou B., Mameri N. (1997) Study of a new technique for fluoride removal from water. *Desalination*, **114**(3), 241–251. doi: 10.1016/S0011-9164(98)00016-2.
- Lounici H., Belhocine D., Grib H., Drouiche M. Pauss A., Mameri N. (2004) Fluoride removal with electro-activated alumina. *Desalination*, **161**(3), 287–293. doi: 10.1016/S0011-9164(03)00710-0.
- Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., E. Giles D., Singh P. (2009) Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management.* **91**(1), 67–77. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.08.015.
- Mossad, M., Zou, L. (2012) A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions. *Journal of Hazardous Materials*, **213–214**, 491–497. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.036.
- SiNur T., Loganathan P., Nguyen T. C., Vigneswaran S., Singh G., Kandasamy J. (2014) Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling, *Chemical Engineering Journal.*, **247**, 93–102. doi: 10.1016/j.cej.2014.03.009.
- Oladunni J., H Zain J., Hai A., Banat F., Bharath G., Alhseinat E. (2018) A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: From theory to practice. *Separation and Purification Technology.* **207**, 291–320. doi: 10.1016/j.seppur.2018.06.046.
- Oren, Y. (2008) Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review). *Desalination*, **228**(1–3), 10–29. doi: 10.1016/j.desal.2007.08.005.
- Özbunar E., Kirca S., Arar Ö., Yüksel Ü. (2017) Influence of Surface Coating on Fluoride

- Removal by Magnetite. *Analytical Letters*, **50**(10), 1657–1668. doi: 10.1080/00032719.2016.1241798.a
- Pan J., Zheng Y., Ding J., Gao C., Van der Bruggen B., Shen J.(2018) Fluoride Removal from Water by Membrane Capacitive Deionization with a Monovalent Anion Selective Membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **57**(20) 7048–7053. doi: 10.1021/acs.iecr.8b00929.
- Park, B and Choi J. (2010) Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application. *Electrochemical Acta*, **55**, 2888-2893. doi: [10.1016/j.electacta.2009.12.084](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.084)
- Patel, H. (2019) Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, **9**(3), 1–17. doi: 10.1007/s13201-019-0927-7.
- Patel S. C., Khalkho R., Patel S. K., Sheikh J. M., Behera D., Chaudhari S., Prabhakar N. (2014) Fluoride contamination of groundwater in parts of eastern India and a preliminary experimental study of fluoride adsorption by natural hematite iron ore and synthetic magnetite. *Environmental Earth Sciences*, **72**(6), 2033–2049. doi: 10.1007/s12665-014-3112-1.
- Petrova T.M., Fachikov L. Hristov J. (2011) The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: a review. *International Review of Chemical Engineering*, **3**(2) 134–152. <https://arxiv.org/abs/1104.5647>
- Porada S., Bryjak M., Van del Wal A., Biesheuvel P.M., (2012) Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization. *Electrochimica Acta*, **75**, 148–156. doi: 10.1016/j.electacta.2012.04.083.
- Porada S., Zhao R., Van del Wal A., Presser V. Biesheuvel P.M. (2013) Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science*, **58**(8), 1388–1442. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.005.
- Qu Y., Campbell Patrick G., Hemmatifar A., M. Knipe J., K. Loeb C., J. Reidy J., A Hubert



- M., Stadermann M., G. Santiago J. (2018) Charging and Transport Dynamics of a Flow-Through Electrode Capacitive Deionization System. *Journal of Physical Chemistry*, **122**(1), 240–249. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09168.
- Ramirez-Muñiz, K. y Rangel-Mendez, J. R. (2017) Evaluación de minerales de hierro naturales como posibles colectores de arsénico y fluoruro. *Revista mexicana de ingeniería química*, **16**(2), 605-616. <http://hdl.handle.net/11627/3654>
- Rashid A., Guan D., Farooqui A., Khan S., Zahir S., Jehan S., Anjum Khattak S., Sufaid Khan M., Khan R. (2018) Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River Swat, Pakistan. *Science of the Total Environment.*, **635**, 203–215. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.064.
- Saxena V. K., Ahmed S. (2001) Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environmental geology*, **40**, 1084-1087. doi: 10.1007/s002540100290
- Schwertmann, U. (2008) Iron Oxides, en *Encyclopedia of Soil Science*. Netherland, 363–369.
- Shan Y., Guo H. (2013) Fluoride adsorption on modified natural siderite: Optimization and performance. *Chemical Engineering Journal*, **223**, 183–191. doi: 10.1016/j.cej.2013.03.023.
- Shapira B., Avraham E., Aurbach D. (2016) Side Reactions in Capacitive Deionization (CDI) Processes: The Role of Oxygen Reduction. *Electrochimica Acta*. **220**, 285–295. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.10.127.
- Sharma K., Mayes R.T., Kiggans Jr. J.O., Yiacoumi S., Gabitto J., DePaoli D.W., Dai S., Tsouri C.(2013) Influence of temperature on the electrosorption of ions from aqueous solutions using mesoporous carbon materials. *Separation and Purification Technology*, **116**, 206–213. doi: 10.1016/j.seppur.2013.05.038.
- Sparks, D. L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. Second. Academic Press.

- Simon R. G., Scötl M., Becker D., Steinkamp A., Abt C., Jungfer C., Weidlich C., Track T., Mangold K. (2018) Current to Clean Water – Electrochemical Solutions for Groundwater, Water, and Wastewater Treatment. *Chemie-Ingenieur-Technik*, **90**(11), 1832–1854. doi: 10.1002/cite.201800081.
- Singh, J., Singh, P., Singh, A. (2016) Fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry*. **9**(6), 815–824. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.06.005.
- Sing N., Nagpal G., Agrawal S., Rachna. (2018) Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*. **11**, 187–240. doi: 10.1016/j.eti.2018.05.006.
- Soto-Rojas A. E., Ureña-Cirett J.L., Martínez-Mier E.A. (2004) A review of the prevalence of dental fluorosis in Mexico. *Panamerican journal of public health*, **15**(1), 9–18. doi: S1020-49892004000100003 .
- Tang W., Kovalsky P., He D., Waite T.D. (2015) Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization. *Water research*, **84**, 342–349. doi: 10.1016/j.watres.2015.08.012.
- Tang W., Kovalsky P., Oao B., He D., Waite T.D (2016) Fluoride Removal from Brackish Groundwaters by Constant Current Capacitive Deionization (CDI). *Environmental Science and Technology*, **50**(19), 10570–10579. doi: 10.1021/acs.est.6b03307.
- Tang W., Kovalsky P., Cao B., Waite T.D. (2016) Investigation of fluoride removal from low-salinity groundwater by single-pass constant-voltage capacitive deionization. *Water Research*. **99**, 112–121. doi: 10.1016/j.watres.2016.04.047.
- Teutli-Sequeira A., Martínez-Miranda V., Solache-Ríos M., Linares-hernández I. (2013) Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions. *Journal of Fluorine Chemistry*, **148**, 6–13. doi: 10.1016/j.jfluchem.2013.01.015.

- Teutli-Sequeira, A., Solache-Ríos, M. y Balderas-Hernández, P. (2012) Modification effects of hematite with aluminum hydroxide on the removal of fluoride ions from water. *Water, Air, and Soil Pollution*, **223**(1), 319–327. doi: 10.1007/s11270-011-0860-3.
- Todorović M., Mijić S.K., Comor J.J. Gal I.J. (2007) Adsorption of Radioactive Ions  $^{137}\text{Cs}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ , and  $^{60}\text{Co}^{2+}$  on Natural Magnetite and Hematite. *Separation Science and Technology*, **27**(5), 671–679. doi: 10.1080/01496399208018910.
- Tomar, V., Kumar, D. (2013) A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chemistry Central Journal*, **7**(1), 1–15. doi: 10.1186/1752-153X-7-51.
- Jadhav S., Bringas E., D Yadav G., K. Rathod V., Ortiz I., V. Marathe K. (2015) Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, **162**, 306–325. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.07.020.
- Vasak, L., Griffioen, J. (2004) “Fluoride in groundwater: origin and health impacts”, *Nationl Geophysical Institute*. 68-73-.
- Wu P., Xia L., Dai M., Lin L. Song S. (2016) Electrosorption of fluoride on TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon in water. *Colloids and Surfaces*, **502**, 66–73. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.020.
- Wang S., Ho K., Kuo S. and Wu N. (2006) Investigation on capacitance mechanisms of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrochemical capacitors. *Journal of the electrochemical society*, **153** (1), A75-A80.
- Zhang C., Li Y., Wang T., Jiang Y., Fok J. (2017) Synthesis and properties of a high-capacity iron oxide adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Applied Surface Science*. **425**, 272–281. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.159.
- Zuo H., Chen L., Kong M., Qiu L., Lü P., Wu P., Yang Y., Chen K. (2018) Toxic effects of fluoride on organisms. *Life Sciences*, **198**, 18–24. doi: 10.1016/j.lfs.2018.02.001.

