



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL.

UNIDAD DURANGO

**APLICACIÓN DE SAPOGENINA COMO AGENTE SURFACTANTE, EN LA
REMOCIÓN DE METALES Cd Y Ni EN MODELOS DE AGUA**

TESIS:

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL**

PRESENTA:

CINTIA GERMANIA GARCÍA ARÁMBULA

DIRECTORES:

**M. C. LAURA SILVIA GONZÁLEZ
DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA**



Victoria de Durango, Dgo., Junio 2011



SP-14-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 13:00 horas del día 7 del mes de Junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN DGO para examinar la tesis titulada:

Aplicación de sapogenina como agente surfactante, para la remoción de cadmio y níquel en modelos de agua

Presentada por el alumno:

GARCÍA

ARÁMBULA

CINTIA GERMANIA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	2	0	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

M. en C. Laura Silvia González Valdez

Dr. José Bernardo Proal Nájera

Dr. Ignacio Villanueva Fierro

M. en C. Roberto Villanueva Gutiérrez

Dr. Isaias Chairez Hernández

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD DURANGO
I.P.N.

Dr. José Antonio Ávila Reyes



SIP-13-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 15 de Febrero del 2011

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN Durango en su sesión extraordinaria No. 1 celebrada el día 15 del mes de Febrero conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

GARCÍA

ARÁMBULA

CINTIA GERMANIA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro:

B	0	9	1	2	0	1
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

"Aplicación de sapogenina como agente surfactante, para la remoción de cadmio y níquel en modelos de agua"

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

M. en C. Laura Silvia González Valdez y Dr. José Bernardo Proal Najera3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en: CIIDIR-IPN Unidad Durango

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Laura S. González V.
M. en C. Laura Silvia González Valdez

Aspirante

Cintia Germania García Arámula

Dr. José Bernardo Proal Najera
Presidente del ColegioDr. José Bernardo Proal NajeraCENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD DURANGO
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de **DURANGO, DGO.**, el día **7** del mes **JUNIO** del año **2011**, el (la) que suscribe **GARCÍA ARÁMBULA CINTIA GERMANIA** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL** con número de registro **B091201**, adscrito a **CIIDIR- IPN UNIDAD DURANGO**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la **M. EN C. LAURA SILVIA GONZÁLEZ VALDEZ** y el **DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA** y cede los derechos del trabajo intitulado **“APLICACIÓN DE SAPOGENINA COMO AGENTE SURFACTANTE, PARA LA REMOCIÓN DE CADMIO Y NÍQUEL EN MODELOS DE AGUA”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **germania23@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

CINTIA GERMANIA GARCÍA ARÁMBULA
Nombre y firma

La presente investigación se desarrollo en la Central de Instrumentación del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional, como parte del proyecto Estudio de las alternativas de remoción de contaminantes presentes en agua de los acuíferos del Valle del Guadiana y Poanas - Vte. Guerrero, Dgo., con clave SIP 20090604, bajo la dirección de la M. en C. Laura Silvia González y el Dr. José Bernardo Proal Nájera.

DEDICATORIA

*A mi hija:
Dania Jezhira Barney García*

*A mi madre:
Ma Cruz Arámbula*

*A mi esposo:
Jorge Adolfo Barney Beltrán*

*A mis Hermanos:
Berenice Y Noel*

*A mis abuelos:
Tomasa Alvarado
Manuel Arámbula*

*A mis amigos:
Nadia Rodríguez
Eduardo Salas*

*A todos ellos agradezco su compañía, comprensión y consejos, los cuales me han
permitido ser mejor cada día sin olvidarme del ayer.....*

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis: M.C. Laura Silvia González Valdez y Dr. José Bernardo Proal Nájera por su entera disposición de apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A mis asesores de tesis: M.C. Roberto Villanueva Gutiérrez y el Dr. Ignacio Villanueva Fierro por su maravillosa contribución a este trabajo.

Al Dr. Isaías Chairez Hernández y al M.C. Jesús Herrera por su excelente asesoría en el análisis estadístico.

Al Instituto Politécnico Nacional y CONACyT por el apoyo financiero, mediante el cual pude concluir mi trabajo de investigación.

A la Dra. Esther Sánchez Spíndola responsable del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas de IPN, por su apoyo análisis de tamaño de partícula.

A la M.C. Dora Magdalena Antuna y a la M.C. Alicia Irene Alvarado De la Peña, por su asesoría y paciencia incondicional en el desarrollo del trabajo.

Al CIIDIR-IPN Unidad Durango por brindarme la oportunidad de explorar la ciencia, además de haber logrado un desarrollo profesional gracias a cada uno de mis maestros que me compartieron su conocimiento.

A mis compañeros de generación con los que compartí experiencias viajes, conocimiento e hicieron más placentera mi estancia en la institución.

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE ACRÓNIMOS.....	I
SIMBOLOGÍA.....	II
RELACIÓN DE TABLAS.....	III
RELACIÓN DE FIGURAS.....	IV
RESUMEN.....	V
Palabras clave: Aglomeración esférica, Sapogenina	VI
ABSTRACT	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
I. ANTECEDENTES.....	3
1.1 Recursos Hídricos	3
1.1.1 Problemática de los recursos hídricos.....	4
1.2.1 Parámetros Físicos:	7
1.2.2 Parámetros Químicos	9
1.2.3 Parámetros Biológicos	11
1.3 Contaminación del agua.....	11
1.3.2 Contaminación de agua por Cadmio	14
1.3.3 Presencia de Níquel en agua.....	15
1.4 Tratamientos de aguas contaminadas.....	17
1.4.1 Tratamientos fisicoquímicos para la remoción de cadmio y Níquel.	18
1.5 Comportamiento fisicoquímico de los sistemas coloidales.....	20
1.5.1 Sistemas coloidales	20
1.5.2 Tensión superficial de líquidos (□)......	21
1.5.3 La tensión superficial de las soluciones	22
1.5.4 Modelo de doble capa eléctrica (DCE).....	24

1.5.5 Teoría DVLO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek).....	26
1.5.6 Potencial Z.....	28
1.6 Agentes tensoactivos	30
1.6.1 Saponinas.....	32
1.7 Técnica de aglomeración esférica (TAE)	33
1.7.1 Mecanismo de la TAE	35
1.8 Métodos analíticos	37
1.8.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)	37
1.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	40
1.9 Métodos estadísticos.....	41
II. JUSTIFICACIÓN.....	43
III. OBJETIVO	45
3.1 Objetivo general	45
3.2 Objetivos particulares:	45
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	46
4.1 Preparación de soluciones utilizadas en la técnica de aglomeración esférica	46
4.2 Soluciones modelo	46
4.3 Diseño experimental.....	47
4.4 Aplicación de la TAE con un surfactante comercial	48
Todos los experimentos de realizaron a una velocidad de agitación constante de 300 rpm.....	51
4.5 Estudio de tamaño de partícula por microscopía electrónica de barrido.	52
4.6 Determinación del porcentaje de remoción Cd y Ni	54
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
5.1. Microscopía Electrónica: Precipitación.....	57
5.2 Determinación del porcentaje de remoción de Níquel.....	58
5.3 Análisis estadístico	59

5.3.1 Análisis de varianza	59
5.3.2 Prueba de medias	60
5.3.3 Análisis de residuales	62
5.3.4 Análisis de superficie de respuesta	64
5.4 Remoción de Níquel con diferentes surfactantes.....	65
5.5. Características del agua tratada.....	66
5.6 Determinación del porcentaje de remoción de Cadmio.....	67
5.7. Análisis estadístico	68
5.7.1 Análisis de varianza:	68
5.7.2 Prueba de medias.....	68
5.7.3 Análisis de residuales	71
5.7.4 Análisis de superficie de respuesta:	73
5.7.5 Optimización de parámetro para Cadmio	74
5.8. Remoción de cadmio con diferentes surfactantes	75
5.9 Características del agua tratada.....	76
CONCLUSIONES	78
RECOMENDACIONES.....	80
BIBLIOGRAFÍA.....	81

LISTA DE ACRÓNIMOS

ATSDR	Agency for Toxis Substances and Disease Registry
CAN	Comisión Nacional del Agua
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DCE	Doble Capa Eléctrica
DHHS	Departamento de Salud y Servicios Humanos
EAA	Espectrofotometría de Absorción Atómica
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICA	Índice de Calidad de Agua
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
LMP	Límite máximo permisible
NOM	Norma Oficial Mexicana
RNM	Red Nacional de Monitoreo
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OMS	Organización Mundial de la Salud
OSHA	Administración de Salud y Seguridad Ocupacional
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SEM	Sistemas de Microscopía Electrónica
SS	Sólidos Suspendidos
TAE	Técnica de Aglomeración Esférica
TDS	Sólidos Disueltos Totales
USEPA	United States Environmental Protection Agency

SIMBOLOGÍA

σ	Tension superficial
q	Adsorción de Gibbs
T	Temperatura absoluta
R	Constante Universal de los gases
V_r	Repulsiones electrostáticas
V_a	Fuerzas de Van der Waals
V_t	Energía Potencial Total de interacción
c	Velocidad de la luz
ν	Frecuencia
λ	Longitud de onda
h	Constante de planck
α	Concentración de contaminante
β	Dosis de Surfactante
μ	Media de la población
ε	Error estadístico
Ψ	Potencial eléctrico
nm	Nanómetro
μm	Micrómetro
γ	Tensión Superficial de líquidos

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1. Valores de conductividad de algunas muestras típicas.....	9
Tabla 2. Estándares de la Calidad del Agua.....	13
Tabla 3.Límites máximos permisibles par para descarga de aguas en bienes nacionales. NOM-001-SEMARNAT-1996.....	13
Tabla 4. Límites máximos permisibles para descargas de aguas en sistemas de alcantarillado NOM-002-SEMARNAT-1996	14
Tabla 5.Tipos de tratamientos más comunes	18
Tabla 6. Valores de Z-Potenciometría.	29
Tabla 7.Diseño experimental para Cadmio y Níquel.	47
Tabla 8.Niveles de dosificación de surfactante.	48
Tabla 9.Condiciones de agitación y dosificación de la TAE.	51
Tabla 10.Condiciones de las lámparas de luz para Níquel y cadmio.	56
Tabla 11.Determinación del porcentaje de remoción de Ni.....	58
Tabla 12.Análisis de varianza de los % de remoción de Níquel.....	59
Tabla 13.Prueba LSD: Fisher del efecto de la concentración en la remoción.....	60
Tabla 14.Prueba LSD: Fisher del efecto de la concentración en la remoción.....	60
Tabla 15.Prueba LSD del efecto interacción de la dosis con concentración en la remoción.	61
Tabla 16. Comparación de eficiencias de remoción para níquel con diferentes surfactantes	65
Tabla 17.Determinación del porcentaje de remoción en Cd	67
Tabla 18.Análisis de varianza de los % de remoción de Cadmio.....	68
Tabla 19.Prueba LSD Fisher del efecto de la concentración en la remoción.....	69
Tabla 20.Prueba LSD: Fisher del efecto de la concentración en la remoción.....	69
Tabla 21.Prueba LSD del efecto interacción de la dosis con concentración en la remoción de Cd.	70
Tabla 22. Remoción de Cadmio con diferentes surfactantes.....	75

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1. Distribución Mundial del agua.....	3
Figura 2.Acuíferos sobreexplotados en el 2006	5
Figura 3.Dependencia de la tensión superficial de las soluciones.....	22
Figura 4.Modelo de la doble capa.....	25
Figura 5. Interacción de las partículas	26
Figura 6.Curva de energía neta de interacción.....	27
Figura 7.Potencial Z, en la superficie coloidal	28
Figura 8Representación gráfica de un surfactante	30
Figura 9. Estructura de una saponina	32
Figura 10.Modelo de una partícula hidrofobizada	36
Figura 11.Desarrollo de la TAE.....	48
Figura 12. Filtración del agua tratada.....	49
Figura 13. Dilución del agua tratada para el análisis de EAA.....	49
Figura 14. Fijación de la muestra.....	50
Figura 15. Microscopio Electrónico de Barrido	52
Figura 16. Cámara Ionizadora.....	53
Figura 17. Columna de vacío.....	53
Figura 18. Porta muestras ionizados.....	53
Figura 19. Obtención de imágenes.....	54
Figura 20.Espectrofómetro de Absorción Atómica.....	55
Figura 21. Hidróxidos de Cadmio 2mg/L	57
Figura 22. Hidróxidos de Níquel 2 mg/L	57
Figura 23. Gráfico de predichos contra residuales	62
Figura 24. Gráfico de observados contra predichos.....	63

Figura 25. Gráfica de Superficie de Respuesta de % de remoción de Níquel.	64
Figura 26. Filtración del agua tratada.....	66
Figura 27. Modelo de níquel después del tratamiento.	66
Figura 28. Gráfico de predichos contra residuales de Cadmio	71
Figura 29. Gráfico de observados contra predichos de Cadmio.....	72
Figura 30. Superficie de respuesta del % de remoción para Cadmio	73
Figura 31. Concentraciones residuales con diferentes surfactantes.....	76
Figura 32. Características del agua tratada del modelo de Cadmio	77

RESUMEN

En el presente trabajo se aplicó la Técnica de Aglomeración Esférica para la remoción de Cadmio y Níquel en soluciones modelos de 0.5, 1, y 2 mg/L, dado que esta técnica ya se ha aplicado a concentraciones muy altas de metales mostrando altas eficiencias de remoción, específicamente; 50, 100 y 500 mg/L. Esta técnica consta de cuatro etapas principales: precipitación, hidrofobización, humectación y aglomeración en las cuales se consideraron parámetros ya optimizados de pH, velocidad de agitación y dosificación. El agente que se aplicó en la etapa de hidrofobización fue sapogenina de origen natural el cual permitió disminuir los costos de operación de la técnica.

Se aplicó un diseño experimental factorial 3^2 , con 2 factores (dosis y concentración), bajo tres niveles, respectivamente. La formación de coloides y su tamaño de partícula (0.5 y 5 μm) se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido, la concentración residual se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica, para Níquel fue de 0.02 mg/L, respetando así las normas NOM-127-SSA1-1994 y NOM-201-SSA1-2002. Para Cadmio la concentración mínima fue 0.015 mg/L, valor que se encuentra dentro límites establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996 y la NOM-002-SEMARNAT-1996. Se aplicó un análisis estadístico de superficie de respuesta el cual mostró que las mejores condiciones de remoción se obtienen a una concentración de 2mg/L de contaminante en ambos casos, con una dosis de 1.5g de sapogenina/g de metal para Ni y para Cd de 2.5 g de sapogenina/g de metal. Se comprobó que la técnica obtiene altos porcentajes de remoción a bajas concentraciones de contaminante en modelos de agua.

Palabras clave: Aglomeración esférica, Sapogenina, níquel y cadmio.

ABSTRACT

In this paper we applied the spherical agglomeration technique for the removal of cadmium and nickel in model solutions of 0.5, 1 and 2 mg/L, since this technique has been applied to very high concentrations of metals show high removal efficiencies. This technique consists of four main stages: precipitation, hydrophobization, wetting and agglomeration which were considered and optimized parameters of pH, stirring rate and dosage. The agent was applied in the stage of hydrophobisation was natural sapogenin which helped to reduce the operating costs of the technique. It was applied 3^2 factorial experimental design with two factors (dose of sapogenin and concentration of heavy metal), and three levels, respectively. Colloid formation was analyzed by scanning electron microscopy, which was subject size between 0.5 and 5 microns. Residual concentration was determined by atomic absorption spectrophotometry for nickel was 0.02 mg/L thereby meeting the NOM-127-SSA1-1994 and NOM-201-SSA1-2002. The minimum concentration of cadmium was 0.015 mg / L, this value is within limits established by the NOM-001-SEMARNAT-1996 and NOM-002-SEMARNAT-1996. Statistical analysis was applied response surface which showed that the best conditions for removal are obtained at a concentration of 2 mg/L of contaminant in both cases with a dose of 1.5 g of sapogenin/g of metal Ni and Cd sapogenin 2.5 g/g of metal. It was found that the technique gets high removals at low concentrations of pollutant in water models.

Keywords: Spherical agglomeration, sapogenins, nickel, cadmium.

INTRODUCCIÓN

El agua es el principal recurso natural responsable del bienestar y desarrollo de la humanidad, por lo que su calidad y disposición son los factores limitantes. La presencia de sustancias que modifican las propiedades fisicoquímicas y nutrimentales del agua se deben a las actividades antropogénicas, entre las que se incluyen el desarrollo industrial, el acelerado crecimiento poblacional, las características del subsuelo y algunos fenómenos naturales.

Entre los principales contaminantes en el agua se encuentran los metales pesados como Cd, Ni, Pb, Hg y Cr, los cuales en concentraciones elevadas afectan la calidad de los recursos hídricos y en consecuencia la salud pública.

Los problemas de contaminación del agua se intensificaron después de la segunda Guerra Mundial. Para 1970, surgió la necesidad de implementar el control de la contaminación del agua mediante un sistema jurídico surgiendo así la Ley Pública en Estados Unidos, la Ley de Recursos hidráulicos en Canadá, esta misma situación se presentó en Gran Bretaña, Japón y la Comunidad Europea.

Sin embargo, actualmente en los países en vías de desarrollo como México, la generación de aguas residuales y la sobreexplotación sigue constituyendo una amenaza que afecta la calidad de vida de la población y el equilibrio de los ecosistemas, por lo que es necesario implementar políticas que permitan el manejo sustentable del recurso, el principal desafío es mejorar la calidad del agua mediante la protección y rehabilitación de los arroyos, reservorios, humedales y aguas superficiales, por lo que es necesario regular las descargas residuales provenientes de la industria y de otros sectores, además de no sobrepasar los límites de extracción en los mantos acuíferos.

El tratamiento de las aguas contaminadas representa una necesidad a nivel global, existen métodos tradicionales de tratamiento que se basan en procesos físicos, químicos o biológicos, los cuales no garantizan una eliminación completa de

compuestos tóxicos o un grado de inocuidad adecuado en el caso de agua para consumo humano. Sin embargo, existen métodos muy eficientes, pero los costos de operación representan una gran desventaja para su aplicación, sobretodo en los países pobres.

Una alternativa es el uso de tecnologías basadas en procesos fisicoquímicos, dentro de éstas podemos aplicar la Técnica de aglomeración esférica, la cual se fundamenta en el crecimiento de la fase sólida en un sistema microheterógeno mediante la unión de partículas, esta técnica ha mostrado altas eficiencias de remoción en metales pesados; entre sus principales ventajas se encuentran los bajos costos de operación, debido a que la cantidad de reactivos que se necesitan durante el proceso son mínimos, permite una fácil disposición de los residuos gracias a su estabilidad termodinámica, además ofrece la posibilidad de la utilización de agentes biosurfactantes de origen natural y con ello se logra el aprovechamiento integral de algunos residuos vegetales.

I. ANTECEDENTES

1.1 Recursos Hídricos

El agua es un compuesto que se puede encontrar en la naturaleza en estado sólido, líquido, gaseoso y en plasma, es inodora, incolora e insípida. Es el principal compuesto que forma parte de los organismos vivos. Aproximadamente el 97.5% del agua de la tierra es salada y se encuentra en mares y océanos, mientras que el 2.5% es agua dulce, estimado en unos 38 millones de kilómetros cúbicos, poco más del 75% está concentrado en casquetes polares, nieves eternas y glaciares; el 21% está almacenado en el subsuelo, y el 4 % restante corresponde a los cuerpos y cursos de agua superficial (lagos y ríos), en nuestro planeta hay unos mil 400 millones de km³ de agua (SEMARNAT, 2007).

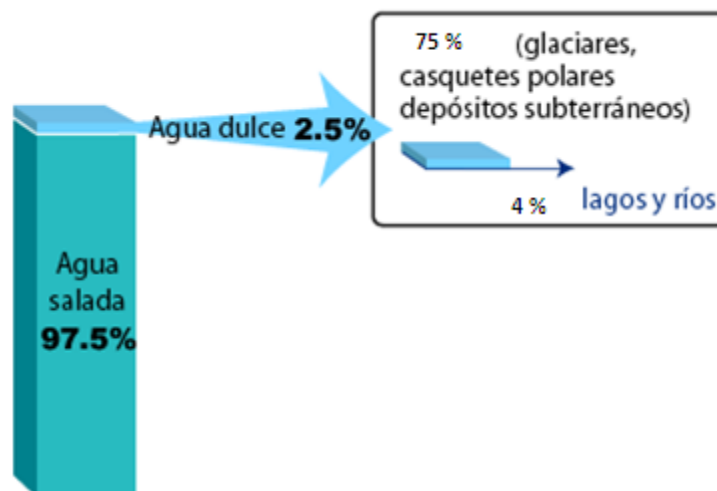


Figura 1. Distribución Mundial del agua

Fuente: Estadísticas de CNA, 2007

Según la revista Tecnología Ambiental, aproximadamente el 70% del agua sirve para regular la temperatura del planeta (CNA, 2003). La naturaleza cuenta con un sistema que permite equilibrar la distribución del agua conocido como ciclo hidrológico, cuyo fenómeno natural permite que el agua este en constante movimiento dinámico.

1.1.1 Problemática de los recursos hídricos

A nivel mundial actualmente los recursos hidrológicos, sufren considerables cambios a causa de la actividad del hombre afectando principalmente su ciclo hidrológico, las principales consecuencias son la disminución en la disponibilidad de agua, la contaminación de este recurso que afecta a la salud de todo organismo vivo aunado a la desertificación de suelo y en conjunto contribuyen a la pérdida de ecosistemas y biodiversidad. Las regiones de Asia y América del Sur son las que cuentan con la mayor cantidad de recursos hídricos, en contraste con los del Medio Oriente, Norte de África y Oceanía, cuyos recursos hídricos son inferiores a los 2 mil km³.

En México la disponibilidad de agua varía de acuerdo a cada región. Según la Comisión Nacional del Agua (CNA), el centro, norte y noroeste del país concentran solo un 22% de los escurrimientos, registrando una precipitación media anual menor a 500 mm, sin embargo, poseen el 77% de la población. En contraste en el sur ocurre lo contrario ya que en esta zona se generan el 63 % de los escurrimientos registrando precipitaciones anuales de hasta 2260 mm en la frontera Sur de México, sin embargo, la concentración de la población es menor lo cual significa que donde hay menor disponibilidad de agua se concentra mayor población y es donde se genera la mayor riqueza del país (CNA, 2003).

Además los estados del norte utilizan más del 40% del agua disponible, lo que ya es considerado por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), como una fuerte

presión sobre el recurso hídrico. La situación más extrema se presenta en la región del Valle de México, donde el grado de presión alcanza un valor de 119% porque se utiliza más agua de la que se dispone de manera natural. Estas condiciones han propiciado la sobreexplotación de los acuíferos e inclusive la necesidad de hacer uso del agua de otras cuencas para satisfacer las necesidades de la población.

Agua subterránea

El agua subterránea proporciona el 70% del agua potable, la tercera parte del agua de riego y el 50% del agua utilizada en la industria. La CNA tiene registrados 653 pozos, y solo se cuenta con información de 202 acuíferos de los cuales 104 están siendo sobreexplotados en un 71% por el sector agrícola del cual se pierde aproximadamente un 64% en fugas por el uso de prácticas tradicionales en la figura dos se muestran las principales zonas afectadas en donde los principales problemas que se presentan con la sobreexplotación es la intrusión salina y en algunos casos la presencia de metales pesados lo que disminuye la calidad del agua limitando así su uso (CNA, 2007).

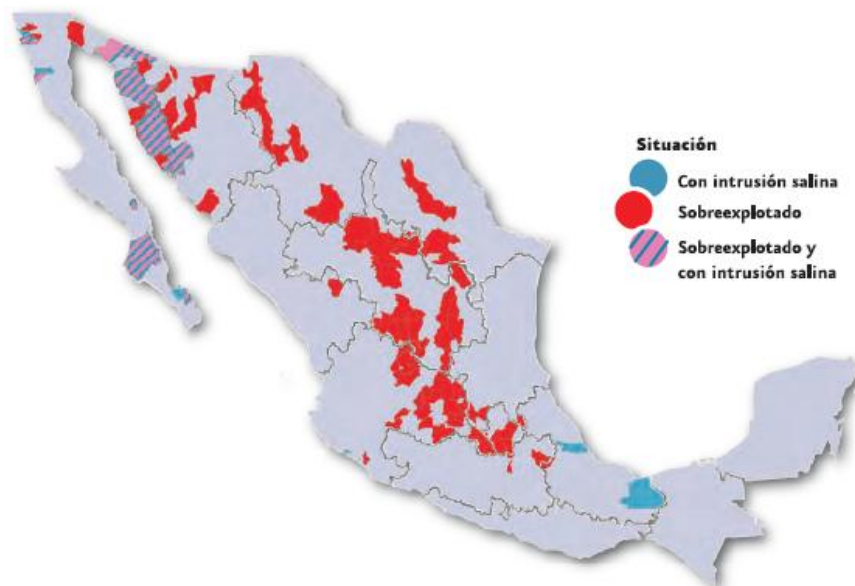


Figura 2. Acuíferos sobreexplotados en el 2006

Fuente: SEMARNAT 2007

A su vez, el crecimiento poblacional ha influido directamente en la disminución de disponibilidad del agua, para 1910 un habitante disponía de 31 mil m³ por año, mientras que para el 2005 la disponibilidad por cada mexicano disminuyó hasta 4 573 m³ anuales (SEMARNAT 2007).

1.2 Calidad de agua

La calidad del agua puede considerarse como una variable en el tiempo y espacio que dependerá de los cambios en los componentes físicos, químicos y biológicos del agua superficial y subterránea. La degradación de la calidad de agua a nivel mundial cada vez es mayor, por ello, es importante considerar que el agua, es el principal vehículo de transmisión de enfermedades y de contaminantes. (Carr y Neary, 2008).

Para determinar el uso del agua en cualquier ecosistema o para consumo humano es necesario considerar los siguientes parámetros:

- Físicos: color, olor, sabor, temperatura, sólidos suspendidos, turbiedad, pH.
- Químicos: sustancias orgánicas, sólidos disueltos totales, dureza, fluoruros, metales y nutrientes.
- Biológicos: virus, protozoarios y bacterias tales como *Salmonella thyphosa*, y *Escherichia coli* (Marín, 2003).

El agua puede representar un vínculo importante en la transmisión de enfermedades, algunas de ellas de alto impacto en términos de morbilidad y mortalidad (OMS, 2010).

En nuestro país la evaluación de la calidad del agua se realiza por medio de la Red Nacional de Monitoreo (RNM), que cuenta con 620 estaciones en ríos, lagos, lagunas costeras y acuíferos. En cada estación se cuantifican parámetros físicos, químicos y biológicos que sirven para evaluar la calidad del agua.

De todas las cosas que se registran, los cuatro indicadores más utilizados son: la concentración de coliformes fecales, la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), y la concentración de fosfatos y de nitratos ya que todos ellos están muy relacionados con las principales fuentes de contaminación de las aguas en nuestro país (CNA, 2007).

La Comisión Nacional del Agua (CNA), es el órgano en México encargado de la administración de este recurso y determina los criterios para evaluar la calidad del agua, otros organismos importantes en el país son la Secretaría de Salud y Asistencia y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), las cuales establecen los límites permisibles de todos los componentes que el agua deberá contener de acuerdo a su uso.

1.2.1 Parámetros Físicos:

La temperatura es uno de los parámetros importantes por su efecto sobre otras propiedades tales como la aceleración de las reacciones químicas, la reducción de la solubilidad de los gases, la amplificación de sabores y olores.

El sabor y olor son propiedades subjetivas que son difíciles de medir; los malos olores y sabores son provocados por impurezas disueltas de naturaleza orgánica, como fenoles y clorofenoles (Tebbutt, 1998).

El agua pura no tiene color, cuando presenta algún color es debido al material en la solución o suspensión. En las cuencas altas se puede presentar color amarillo debido a los ácidos orgánicos que se encuentran de forma natural sin ocasionar perjuicio en su calidad. Sin embargo el agua con color por razones de estética puede ser rechazada por los consumidores y por la industria ya que representa alguna alteración en su calidad.

La turbidez se debe a la presencia de sólidos coloidales presentes en el líquido, puede deberse a partículas de arcilla, limo, vertidos de desechos de aguas residuales o industriales, o a la presencia de un gran número de microorganismos. Los sólidos que pueden estar presentes en la suspensión o en la solución y pueden ser orgánicos e inorgánicos. Se clasifican en sólidos disueltos totales (TDS) que son materiales solubles y sólidos suspendidos (SS) los cuales son partículas discretas que se puede medir mediante el filtrado (Tebbutt, 1998).

El agua pura no conduce la corriente, sin embargo el agua con sales disueltas conduce la corriente eléctrica. Los iones cargados positiva y negativamente son los que conducen la corriente, y la cantidad conducida dependerá del número de iones presentes y de su movilidad. (Romero, 2000)

La conductividad eléctrica, es la capacidad que tienen las sales orgánicas en solución (electrolitos) para conducir la corriente eléctrica. En la mayoría de las soluciones acuosas, entre mayor sea la cantidad de sales disueltas, mayor será la conductividad, este efecto continúa hasta que la solución está tan llena de iones que se restringe la libertad de movimiento y la conductividad puede disminuir en lugar de aumentar, dándose casos de dos diferentes concentraciones con la misma conductividad en la tabla x se muestran algunos valores de conductividad de diferentes soluciones:

Tabla 1. Valores de conductividad de algunas muestras típicas

Tipos de soluciones a 25 ° C	Conductividad, $\mu\text{S/cm}$
Agua ultrapura	0.05
Agua de alimentación a calderas	1 a 5
Agua potable	50 a 100
Agua de mar	53,000
5 % NaOH	223,000
50 % NaOH	150,000
10 % HCl	700,000

La conductividad en agua se mide mediante instrumentos comerciales de lectura directa en $\mu\text{mho/cm}$ a 25°C, en unidades del sistema internacional $\mu\text{siemens/cm}$ en donde un mho equivale a un siemens (Romero, 2000)

1.2.2 Parámetros Químicos

La alcalinidad es debido a la presencia de hidróxidos, carbonato y bicarbonato, a este último se le considera el mayor responsable de la alcalinidad natural ya que reacciona con el carbonato de calcio insoluble produciendo bicarbonato de calcio soluble en agua principalmente subterránea dada la presencia de piedra caliza en el subsuelo. Este parámetro es útil en las aguas y los desechos, ya que proporciona amortiguación para resistir los cambios en el pH (Romero, 2000).

El potencial óxido-reducción regula el comportamiento de muchos compuestos químicos presentes en cuerpos de agua naturales. La reactividad, solubilidad y movilidad cíclica de elementos esenciales para los sistemas biológicos (Fe, S, N, C, P, y varios elementos metálicos) son afectados por cambios en el potencial redox. Al mismo tiempo, el potencial redox afecta la distribución y la actividad metabólica de microorganismos.

La dureza es una propiedad del agua que evita la formación de espumas y está relacionada principalmente con iones metálicos como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Sr^{2+} . Estos metales están asociados con HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- . Concentraciones altas de Na y K podrían ser negativas ya que se produciría alcalinidad (Henry & Heinke, 1999)

La medición de oxígeno disuelto radica en que el oxígeno es un elemento importante para el control la calidad de agua, su presencia es esencial para mantener la vida biológica y el efecto de la disposición de residuos en al agua afecta el balance de oxígeno en el sistema (Romero, 2000)

El nitrógeno es un elemento que interviene en las reacciones biológicas y es necesario que se encuentre en cantidades suficientes, puede encontrarse como nitrógeno orgánico, amoníaco (NH_3), nitritos (NO_2) o nitratos (NO_3). Los cloruros son sales de ácido clorhídrico o metales combinados directamente con el cloro, son responsables de sabor salobre en agua y son un indicador de contaminación por aguas residuales (Tebbutt, 1998).

Existen más de 600 compuestos orgánicos que se han detectado en las fuentes de agua cruda y la mayoría de ellos son por la actividad humana o de la industria. Sustancias que se han encontrado incluyen el benceno, pesticidas, estrógenos, trihalometanos, metales pesados y aceites que normalmente están presentes en concentraciones muy bajas, pero en períodos de exposición largos podrían tener efectos sanitarios (SEMARNAT, 2006).

1.2.3 Parámetros Biológicos

Los microorganismos tienen funciones muy importantes en medios acuáticos, entre sus principales funciones se encuentran la de depuración del agua contaminada, sin embargo en agua para consumo humano no deberá existir la presencia de estos, ya que pueden tener un efecto patológico en el hombre. Los principales organismos presentes son las bacterias, hongos, protozoos, algas y virus (Marín 2003).

1.3 Contaminación del agua

Cuando el agua tiene incorporadas materias extrañas, como microorganismos, productos químicos, residuos industriales o domésticos que alteran las características naturales del agua y causan efectos dañinos en la flora y fauna incluyendo al hombre, se considera contaminada (González, 2003).

Existen dos principales fuentes de contaminación, la natural y la derivada por las acciones humanas; la primera se debe a la presencia de minerales en el subsuelo o en las aguas subterráneas, y la segunda se clasifica de acuerdo a su composición química en:

- Contaminación radiactiva: producida por fuentes con esta característica.
- Contaminación bacteriológica: asociada a la presencia de microorganismos patógenos para el hombre.
- Contaminación inorgánica: producida por metales y compuestos tales como nitratos, cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, óxidos de azufre, arsénico, cadmio y plomo entre otros.
- Contaminación orgánica: producida aceites, grasas, tinturas, pesticidas, hidrocarburos y solventes.

Entre los principales factores que generan contaminación se encuentran: el crecimiento de la producción y el consumo excesivo de energía, el crecimiento de la industria metalúrgica, el crecimiento de la circulación vial, aérea y acuática, y el crecimiento de la cantidad de basura y desechos que se tiran o incineran.

Los cuerpos de agua más afectados son generalmente los ríos y lagos ya que se encuentran en las partes bajas de las cuencas por lo que son susceptibles a contaminación por desechos de fabricas y de los sistemas de drenaje de las ciudades.

Entre los principales efectos nocivos derivados de la contaminación de agua, para organismos, poblaciones y ecosistemas se encuentran los siguientes:

- Perjuicios a la salud humana manifestándose como intoxicaciones, enfermedades infecciosas y crónicas, muerte.
- Alteraciones de ecosistemas cuyas consecuencias pueden ser erosiones, eutroficación, acumulación de compuestos dañinos persistentes y destrucción. Además de afectar la belleza estética del ambiente con la presencia de malos olores sabores y una apariencia física desagradable (SEMARNAT 2007).

1.3.1 Contaminación por metales

Los metales se producen de forma natural y se integran en los organismos acuáticos a través de los alimentos y agua; trazas de metales como el mercurio, cobre, selenio y el zinc son esenciales en bajas concentraciones pero en altas concentraciones pueden provocar efectos negativos para la vida silvestre y humana ya que tienden a bioacumularse en los tejidos, además, la exposición prolongada o a altas concentraciones pueden causar enfermedades (Carr y Neary, 2008).

Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras son las que más contaminan el agua con diversos metales, por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y algunos metaloides como el arsénico (Sans y Ribas, 1999).

En la tabla 2, se presentan los límites permisibles establecidos por las principales organizaciones reguladoras a nivel mundial y nacional en el caso de agua para consumo humano.

Tabla 2. Estándares de la Calidad del Agua

Organización	Cadmio (mg/L)	Níquel (mg/L)
OMS	0.003	0.02
Unión Europea	0.005	0.05
USEPA	0.005	0.01
NOM 127-SSA1	0.005	-
NOM 201-SSA1	0.005	0.02

La Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), establece los límites de descarga de acuerdo a las siguientes normas:

Tabla 3. Límites máximos permisibles para para descarga de aguas en bienes nacionales. NOM-001-SEMARNAT-1996.

Parámetros	Promedio mensual (mg/L)	Promedio diario (mg/L)	Instantáneo (mg/L)
NÍQUEL	0.5	0.75	1
CADMIO	4	6	8

Tabla 4. Límites máximos permisibles para descargas de aguas en sistemas de alcantarillado NOM-002-SEMARNAT-1996

Parámetros	Ríos			Embalses Naturales	
	Uso en riego agrícola (PD/PM) 2/4	Uso público urbano (PD/PM) 2/4	Protección de vida acuática (PD/PM) 2/4	Uso de riego agrícola (PD/PM) 2/4	Uso público urbano (PD/PM) 2/4
NÍQUEL	2/4	2/4	2/4	2/4	2/4
CADMIO	0.2/0.4	0.1/0.2	0.1/0.2	0.2/0.4	0.1/0.2

1.3.2 Contaminación de agua por Cadmio

El cadmio es un metal suave, plateado, que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, está en combinación con elementos como el oxígeno formando óxidos de cadmio, cloruros, nitratos y sulfuros; es un elemento que se clasifica dentro de los metales de transición y es resistente a la corrosión; algunas sales de cadmio son solubles en agua como el cloruro de cadmio, sulfato de cadmio y nitrato de cadmio, otras pueden llegar a ser más soluble por la interacción con los ácidos, la luz o el oxígeno. Es producido por el refinamiento del zinc y utilizado para la fabricación de pigmentos, pilas, recubrimientos de metales y plásticos industriales (ATSRD, 2008).

La contaminación del agua por cadmio es provocada por las principales áreas de aplicación que arrojan sus desechos a las alcantarillas, como son el acabado de metales, la electrónica, la manufactura de pigmentos (pinturas y agentes colorantes), de baterías (cadmio-Níquel), de estabilizadores plásticos, de plaguicidas (fungicidas), la electrodeposición o la aleaciones de fierro, en la producción de fierro y zinc, y en el uso de reactores nucleares (Davis & Masten, 2005).

1.3.2.1 Efectos a la salud

Dependiendo de la ruta de la exposición, el cadmio tiene diferentes tasas de absorción y diversos efectos para la salud, sus niveles aumentan en el cuerpo a través del tiempo debido a su lenta eliminación.

Este elemento ha sido catalogado por la EPA como un cancerígeno humano dentro del grupo B1, es tóxico para todas las formas de vida y en el hombre puede provocar daños en el aparato digestivo, en riñones y en los huesos (produce descalcificación y lesiones en la médula ósea e inhibe algunos procesos enzimáticos a exposiciones prolongadas. La inhalación aguda de sus vapores produce severas lesiones en los pulmones. Además se ha observado que el cadmio tiene relación con la hipertensión arterial, la que origina enfermedades cardíacas.

Dado su mecanismo de toxicidad el cadmio aumenta el estrés oxidativo por ser un catalizador en la formación de especies reactivas del oxígeno (ATSRD, 2008).

1.3.3 Presencia de Níquel en agua

El Níquel es un componente relativamente menor de la corteza terrestre, puede ser encontrado en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Es un elemento natural muy abundante, es un metal duro, blanco-plateado que puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y zinc; se presenta en la atmósfera como sulfatos, óxidos de Níquel, óxidos complejos, por mencionar algunas formas (Duke, 1980).

El Níquel es uno de los metales pesados con más movilidad en el medio acuático por su capacidad de formar complejos como el cloruro de Níquel el cual es muy soluble en agua. Uno de los principales compuestos del Níquel es el carbonilo de Níquel (gas), a partir del cual se forma el carbonato de Níquel que se utiliza en la producción de Níquel para la fabricación de productos químicos orgánicos, refinado de petróleo y el endurecimiento de aceites comestibles. Es utilizado para fabricar acero inoxidable, en la fabricación de baterías, tintes textiles y bujías.

La actividad industrial y las condiciones naturales del medio ambiente han llevado a la introducción de Níquel en el suelo y las aguas como consecuencia de las fuentes antropogénicas y geológicas. A partir de 1987 a 1993, según el Inventario de Emisiones Tóxicas de Níquel lanzado a la tierra y al agua, ascendió a casi 27 millones de libras, la mayoría de los cuales fue a la tierra. Las principales fuentes fueron la fundición de Níquel, refinación y la industria siderúrgica (USEPA, 2003).

La contaminación atmosférica por partículas de Níquel, representa otra fuente de contaminación importante, ya que mediante la precipitación de la lluvia las partículas son depositadas en el suelo en donde se adhiere fuertemente a partículas que contienen hierro o manganeso y mediante escorrentía superficial o percolación terminan por contaminar el agua.

1.3.3.1 Efectos a la salud

El efecto adverso más común de la exposición al Níquel en seres humanos es una reacción alérgica, ataques de asma. Con exposición prolongada a altas concentraciones, se puede padecer bronquitis crónica y alteraciones del pulmón. La ingesta de Níquel en agua provoca dolores de estómago y efectos adversos en la sangre y los riñones.

En trabajadores que respiraron polvo que contenía altos niveles de compuestos de níquel durante el trabajo en refinerías de Níquel o en plantas de procesamiento de níquel, se observó un aumento de cáncer de los pulmones y de los senos nasales. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que es razonable predecir que el Níquel metálico es carcinogénico y que los compuestos de Níquel son sustancias reconocidas como carcinogénicas. La EPA ha determinado que los polvos de refinerías de Níquel y el sulfuro de Níquel son carcinogénicos en seres humanos.

Los estudios en animales han descrito aumentos en el número de muertes en animales recién nacidos y bajo peso de nacimiento luego de ingestión de grandes cantidades de Níquel. El Níquel puede ser transferido de la madre al bebé en la leche materna y puede atravesar la placenta. La EPA recomienda que el agua potable contenga no más de 0.1 miligramos de Níquel por litro de agua (0.1 mg/L). Para proteger a los trabajadores, la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de 1 mg/m³ de Níquel en aire (ATSRD, 2005).

La IARC ha clasificado los compuestos del Níquel en el grupo I de agentes cancerígenos, su grado de toxicidad está relacionado directamente con la solubilidad (Moreno, 2003).

1.4 Tratamientos de aguas contaminadas

La eliminación de contaminantes en agua para consumo humano y la depuración de las aguas residuales implican el uso de procesos de tipo físico, químico o biológico, cuyo objetivo principal es reducir la carga de contaminantes según el caso, o llegar a grado de inocuidad en el caso de agua potable.

Sin embargo la elección del método dependerá específicamente del uso que se le vaya a dar al agua tratada, de los costos de operación así como de la eficiencia del proceso (Davis & Masten, 2005).

En la siguiente tabla de muestras los diferentes tipos de tratamientos:

Tabla 5. Tipos de tratamientos más comunes

Procesos	Tratamientos
FÍSICOS	- Sedimentación
	- Flotación
	- Filtración
	- Centrifugación
	- Osmosis inversa
	- Ultrafiltración
	- Adsorción
QUÍMICOS	- Neutralización
	- Precipitación
	- Intercambio iónico
BIOLÓGICOS	- Óxido-reducción
	- Lodos activados
	- Filtración biológica
	- Lagunas de estabilización
	- Digestión anaerobia

1.4.1 Tratamientos fisicoquímicos para la remoción de cadmio y Níquel.

La eliminación de sustancias inorgánicas en disolución se puede realizar mediante las operaciones siguientes: precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa y ultrafiltración; dichos tratamientos permitirán la reutilización mayoritaria de las aguas residuales (Davis & Masten, 2005).

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1996, las técnicas más utilizadas para la remoción de metales son de tipo fisicoquímico:

- **PRECIPITACIÓN:** consiste en añadir alguna sustancia química para conseguir que se altere el estado físico de los sólidos disueltos o en suspensión. Los agentes precipitantes más utilizados son el sulfato de aluminio hidratado, sulfato ferroso hidratado y sales férricas de cloruro y sulfato.
- **COAGULACIÓN- FLOCULACIÓN:** las impurezas del agua varían en tamaño, pueden ir desde unos pocos Angstroms para sustancias solubles hasta micrones para materia en suspensión. La eliminación de una gran proporción de impurezas se realiza generalmente por sedimentación, sin embargo, algunas partículas son demasiado pequeñas para obtener un proceso de eliminación eficiente, es necesario llevar a cabo una agregación de estas partículas en agregados de mayor tamaño. (Walter y Weber, 1979)

La coagulación es la operación en que las partículas en suspensión aumentan su superficie de contacto, debido a la adición de productos químicos en los procesos de precipitación, debido a esta etapa las partículas se agregan en partículas mayores (coagulación) y alcanzan la masa suficiente para sedimentar o ser filtrados con más facilidad. Además la agitación favorece el mayor contacto entre partículas para formación de flóculos (Davis & Masten, 2005).

- **FILTRACIÓN:** Ésta técnica permite la eliminación de sólidos en suspensión, procedentes de las aguas del tratamiento y sedimentación biológica, así como de la precipitación química. Se realiza generalmente a través de lechos filtrantes, entre otros (Sans y Ribas 1999).

- **INTERCAMBIO IÓNICO:** Es un proceso en el cual los iones en disolución reemplazan a otros iones que están en la matriz insoluble del intercambiador. En el agua los cationes disueltos sustituyen a los iones hidronio y los aniones disueltos sustituyen a los iones hidroxilo (Sans y Ribas, 1999).
- **ADSORCIÓN:** Implica la acumulación en la interfase o la concentración de sustancias en una superficie o interfase. El proceso puede ocurrir en una interfase que separa dos fases, tales como líquido-líquido, gas-líquido, gas sólido o líquido-sólido por ello se considera como un fenómeno superficial. (Walter y Weber, 1979)

La adsorción se lleva a cabo mediante tres mecanismos: 1) fijación de fuerzas de Van der Waals, 2) Adsorción química entre grupos de diferente polaridad y 3) Acción biológica, debido al crecimiento bacteriano (Castro, 2005).

1.5 Comportamiento fisicoquímico de los sistemas coloidales.

1.5.1 Sistemas coloidales

Son los sistemas formados por medios con partículas disueltas o dispersas que miden desde aproximadamente 1 mμ hasta varios micrones (Romero, 2000)

De acuerdo al tamaño de partícula los coloides se clasifican en:

- 1) **Dispersiones coloidales.** Estas consisten en suspensiones en un medio insoluble en forma de partículas conteniendo muchas moléculas individuales. Por ejemplo oro-agua, As_2S_3 -agua o aceite- agua.
- 2) **Soluciones de macromoléculas.** Conocidas como soluciones verdaderas grandes que quedan dentro del intervalo coloidal tales como soluciones acuosas de proteínas y de alcohol.

- 3) Asociación de coloides. Son soluciones de sustancias solubles y de bajo peso molecular, según su concentración, se asocian y forman agregados de tamaño coloidal (Shaw, 1992).

Pueden considerarse liofílicos si se estabilizan con capas de hidratación o bien liofóbicos si presentan repulsión por el solvente y por tanto son más inestables. Del punto de vista de la química hay dos clases: orgánicos e inorgánicos. Según sea el tipo de aglomerado que conforman se clasifican en moleculares (polímeros) y en miscelares.

1.5.2 Tensión superficial de líquidos (γ)

Dentro de un cuerpo líquido alrededor de una molécula actúan atracciones casi simétricas, dicha molécula se encuentra sólo parcialmente rodeada por otras y experimenta una atracción hacia el cuerpo líquido. Esta atracción tiende a arrastrar moléculas superficiales hacia el interior, y al hacerlo el líquido se comporta como si estuviera rodeado por una membrana invisible. A esta conducta se le conoce como tensión superficial, y es el efecto responsable de la resistencia que un líquido presenta a la penetración superficial. Desde el punto de vista superficial puede considerarse como la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta un punto en que su energía de superficie potencial es mínima, condición necesaria para que el equilibrio sea estable, esta propiedad difiere dependiendo de la naturaleza de cada líquido (Shaw, 1992).

1.5.3 La tensión superficial de las soluciones

El efecto de las sustancias disueltas en la tensión superficial del solvente queda de manifiesto en los tres tipos de curva presentes en la figura 3, las soluciones del tipo I, la adición de soluto conduce a un incremento de la tensión superficial, pero este aumento no es muy grande.

Esta conducta la presentan los electrolitos fuertes, sacarosa y el ácido aminobenzoico en agua. Sin embargo los electrolitos débiles en el agua se comportan según la curva tipo II, en donde la soluciones presentan tensiones superficiales que disminuyen regularmente cuando aumenta la concentración del soluto. Y la tipo III, se presenta en soluciones acuosas de jabón ácidos sulfónicos, sulfonatos y algunos compuestos orgánicos. Estas sustancias son denominados agentes activos superficiales, tienen la capacidad de disminuir la tensión del agua a un valor incluso en concentraciones muy pequeñas.

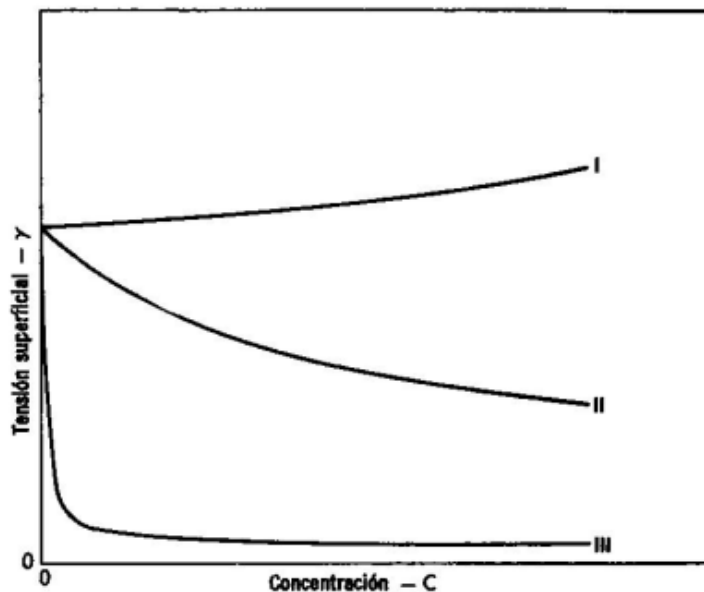


Figura 3. Dependencia de la tensión superficial de las soluciones.

Los solutos que conducen a un decrecimiento de la tensión superficial con el aumento de la concentración se dice que presentan una actividad positiva, en caso contrario se presentará una actividad negativa.

Willar Gibbs en 1878 demostró que la actividad superficial se debía a la distribución desigual entre la superficie y el cuerpo de la solución y dedujo que si el soluto se distribuye de manera que la superficie contiene un exceso de q moles de soluto por 1 cm^2 de área presente al cuerpo de la solución entonces en las soluciones diluidas se cumple:

Ecuación de adsorción de Gibbs

$$\text{Ec. 1} \quad q = \frac{-C d\gamma}{RT dC}$$

C = concentración de la solución,

T = temperatura absoluta,

R = constante de los gases Y

$d\gamma/dC$ = velocidad de variación de la tensión superficial de la solución con la concentración.

Cuando la tensión superficial de la solución disminuye con la concentración $d\gamma/dC$ es negativo, q es positivo y la superficie contiene una concentración mayor del soluto de la solución, esto se presenta con los agentes de superficie activa, por lo que la actividad superficial positiva está asociada con la adsorción del soluto desde la solución hacia la superficie de ésta, la actividad negativa es provocada por la expulsión de soluto a la superficie (Maron y Prutton, 1980).

Debido a que las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de insaturación o sin balancear, de igual manera se comportan para las situadas en la superficie de un sólido donde las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas y las atraen a sí mismas, reteniéndolas en la superficie de las sustancias con las que están en contacto, a lo cual se le conoce como adsorción, fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido; a la sustancia atraída hacia la superficie se le conoce como fase adsorbida y aquella que se adhiere se le llama adsorbente.

1.5.4 Modelo de doble capa eléctrica (DCE)

En la interfase entre la partícula y el solvente se forma una doble capa eléctrica compuesta de una capa adsorbida fija y de una capa difusa dentro del solvente, al acercarse dos partículas, las cargas contenidas en las capas difusas interactúan.

Las partículas coloidales poseen un exceso de carga superficial, adquirida mediante procesos de ionización o de adsorción de otros iones presentes en el medio de dispersión; este exceso afecta la distribución de los iones del entorno, de tal manera que los iones de distinto signo (contraiones) son atraídos hacia la superficie mientras que los del mismo signo (coiones) son repelidos (Rodríguez, 2006).

Este fenómeno unido a la agitación térmica de todo el sistema, da lugar a una distribución de carga alrededor de la partícula cuya estructura adopta la forma de doble capa eléctrica, denominada así ya que se compone de dos regiones con propiedades claramente diferenciadas como se muestra en la figura 4:

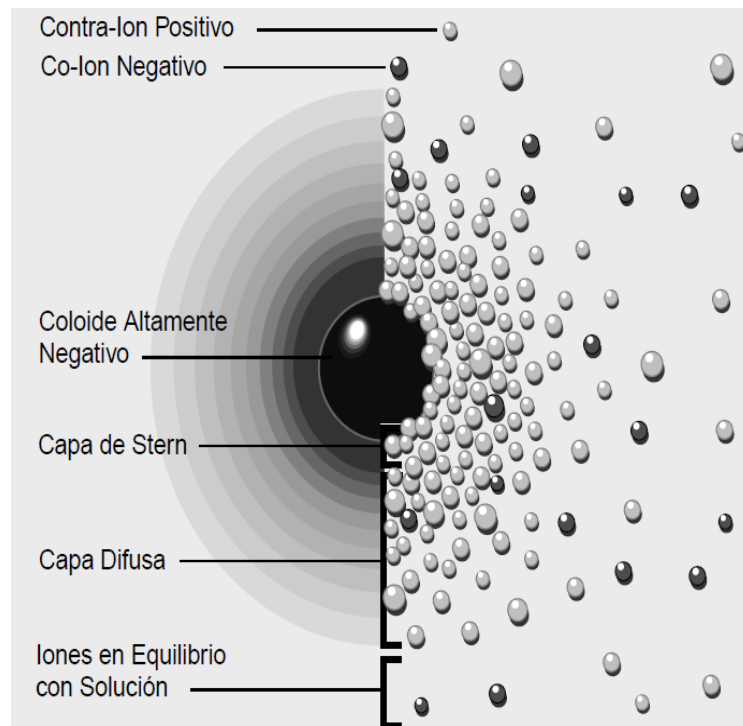


Figura 4. Modelo de la doble capa

FUENTE: Zeta meter Inc 2008

Una primera región más próxima a la superficie formada por iones ligados a esta, y de poco espesor denominada capa rígida Stern, 1924 y una segunda capa más extendida, en donde el efecto térmico permite más movimiento iónico, denominada capa difusa según Gouy y Chapman en 1913 la cual constituye una atmósfera iónica, del lado izquierdo se observa el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide, mientras del derecho se aprecia la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

1.5.5 Teoría DVLO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek)

Se basó en el estudio de las interacciones entre dos partículas coloidales para poder modelar de alguna manera la estabilidad de soles hidrófobos. De esta forma los científicos asumieron que sólo intervienen dos interacciones:

- Las repulsiones electrostáticas (V_r)
- Las Fuerzas de Van der Waals (V_a)

Y determinaron que la energía potencial total de interacción (V_t) estaría dada por la contribución de ambas componentes:

$$\text{Ec. 2} \quad V_t = V_a + V_r$$

1.5.5.1 Fuerzas de atracción entre partículas

Cuando dos partículas coloidales están cerca una de otra, se puede decir que las fuerzas de Van der Waals se aplican a cada par de moléculas de las partículas. Si se suman las contribuciones individuales de las interacciones entre cada molécula, se obtiene la interacción total. En la siguiente figura se ilustra la interacción de las partículas:

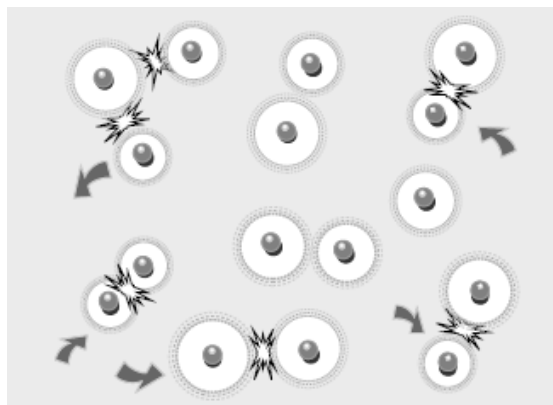


Figura 5. Interacción de las partículas

1.5.5.2 Fuerzas repulsivas entre partículas

Estas fuerzas actúan cuando la distancia es del orden del tamaño molecular, se llaman fuerzas repulsivas estéricas y son las fuerzas dominantes cuando la distancia entre partículas es esencialmente cero; impiden que haya compenetración de la materia de las partículas en contacto. Para generar la unión de partículas se requiere energía para superar las fuerzas de repulsión.

La tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados se explica con la teoría DVLO, al combinar la atracción de Van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática se genera la curva de la energía neta de interacción.

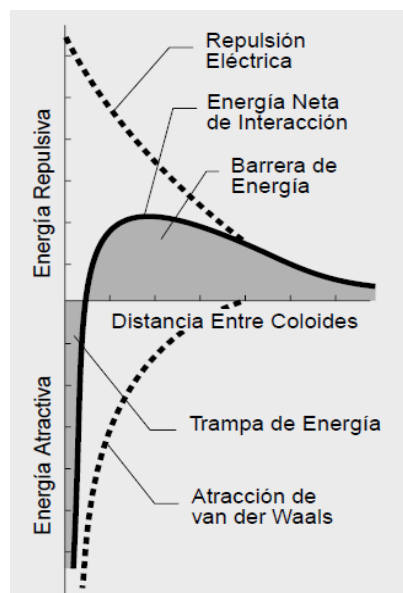


Figura 6. Curva de energía neta de interacción

En la figura 5, el valor neto se representa arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, esta curva cambia de atracción a repulsión y regresa nuevamente a atracción.

Si existe una zona repulsiva entonces el punto de máxima energía se llama barrera de energía; la altura de esta barrera indica la estabilidad del sistema, si la barrera desaparece entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran.

1.5.6 Potencial Z

El grado de estabilidad de una partícula es determinado por el valor de potencial zeta, el cual está relacionado con la carga de la partícula y la distancia a través de la cual la carga es efectiva. La diferencia de potencial se produce gracias al coloide cargado negativamente y a la atmosfera cargada positivamente generada alrededor del coloide; se logra un valor máximo en la superficie y disminuye con la distancia hasta llegar a un valor de cero el cual se presenta fuera de la capa difusa (Romero, 2000).

Cuando el potencial Z de las partículas disminuye, desaparecen las fuerzas de repulsión entre las partículas que tienden a mantenerlas separadas en forma de una suspensión estable y ocurre la floculación.

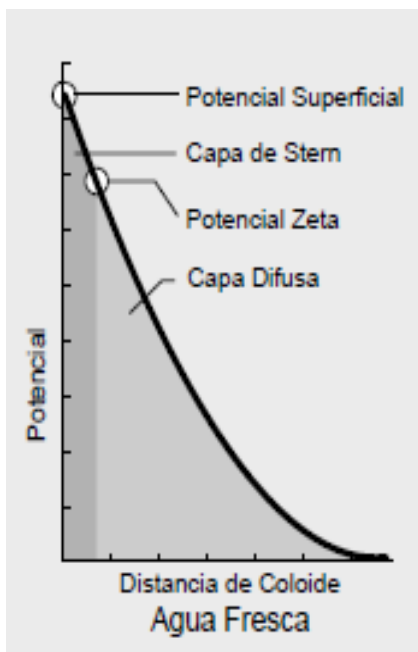


Figura 7. Potencial Z, en la superficie coloidal

La mayor importancia del potencial radica donde se unen la capa difusa y la de Stern, a este punto se le denomina potencial zeta e indica los cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides, estos cambios pueden ser medidos y así controlar el comportamiento del coloide (Ravina, 1993).

En la siguiente tabla se muestran los valores de Z- potenciometría en miliVolts los cuales indican a que a menor magnitud, el coloide es menos estable y comienza a aglomerarse.

Tabla 6. Valores de Z-Potenciometría.

Estabilidad	Zeta – Potencial (mV)
Fuerte Aglomeración y Precipitación	+5 bis -5
Comienzo de la Aglomeración	-10 bis -15
Ligera Dispersión	-16 bis -30
Estabilidad Media	-31 bis -40
Buena Estabilidad	-41 bis -60
Muy Buena Estabilidad	-61 bis -80
Excelente Estabilidad	-81 bis -100

1.6 Agentes tensoactivos

Son sustancias capaces de modificar las propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, ópticas,) de una superficie o de una interface, reduciendo la tensión superficial.

Están compuestos de un grupo hidrofílico el cual tiene atracción por el solvente y por un grupo hidrofóbico con poca atracción por el solvente.

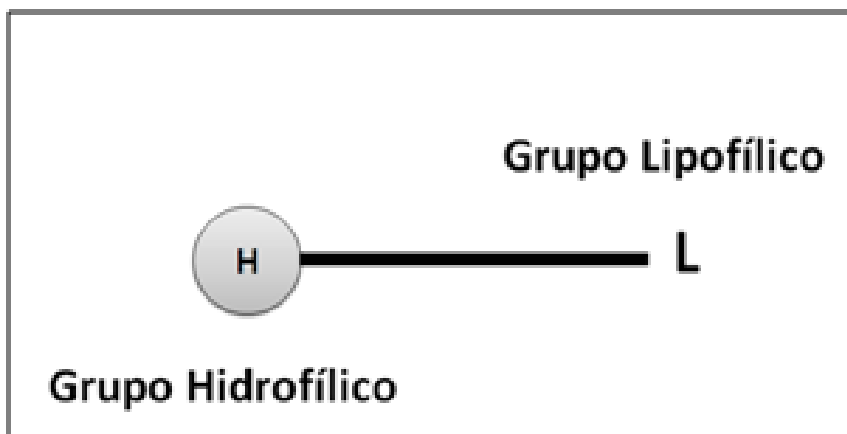


Figura 8 Representación gráfica de un surfactante

Su clasificación de basa en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas, pueden ser:

- Tensoactivos iónicos, los cuales tienen fuerte afinidad por el agua y debido a su atracción electrostática hacia los dipolos del agua pueden arrastrar consigo a las soluciones de cadenas de hidrocarburos. Y según la carga que posea la parte que presenta la actividad de la superficie serán aniónicos, catiónicos y anfóteros.

- Aniónicos: en solución se ionizan y considerando el comportamiento de sus grupos en solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente.
- Cationicos: en solución forman iones por lo cual el grupo hidrófobo de la molécula queda cargado positivamente.
- Anfóteros: estos actúan dependiendo del medio en que se encuentren, por ejemplo en medio básico son aniónicos y por el contrario en medio ácido son cationicos.
- Tensoactivos no-iónicos: se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos), son derivados de óxido de etileno y de propileno (Salaguer, 2002).

Hoy en día, también se producen tensoactivos a partir de fuentes naturales por extracción, siendo algunos ampliamente aceptados en cosmética natural y biológica (poliglicósidos).

Entre las fuentes de origen natural se puede considerar a la familia de las agaváceas, en la que se encuentra el *Agave durangensis*, es una especie que ha sido aprovechada empíricamente desde hace años para la producción de mezcal, bebida alcohólica con denominación de origen en cuyo proceso de producción solo se utiliza la piña desaprovechando el material foliar, subproducto que puede ser considerado como contaminación en el campo, sin embargo por sus características químicas pueden ser aprovechado para la obtención de saponinas, sustancias que por sus propiedades, pueden ser usadas como agentes tensoactivos.

1.6.1 Saponinas

Caracterizadas como detergentes naturales, pueden estar distribuidas en cualquier órgano de la planta, raíz, hojas, semillas y corteza. Son compuestos químicos sintetizados en por el metabolismo secundario de algunas plantas y su principal función es la protección de la misma, ya que algunas de las sustancias producidas, además de protegerlas de depredadores también les brindan resistencia a condiciones climáticas adversas.

Una de las propiedades que las identifica es la de la capacidad de hemólisis, tienen propiedades para unirse a la membrana y formar complejos con el colesterol y otros esteroides causando rompimiento celular, propiedad que puede perder con cambio de pH (Medellín, 2001).

Las saponinas son glicósidos que poseen una estructura compleja formada por un núcleo hidrofóbico (aglicón) y una parte hidrofílica constituida por unidades de monosacáridos enlazadas mediante un enlace glicosídico como se observa en la siguiente figura:

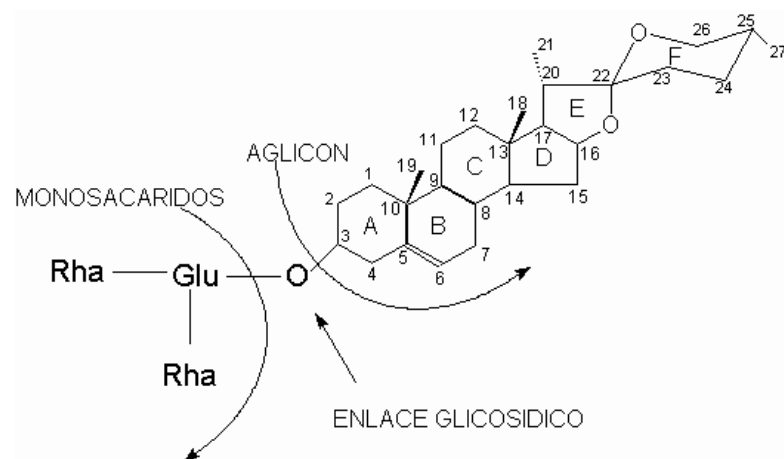


Figura 9. Estructura de una saponina

FUENTE: Revista Ciencias 2008

El aglicón puede ser de origen triterpénico o esteroideal y en función de estos las saponinas se clasifican en triterpénicas y esteroidales. Tienen un amplio rango de propiedades biológicas tales como acción antimicótica, antiviral, anticáncer, antitrombótica, diurética, antiinflamatoria e hipoglucémica entre otras (Lacaille-Dubois y Wagner, 1996).

Por hidrólisis de las saponinas se obtienen las sapogeninas esteroidales, de gran interés industrial y farmacéutico por ser precursores en la síntesis de hormonas. El aglicón en las sapogeninas esteroidales presenta el esqueleto tetracíclico característico de este tipo de compuestos denominado gonano (ciclopentanoperhidrofenantreno), (Jin y Zhang, 2004).

Dado lo anterior, la extracción de saponinas en la industria química, médica y farmacológica juega un papel importante determinando por la gran gama de usos de estos compuestos, por lo que se emplean diferentes formas de extracción, entre las principales es la extracción sólido- líquido (Albert y Barboza 2005)

1.7 Técnica de aglomeración esférica (TAE)

Se aplicó por primera vez en aglomeración de partículas de carbono, en la preparación de minerales, en la fabricación de pinturas y en procesos farmacéuticos. Se fundamenta principalmente en cambiar la naturaleza hidrofílica del ión a hidrofóbica, cambio que facilita la formación de aglomerados con ayuda de un agente tensoactivo (Apfel, 1992).

Fue reportada por Stock en 1952 citado por Proal et al en 1997, cuando trabajó con partículas de Bario suspendidas en Benceno en presencia de un segundo líquido (humectante), el cual es adsorbido sobre la superficie del sólido permitiendo la adhesión de las partículas. Citado por Proal en 1997.

En 1961 Fernard, realizó la aglomeración de carbonato de calcio y propuso que los parámetros más importantes a considerar son la dosis del líquido acondicionador y la sustancia unificadora.

Sastry *et al*, en 1973 mediante su investigación con calcitas, propuso que el mecanismo responsable de la formación y crecimiento de aglomerados involucra nucleación, coalescencia y crecimiento rápido.

Posteriormente Kewu *et al*, en 1986 reportó el proceso de aglomeración hidrofóbica para partículas de wolframita mediante oleato de sodio como agente colector y aceite combustible como líquido de combinación. En el mismo año Kawashiwa *et al*, establecen que las partículas de carbonato de calcio tratadas con oleato de sodio fueron aglomeradas por adición de Benceno como agente humectante.

Para 1993, Sadowsky citado por Alvarado en 2009, trabajó con partículas de sulfato de bario y sulfato de sodio como surfactante y alcohol como co-surfactante y propone que el carácter hidrofílico-oleofóbico de la superficie de las partículas es el responsable de la aglomeración.

En 1997 Proal *et al*., estudiaron la remoción de metales pesados en aguas residuales de industrias, determinaron los parámetros óptimos de reacción (pH, velocidad de dosificación y sobresaturación) en función de la temperatura y la concentración de los iones metálicos en solución (Cd, Mn, Co, Zn y Fe) e indicaron que el crecimiento de las partículas así como la separación de su medio dependen de la sobresaturación de NaOH, ya que una de las principales etapas de la TAE, es precisamente la precipitación del metal.

Gonzáles en el 2003, aplicó la TAE para la remoción de Mn, Zn y Fe usando diferentes tipos de surfactantes como el oleato de sodio, lauril sulfato de sodio y detergente comercial, obteniendo altas eficiencias de remoción, sin embargo el más eficiente fue el oleato de sodio.

Para el 2004, Soto *et al*, optimizó el proceso de remoción de metales pesados en aguas residuales generadas por la industria galvánica, mediante agentes químicos.

Antuna en el 2008 obtuvo altas eficiencias de remoción de iones metálicos de cadmio y Níquel en modelos de agua en concentraciones de 122 mg/L y 590 mg/L respectivamente, optimizando valores de pH, cantidad de surfactante y velocidad de agitación en la TAE; probó tres tipos de surfactantes: oleato de sodio, lauril sulfato de sodio y detergente comercial de los cuales el más eficiente fue el detergente comercial.

1.7.1 Mecanismo de la TAE

En el desarrollo de la técnica, los cuerpos sólidos suspendidos son aglomerados con ayuda de un agente unificador con mejor humectación que los productos de la precipitación; para lo cual es necesario acondicionar la superficie hidrofílica de la superficie del coloide mediante el empleo de sustancias de superficie activa. Este proceso se explica en las siguientes etapas:

- 1) **Precipitación:** Se realiza mediante una dosificación mínima y controlada de NaOH, considerando que la precipitación del coloide del metal se realiza a un pH específico de acuerdo a la naturaleza del metal.

- 2) **Hidrofobización:** Se logra agregando agentes tensoactivos cuyo principal objetivo es cambiar la geografía hidrofílica de la superficie de los cuerpos sólidos hacia la naturaleza hidrofóbica de los mismos. Entre más hidrofobizada esté la superficie del coloide, mayor será el grado de humectación por el agente unificador por lo tanto la formación de aglomerados se realizará con mayor facilidad (Proal *et al*, 1997).

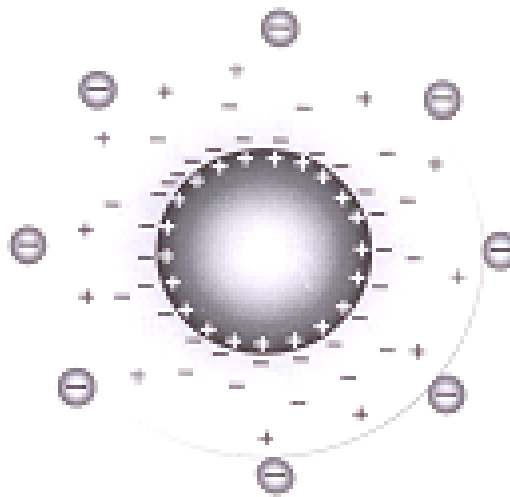


Figura 10. Modelo de una partícula hidrofobizada

- 3) **Humectación:** En esta etapa se inicia la formación de aglomerados mediante la adición de agentes de unificación como el n- heptano y debe ser un buen colector de partículas e inmiscible al agua; De acuerdo a Proal *et al*, la dosis optima es de 6.30 mL de n-heptano por gramo de contaminante.
- 4) **Agglomeración:** Se logra mediante la adición de CaCl_2 (agente iniciador) el cual es el responsable de cambiar la carga superficial de la partícula, dando lugar a la redistribución de las cargas del sistema hidrofóbico coloidal, además de reaccionar con los iones de surfactante sobrantes en el proceso (Gonzáles, 2003).

1.8 Métodos analíticos

1.8.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

La Mecánica Cuántica nos dice que la luz está compuesta de fotones cada uno de los cuáles tiene una energía:

$$\text{Ec. 3} \quad E_{\text{fotón}} = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Donde:

c es la velocidad de la luz,

ν es su frecuencia,

λ su longitud de onda y

$h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Js es la constante de Planck.

Cuando una sustancia química absorbe luz de longitud de onda λ , significa que las moléculas de esa sustancia absorben fotones de esa longitud de onda. Si una molécula absorbe un fotón se excita pasando un electrón de un orbital del estado fundamental a un orbital excitado de energía superior. De esta manera la molécula almacena la energía del fotón:



$$E(A^*) = E(A) + E_{\text{fotón}}$$

Como la energía se conserva, la diferencia de energía entre el estado fundamental de la molécula (A) y su estado excitado (A*) debe ser exactamente igual a la energía del fotón. Es decir, una molécula sólo puede absorber fotones cuya energía $h \cdot \nu$ sea igual a la energía de un estado molecular excitado.

Cada molécula tiene una serie de estados excitados discretos (o bandas) que dependen de su estructura electrónica y que la distinguen del resto de moléculas.

Como consecuencia, el espectro de absorción, es decir, la luz absorbida en función de la longitud de onda, constituye una verdadera señal de identidad de cada sustancia o molécula, el ritmo de absorción depende de la intensidad inicial de luz y de la concentración de moléculas.

De esta manera, cuando un haz de luz de intensidad I recorre una distancia dL en una muestra con una concentración de moléculas $[B]$, se produce una atenuación de intensidad dI dada por:

$$\text{Ec. 5} \quad dI = -k \times [B] \times I \times dL$$

La constante k se denomina coeficiente de absortividad molar, lo cual da lugar a la ley de Beer-Lambert para la absorción que relaciona la intensidad a la salida de la muestra I_f , con la intensidad inicial I_0 , la concentración de moléculas y la distancia recorrida por la luz en la muestra, L :

$$\text{Ec. 6} \quad I_f = I_0 * e^{-k(B).L}$$

El espectrofotómetro, en lugar de la intensidad, mide la absorbancia A que se define por:

$$\text{Ec. 7} \quad A = \ln (I_0 / I_f) = k (B) L$$

La utilización de la absorbancia al realizar los espectros tiene la ventaja de ser directamente proporcional a la concentración de moléculas en la muestra (Skoog, 2001).

La EAA, es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico por lo tanto sus campos de aplicación son muy diversos, se emplean en el análisis de aguas, de suelos, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimentaria, y la industria petroquímica entre otras (Ralph 1982).

El método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, existiendo diferentes procedimientos para llegar al estado fundamental del átomo, siendo las más utilizadas la de llama o flama que nebuliza la muestra y luego disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Entre los principales componentes de un espectrofotómetro se encuentra la fuente de radiación, el monocromador, un sistema de atomización y un detector. La sensibilidad analítica y el grado de interferencia dependerán del método utilizado (Skoog, 2001).

1.8.1.1 Método de flama

Generalmente se utiliza un sistema de premezcla, en donde la muestra se mezcla antes de ser introducidos en la flama. La dilución de la muestra se introduce con un nebulizador neumático haciendo pasar una fuente corriente de oxidante, por el extremo superior de un capilar.

El combustible más utilizado es acetileno-aire el cual produce una flama de temperatura entre 2400-2700 °K.

1.8.1.2 Método de horno de grafito

Sus principales ventajas son que requiere menor cantidad de muestra y tiene mayor sensibilidad que el método de flama. Consta de un tubo de grafito el cual es calentado eléctricamente, la muestra se inyecta a través de un orificio que tiene en la parte del centro, luego se hace pasar un haz de luz procedente de la lámpara de cátodo hueco a través de las ventanas del tubo de grafito las cuales se encuentran a los extremos. Se utiliza gas Argón para evitar la oxidación del grafito.

Ambos métodos deben considerar una corrección de fondo para distinguir la señal del analito de absorción, emisión y dispersión óptica de la matriz, cuando se pone en rojo incandescente.

1.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El origen del microscopio electrónico se fundamenta en el descubrimiento del electrón como partícula cargada con masa en reposo; los haces de estas partículas se pueden desviar y concentrar mediante campos eléctricos y magnéticos.

Los primeros en desarrollar el microscopio electrónico fueron Ersr Ruska y Max Knoll, en la década de 1930 citado por Alvarado en 2009. El microscopio electrónico de barrido, explora las superficies de las muestras realizando un planeo sobre la misma y capturando la radiación reflejada la cual se codifica en datos computacionales con la idea de reconstruir la imagen del espécimen, por lo que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Este instrumento puede estar equipado con diversos detectores, tales como: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes.

Las imágenes que se obtiene corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 Kev.

1.9 Métodos estadísticos

La estadística es una herramienta que se aplica a la investigación científica para la planificación y ejecución de los experimentos y así obtener conclusiones validas y objetivas además de explicar el funcionamiento de los procesos.

Un experimento se define como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios en las variables de entrada de proceso para observar e identificar razones de los cambios que pudieran presentarse en la variable de respuesta o de salida.

El principal objetivo del experimento es determinar cuáles son las variables que tienen más influencia sobre la variable de respuesta. El diseño experimental es fundamental en el ámbito de la ingeniería para el mejoramiento de procesos tanto en la evaluación de la viabilidad técnica como económica. Después de obtener los resultados de los experimentos se aplican técnicas de análisis de varianza mediante la aplicación de un diseño experimental cuyo objetivo principal es probar la significancia entre dos medias muestrales (Murray y Larry, 2001).

Los diseños factoriales permiten la estimación de los efectos de un factor con varios niveles de los factores restantes, produciendo conclusiones que son válidas para un rango de condiciones experimentales. El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor (Montgomery, 2004).

Para esta investigación se seleccionó un diseño factorial 3^2 el cual tiene dos factores, con tres niveles dando como resultado 9 combinaciones de tratamientos, presentando ocho grados de libertad entre estas combinaciones mientras que los efectos principales de α y β , tienen dos grados de libertad cada uno y la interacción γ tiene cuatro grados de libertad.

El diseño factorial es representado por el siguiente modelo matemático:

Ec. 8
$$X_{jkl} = \mu + \alpha_j + \beta_k + \gamma_{jk} + \varepsilon_{jkl}$$

En donde: α es la concentración de contaminante

β es la dosis de surfactante

μ es la media de la población

ε es el error estadístico

II. JUSTIFICACIÓN

El agua es un recurso vital para la supervivencia humana y juega un papel preponderante en todas sus actividades económicas y sociales; por ende el desarrollo de cualquier sociedad dependerá de la calidad y disposición de este recurso. Actualmente se presenta una fuerte problemática mundial por la baja disponibilidad de este recurso, consecuencia del incremento poblacional y el mal manejo de los recursos. La actividad antropogénica ha afectado directamente el ciclo hidrológico, propiciando una disminución considerable en la captación del agua, lo cual ha provocando la sobreexplotación de los mantos acuíferos en diferentes regiones; dado lo anterior, las consecuencias son graves y se manifiestan en la mala calidad del agua y limitando de esta forma su uso para consumo humano.

En México el 70% del agua es utilizado en actividades de agricultura, de lo cual sólo el 50% de este recurso es aprovechado; otra de las principales actividades es la industria; ambas representan la principal fuente de contaminación de los cuerpos de agua por la producción de descargas de aguas residuales generalmente no tratadas; en menor escala el uso doméstico también contribuye con depósitos orgánicos y residuos humanos.

El desarrollo económico del país está asentado en la industria y la agricultura, por ello es importante disponer del agua suficiente para su desarrollo, por lo que surge la necesidad de tratar las aguas residuales antes de depositarlas a los cuerpos de agua para poder reutilizarla. El agua subterránea puede presentar de forma natural compuestos considerados por el hombre como tóxicos, de acuerdo a las condiciones fisicoquímicas y geológicas del lugar donde se encuentre.

En el estado de Durango, la generación de aguas residuales de origen industrial además de la sobreexplotación ha intensificado la presencia de metales pesados como Cadmio y Níquel en altas concentraciones los cuales tienden a bioacumularse en el organismo humano provocando daños irreversibles a la salud atacando

principalmente los órganos vitales. Por ello es necesario aplicar tratamientos de potabilización que permitan obtener agua de alta calidad, para lo cual pueden aplicarse tratamientos físicos, químicos, biológicos y/o fisicoquímicos, que aparte de su comprobada eficiencia, disminuyan también los altos costos de operación.

Una alternativa propuesta es la aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica, basada en procesos fisicoquímicos, mediante la cual se han obtenido altas eficiencias de remoción de metales pesados presentes en agua.

HIPÓTESIS

Mediante el uso de surfactantes de origen natural en la aplicación de la técnica de aglomeración esférica, se reducen las concentraciones de Cadmio y Níquel en modelos de agua hasta obtener concentraciones residuales permitidas por las Normas Oficiales Mexicanas.

III. OBJETIVO

3.1 Objetivo general

Aplicar sapogenina comercial de agave sp para remover Cadmio y Níquel presentes en modelos de agua por la técnica de aglomeración esférica.

3.2 Objetivos particulares:

- Desarrollar el modelo experimental para remoción de Cadmio y Níquel en modelos de agua.
- Aplicar un surfactante de origen natural en la etapa de hidrofobización de la TAE, para la remoción de Cd y Ni.
- Determinar las eficiencias de remoción de acuerdo a las concentraciones residuales de los tratamientos de agua, mediante el empleo de la Espectrofotometría de Absorción Atómica.
- Optimizar los parámetros del diseño experimental en el caso de cadmio.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Preparación de soluciones utilizadas en la técnica de aglomeración esférica

1. Se preparó una solución de hidróxido de sodio 1M (J.T. BAKER, lote E28C64) como agente precipitante.
2. Como agente surfactante se utilizó saponina (Glucósido de la sapogenina) grado reactivo de la marca HYCEL lote 180878; se pesaron 8.43g de sapogenina y de diluyeron en 1 L de agua destilada.
3. Se utilizó n-heptano marca SIGMA lote 0589x, cuya principal función es la humectación de los coloides.
4. Para la etapa de aglomeración, se preparó una solución de CaCl_2 1M a partir de CaCl_2 dihidratado grado reactivo de la marca Merck lote 410544R.

4.2 Soluciones modelo

Se prepararon los modelos de agua de cadmio y Níquel a 0.5, 1 y 2 mg/L, se utilizó cloruro de cadmio grado reactivo marca J.T.BAKER lote 44506 y Cloruro de Níquel hexahidratado marca RELASA lote 02194, respectivamente.

El volumen utilizado para la técnica de aglomeración esférica en cada experimento fue de 250 ml.

4.3 Diseño experimental

El diseño seleccionado fue un factorial 3^2 , en el cual las variables independientes fueron la concentración de la solución y la dosis de surfactante con tres niveles como se muestra en la tabla 1 y como variable dependiente el porcentaje de remoción; todos los experimentos se realizaron por duplicado dando un total de 18 experimentos por cada metal.

Tabla 7. Diseño experimental para Cadmio y Níquel.

[] SOLUCIÓN	DOSIS DE SURFACTANTE		
0.5 mg/L	A	B	C
1.0 mg/L	A	B	C
2.0 mg/L	A	B	C

El diseño factorial es representado por el siguiente modelo matemático:

$$X_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

En donde, α es la concentración de contaminante β la dosis de surfactante

Las hipótesis a contrastar son las siguientes:

$$H_0: \alpha_i = \alpha_j \quad H_a: \alpha_i \neq \alpha_j, \quad i \neq j$$

$$H_0: \beta_i = \beta_j \quad H_a: \beta_i \neq \beta_j, \quad i \neq j$$

$$H_0: \alpha \beta = 0 \quad H_a: \alpha \beta \neq 0$$

Se consideraron los siguientes niveles de dosis de surfactante para cada metal:

Tabla 8. Niveles de dosificación de surfactante.

Nivel	Níquel	Cadmio
	g de SSA/g metal	g de SSA/g metal
A	1.00	1.50
B	1.50	2.00
C	1.25	2.50

Se propusieron niveles máximos y mínimos de dosis de acuerdo a dosis optimizadas reportadas por Antuna en 2008, donde la dosis de surfactante óptima para Cadmio es de 2 g de Surfactante/g de contaminante y para Níquel 1.25 g de Surfactante/g de contaminante.

4.4 Aplicación de la TAE con un surfactante comercial

La técnica se desarrolló en 4 etapas consecutivas: precipitación, hidrofobización, humectación y aglomeración, a temperatura ambiente y velocidad de agitación de 330 rpm. Se realizaron mediciones de pH al principio y al final de cada experimento.



Figura 11. Desarrollo de la TAE

Al término del tratamiento, el agua se filtró 2 veces con papel filtro Whatman número 2 y 40, con el propósito de retener los aglomerados. Posteriormente se realizó la determinación de la concentración residual del Cadmio y del Níquel.



Figura 12. Filtración del agua tratada



Figura 13. Dilución del agua tratada para el análisis de EAA

En la etapa de precipitación, se adicionó NaOH 1M, considerando valores de pH óptimos de 10.96 para Cadmio y de 11.03 para Níquel.

Una vez alcanzado el pH óptimo, los tratamientos se dejaron en agitación durante 15 minutos, al término de esta etapa se tomó una alícuota y se fijó en un portamuestras de acero inoxidable a una temperatura de 95°C para ser analizado por microscopía electrónica de barrido.

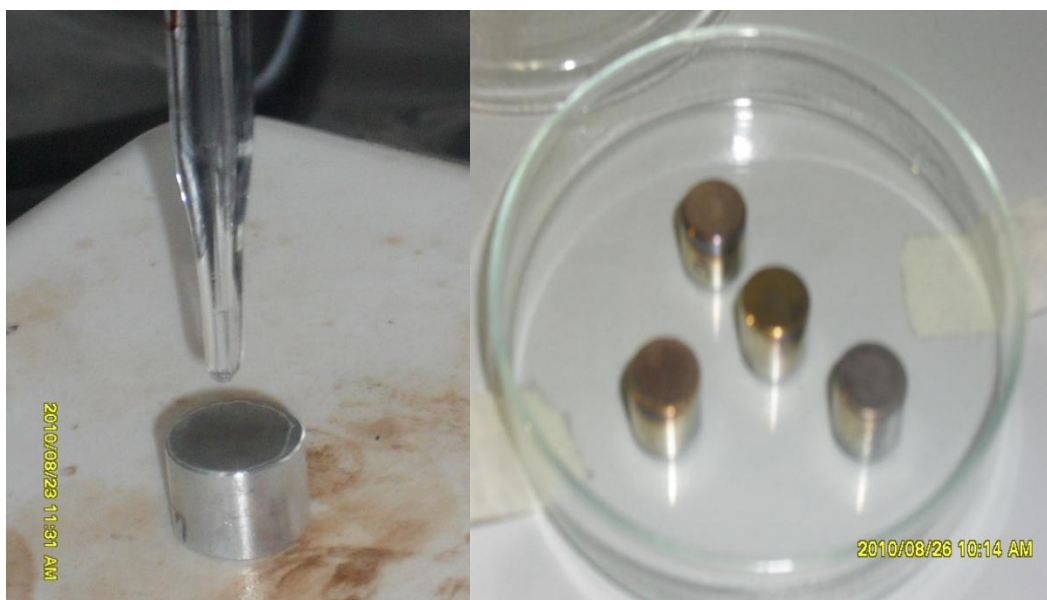


Figura 14. Fijación de la muestra

Para la hidrofobización del coloide se añadió la SSA, después de 30 minutos en agitación se agregó n-heptano de acuerdo a la tabla 9 como agente humectante, considerado como el responsable de iniciar la aglomeración.

En la etapa final, se agregó CaCl_2 1M, y se dejó en agitación durante 90 minutos para propiciar la redistribución de las cargas eléctricas, provocando así un sistema termodinámicamente estable y eléctricamente neutro.

En la tabla 9 se muestra las relaciones consideradas para definir las dosis de cada uno de los reactivos para los diferentes experimentos:

Tabla 9. Condiciones de agitación y dosificación de la TAE.

Etapas de la TAE	Tiempo de agitación (min)	Solución	Dosis / g de contaminante
Precipitación	15	NaOH	
Hidrofobización	30	surfactante	8.43 g
Humectación	15	n- heptano	6.3 mL
Aglomeración	90	CaCl_2	10 mL

Todos los experimentos se realizaron a una velocidad de agitación constante de 300 rpm.

4.5 Estudio de tamaño de partícula por microscopía electrónica de barrido.

La formación de partículas, se determinó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo 5800LV, en la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN.



Figura 15. Microscopio Electrónico de Barrido

PROCEDIMIENTO:

1. Los portamuestras de acero inoxidable que contienen las muestras de los coloides fueron cubiertos con una película de oro de 15 nm de espesor, para ello se utilizó una cámara ionizadora marca Denton Vacuum Desk II durante 15 segundos.



Figura 16. Cámara Ionizadora

2. Los portamuestras se fijaron sobre un soporte de platino y se introdujeron en la columna de vacío.



Figura 18. Porta muestras ionizados



Figura 17. Columna de vacío

3. Se hizo pasar un haz de electrones hacia la muestra produciéndose así una serie de señales que son transformadas en imagen, las cuales muestran el coloide en diferentes dimensiones.

Las micrografías obtenidas se ajustaron para lograr las mejores imágenes de los precipitados.



Figura 19. Obtención de imágenes

4.6 Determinación del porcentaje de remoción Cd y Ni

Las muestras tratadas y filtradas se diluyeron 1:10 con agua bidestilada y fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (*PERKIN-ELMER*, modelo AAnalyst 700).

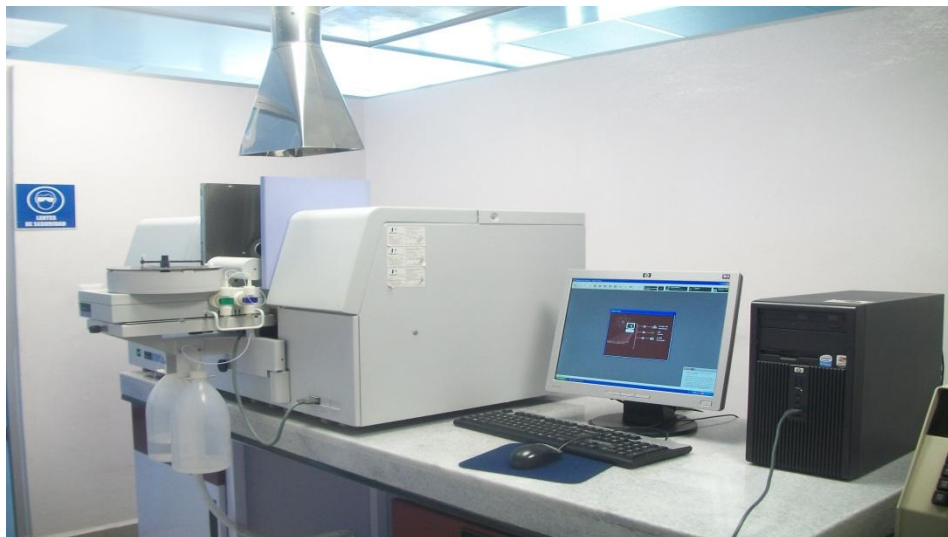


Figura 20. Espectrofómeto de Absorción Atómica

PROCEDIMIENTO:

El análisis se realizó mediante la técnica de Horno de Grafito en ambos elementos; la medición de la absorbancia se obtuvo a partir de curvas de calibración con estándares secundarios de 100ppb. La concentración del contaminante se obtuvo mediante un análisis de regresión lineal Absorbancia contra concentración.

Dentro de la técnica se utilizaron, como fuentes de luz, lámparas de catodo hueco unielementales para cada elemento con las condiciones que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 10. Condiciones de las lámparas de luz para Níquel y cadmio.

Elemento	Intensidad de la LCH	λ (nm)	SBW (nm)
Ni	25	232	0.2
Cd	4	228.8	0.7

El procedimiento para determinar Cd y Ni en agua se hizo conforme al método estandarizado de acuerdo a la norma NMX-AA-O51-SCFI-2001.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Microscopía Electrónica: Precipitación

Las micrografías que se obtuvieron en este análisis, muestran imágenes en donde se aprecia la formación de coloides de Cd y Ni, en el primer caso la escala que se maneja fue de 2 μm con un aumento de imagen de 8000 veces, en el caso del Níquel la escala manejada es de 0.5 μm y un aumento de 35 000 veces.

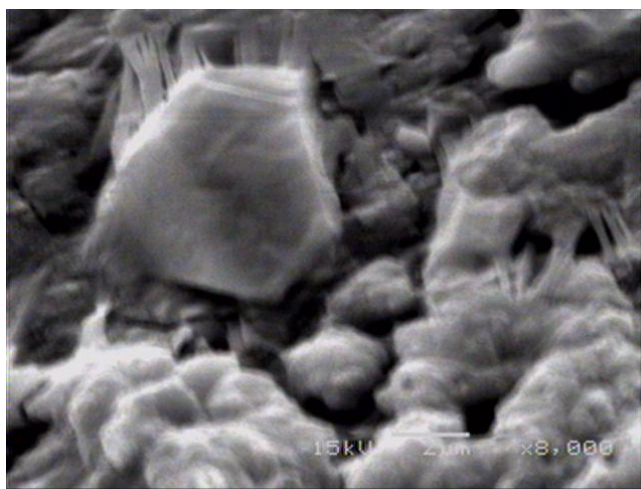


Figura 21. Hidróxidos de Cadmio 2mg/L

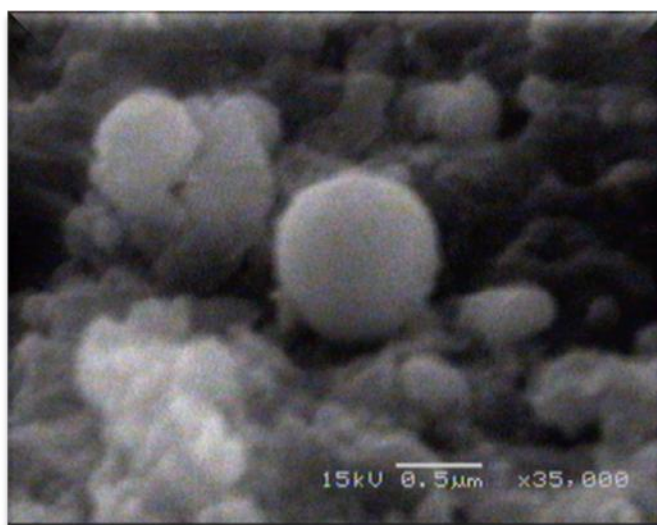


Figura 22. Hidróxidos de Níquel 2 mg/L

5.2 Determinación del porcentaje de remoción de Níquel

Con base al diseño experimental antes descrito, se realizaron 18 tratamientos en total, los cuales se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica y se determinó la concentración residual mostrando los siguientes resultados:

Tabla 11. Determinación del porcentaje de remoción de Ni.

Modelo (mg Ni/L)	Dosis de surfactante (g de sapogenina/g de metal)	Concentración final (mg/L)	Remoción (%)
0.5	1.00	0.05	90
.05	1.25	0.04	92
.50	1.50	0.03	94
1.0	1.00	0.13	87
1.0	1.25	0.06	94
1.0	1.50	0.04	96
2.0	1.00	0.09	95.5
2.0	1.25	0.06	97
2.0	1.50	0.02	99

En la tabla 11 se muestra que el mayor porcentaje de remoción fue del 99.0%, valor que respeta los límites permisibles por las NOM, lo cual concuerda con Antuna (2008) quien obtuvo remociones del 99.9% con tres surfactantes: oleato de sodio, lauril sulfato de sodio y detergente comercial.

La SSA utilizada en el presente estudio, tuvo un comportamiento similar a concentraciones de 1 y 2 mg/L mostrando una remoción ascendente a mayor dosificación de surfactante.

5.3 Análisis estadístico

5.3.1 Análisis de varianza

Se aplicó un ANOVA a los % de remoción obtenidos en cada metal, mediante el paquete STATISTICA 7.0, 1984-2004.

Los resultados de este análisis mostraron diferencias significativas entre las variables de la concentración y dosis, así como la interacción de ambas, presentan un valor de significancia $p < 0.05$, como se muestra en la tabla 12 en cuanto a la variable de respuesta se obtuvo una R^2 de **0.997712**, lo cual representa que el modelo se ajusta adecuadamente al comportamiento real.

Tabla 12. Análisis de varianza de los % de remoción de Níquel.

EFFECTO	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Significancia	Probabilidad
Intercepción	158484.5	1	158484.5	2852721	0.000000
Concentración	100.3	2	50.2	903	0.000000
Dosis	93.0	2	46.5	837	0.000000
Concentración * dosis	24.7	4	6.2	111	0.000000
Error	0.5	9	0.1		

Las diferencias entre estas variables desde un punto de vista analítico tienen una importancia relevante, ya que la mayor remoción se obtiene a concentraciones más altas de contaminantes, esto debido a que las cantidades agregadas en cada una de las etapas de la TAE tienen menor incertidumbre de medición.

5.3.2 Prueba de medias

Para comprobar en donde están las diferencias, se aplicó una prueba de medias LSD: $\alpha = 0.05000$ MS= 0.055556, df=9.0000

1) Análisis de prueba de medias LSD: Dosis

Tabla 13. Prueba LSD: Fisher del efecto de la concentración en la remoción.

Tratamientos	Dosis	% Remoción			
			1	2	3
1	1.0	90.83333	*****		
2	1.25	94.33333		*****	
3	1.50	96.33333			*****

La dosis que más efecto tuvo en la variable de respuesta fue la de 1.5 g de SSA/g metal, la mayor remoción como se muestra en la tabla anterior. Las remociones obtenidas con dosificaciones menores mostraron menor porcentaje de remoción, siguiendo una tendencia lógica.

2) Análisis de prueba de medias LSD: Concentración

Tabla 14. Prueba LSD: Fisher del efecto de la concentración en la remoción.

Tratamientos	Concentración	% Remoción			
			1	2	3
1	0.5	92.00000	****		
2	1.0	92.33333		*****	
3	2.0	97.16667			*****

La concentración es una variable independiente cuyo efecto es fundamental en la eficiencia de remoción, la tabla 14 muestra que la mayor remoción se obtiene a concentraciones de 2mg/L con remociones del 97.16 %; las concentraciones de 1 mg/L y .5 mg/L muestran un efecto similar en la remoción de contaminantes presentando una variación poco significativa debido a que a estas concentraciones los métodos analíticos utilizados no son tan precisos, aunque en la fase de precipitación se logra un gran éxito en la formación de los hidróxidos metálicos, en las etapas subsecuentes la dosificación de agente humectante como de CaCl_2 no es muy precisa, en consecuencia la formación de aglomerados se ve afectada.

3) Análisis de prueba de medias LSD: Concentración * Dosis

Tabla 15. Prueba LSD del efecto interacción de la dosis con concentración en la remoción.

Tratamientos	Concentración	Dosis	Remoción	1	2	3	4	5	6	7
4	1.0	1.0	87.000			***				
1	0.5	1.0	90.000				***			
2	0.5	1.25	92.000					***		
3	0.5	1.50	94.000	***						
5	1.0	1.25	94.000	***						
7	2.0	1.0	95.500		***					
6	1.0	1.50	96.000		***					
8	2.0	1.25	97.000						***	
9	2.0	1.50	99.000							***

De acuerdo a la figura anterior, la interacción de las variables las mejores condiciones son: concentración de 2 mg/L a una dosis de 1.5 g de SSA/g metal, obteniéndose un porcentaje de remoción del 99.0 %. Dado que existe una dosificación óptima para que reaccionen los coloidales formados y la sapogenina agregada, el sistema en estas condiciones presenta el máximo equilibrio electrostático ya que tampoco se presentan fenómenos de sobresaturación.

Los niveles más bajos de remoción se presentaron en los tratamientos de más bajas concentraciones de contaminantes, sin embargo se lograron eficiencias de remoción que ubican a la TAE como una técnica efectiva que permite alcanzar los límites permisibles por las NOM de SSA y de SEMARNAT.

5.3.3 Análisis de residuales

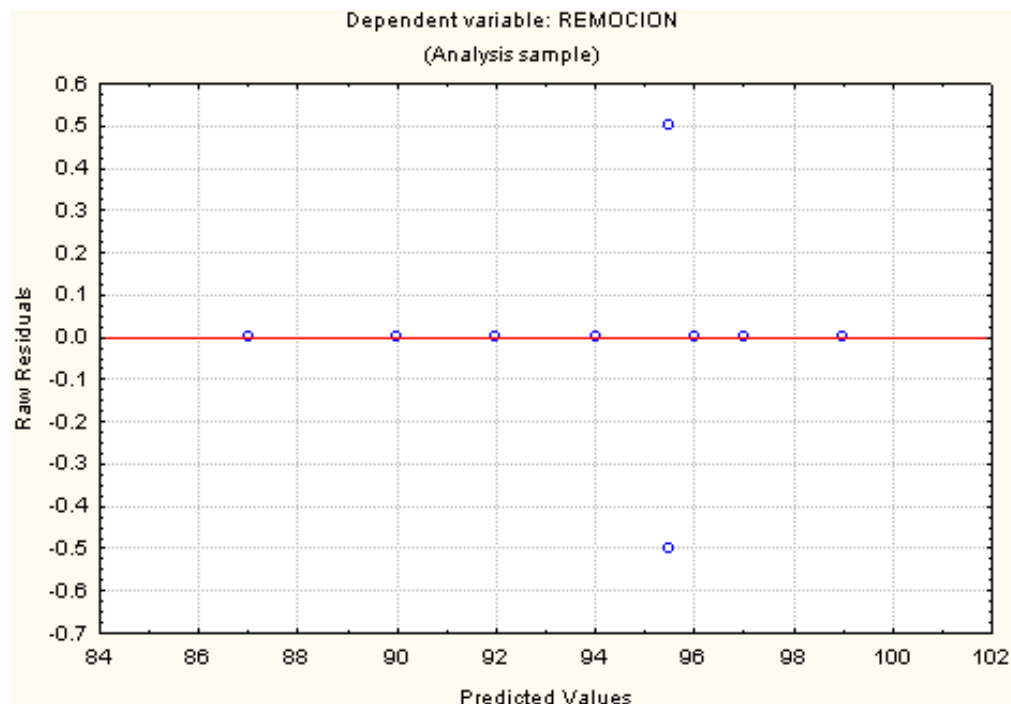


Figura 23. Gráfico de predichos contra residuales

Según la figura 23 no hay tendencia en los residuales ya que en su mayoría todos los datos están alrededor del valor de 0, excepto un solo valor que corresponde a una remoción del 95.5 % de remoción correspondiente al tratamiento de la concentración de 2 mg/L con una dosificación de 1.0 g de SSA/g de metal, debido a que se presentó una variación poco significativa en la remoción de la muestra comparada con su repetición.

De forma general, la gráfica muestra homogeneidad en el comportamiento de los residuales, lo cual indica que las diferencias entre los valores observados y los ajustados son nulos.

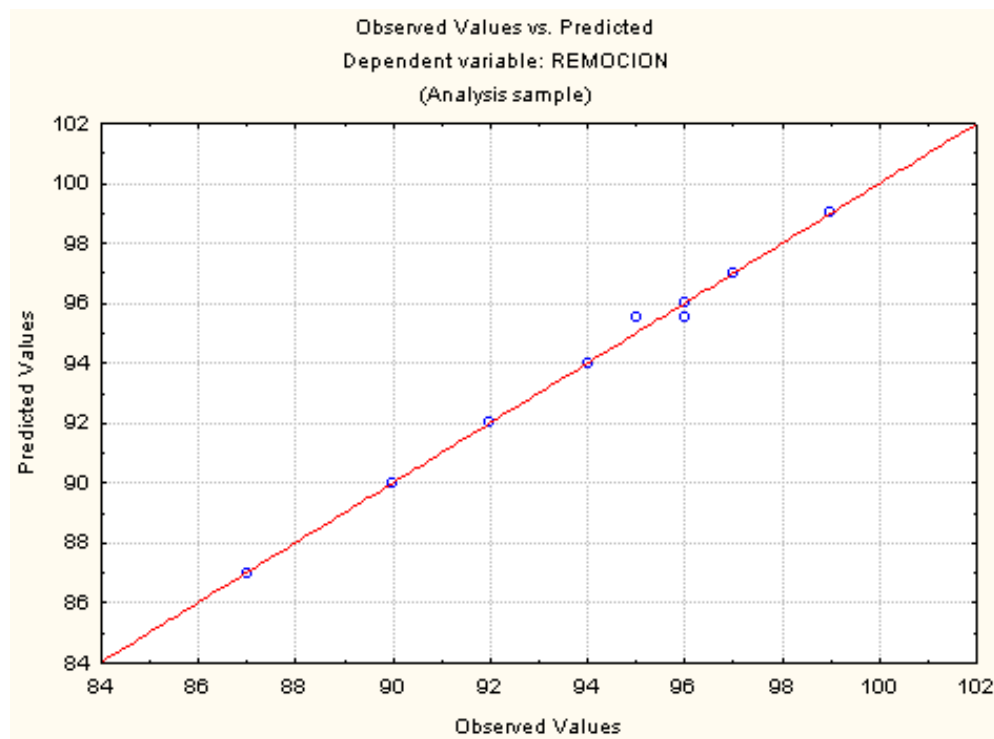


Figura 24. Gráfico de observados contra predichos

Los datos observados muestran un comportamiento igual que los predichos, lo cual indica que el modelo matemático propuesto explica el comportamiento real de los datos.

5.3.4 Análisis de superficie de respuesta

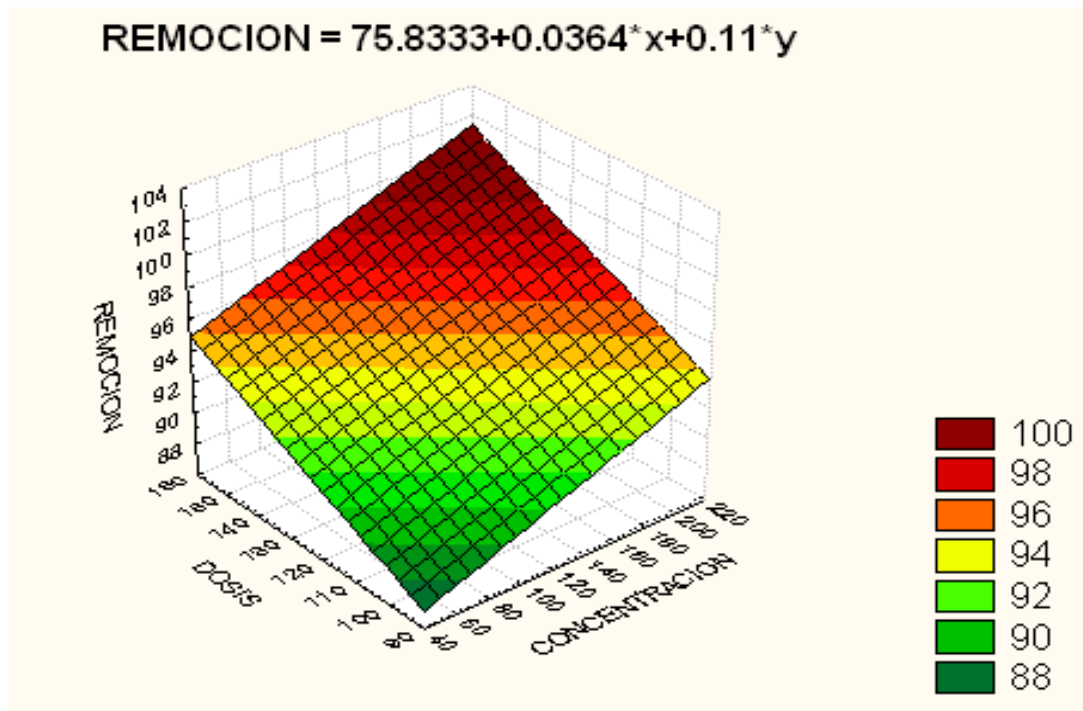


Figura 25. Gráfica de Superficie de Respuesta de % de remoción de Níquel.

La figura 25 muestra el valor mínimo de remoción de 88%, así como el máximo de 100 %, de acuerdo al modelo matemático lineal: $75.8333 + 0.0364 X + 0.11Y$ cuyo factor de correlación es de 0.92, lo cual indica que este modelo se ajusta al comportamiento real. La ecuación lineal antes mencionada permite obtener las mejores condiciones para obtener un 100% de remoción.

5.4 Remoción de Níquel con diferentes surfactantes

Tabla 16. Comparación de eficiencias de remoción para níquel con diferentes surfactantes

Surfactante	Concentración inicial mg/L	Concentración final mg/L	% Remoción
Sapogenina	2.0	0.02	99.00
Oleato de sodio	590	<0.01	99.99
Lauril sulfato de sodio	590	<0.01	99.99
Detergente comercial	590	<0.01	99.99

En la tabla anterior, se observa que el uso de sapogenina como biosurfactante tiene eficiencias comparables con las obtenidas con los surfactantes comerciales de uso común. Esto considerando que la concentración es un factor primordial en la remoción debido a que la presencia de más iones contaminantes en solución favorecen el proceso fisicoquímico en la aglomeración de los coloides y por lo tanto aumentan el porcentaje de remoción.

La mayoría de los surfactantes comerciales se componen químicamente por un grupo lipofílico y un hidrofílico el cual contiene en algunos casos elementos como el Sodio (Na), y en altas concentraciones, esta característica puede representar un problema posterior al tratamiento. Sin embargo la composición química de la sapogenina carece de este elemento por lo que su uso como biosurfactante representa una mejor alternativa para el tratamiento.

5.5. Características del agua tratada



Figura 26. Filtración del agua tratada

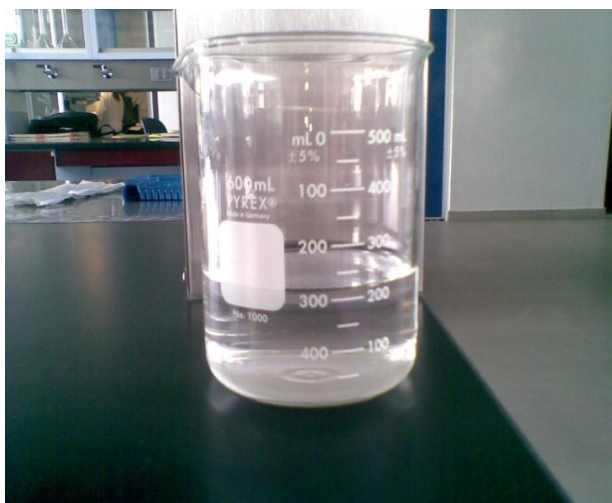


Figura 27. Modelo de níquel después del tratamiento.

El agua tratada presentó un rango de pH entre 10.4 y 9.4 se obtuvo un agua transparente, sin turbidez ni coloración. Los aglomerados en los tratamientos del níquel no se percibieron visualmente, sin embargo al momento de filtrar se presentó una ligera coloración verdosa impregnada en el papel filtro color característico de la presencia del metal.

5.6 Determinación del porcentaje de remoción de Cadmio

Tabla 17. Determinación del porcentaje de remoción en Cd

MODELO (mg/l)	Dosis de surfactante (g de sapogenina/g de metal)	Concentración final (mg/L)	% Remoción
.50	1.50	0.062	88
.50	2.0	0.059	88
.50	2.5	0.040	92
1.0	1.5	0.098	90
1.0	2.0	0.052	95
1.0	2.5	0.050	95
2.0	1.5	0.056	97
2.0	2.0	0.030	98
2.0	2.5	0.015	99

En la tabla 17 se muestra que a una concentración de 2 mg/L, se encontraron los mayores porcentajes de remoción, entre 97 y 99 %. La mejor dosis de SSA fue la de 2.5 g por gramo de metal presente, a estas condiciones la concentración residual que se obtuvo fue de 0.015 mg/L, muy cercano al establecido en las NOM de la Secretaría de Salud el cual es de 0.005 mg/L, por lo cual se optimizaron estas condiciones para cubrir el límite permisible establecido.

5.7. Análisis estadístico

5.7.1 Análisis de varianza:

Tabla 18. Análisis de varianza de los % de remoción de Cadmio.

EFFECTO	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Significancia	Probabilidad
Intercepción	145997.8	1	145997.8	99193.27	0.000000
Concentración	232.8	2	116.4	79.09	0.000002
Dosis	24.5	2	12.2	8.32	0.009006
Concentración * dosis	40.7	4	10.1	6.87	0.008081
Error	13.2	9	1.5		

De acuerdo a este análisis, todas las variables presentan diferencias significativas ya que $p < 0.05$, lo cual representa que se tiene efecto de cada una de ellas en la variable de respuesta.

El modelo aplicado obtuvo un ajuste adecuado presentando un valor de $R^2 = 0.921043$.

5.7.2 Prueba de medias

Para comprobar en donde están las diferencias, se aplicó una Prueba de medias LSD

1) Análisis de prueba de medias LSD: Concentración (Cd)

$$\alpha = 0.05000$$

$$MS = 1.4719,$$

$$df = 9.0000$$

Tabla 19. Prueba LSD Fisher del efecto de la concentración en la remoción.

Tratamientos	Dosis	% Remoción			
			1	2	3
1	1.5	91.88333	*****		
2	2.0	93.23333	*****		
3	2.5	95.38333			*****

Los tratamientos que mostraron un comportamiento similar fueron aquellos en los que se manejaron las dosis más bajas de SSA, aunque el efecto en la remoción varió por la cantidad de surfactante aplicada. La dosis que más efecto tuvo en la variable de respuesta fue la de 2.5 g de SSA/g metal, obteniéndose una remoción promedio de 95.3833%.

1) Análisis de prueba de medias LSD: Concentración

Tabla 20. Prueba LSD: Fisher del efecto de la concentración en la remoción.

Tratamientos	Concentración	% Remoción			
			1	2	3
1	0.5	89.30000	*****		
2	1.0	92.48000		*****	
3	2.0	97.82857			*****

Los tratamientos que manejaron concentraciones más altas obtuvieron mejor respuesta en la remoción, obteniendo concentraciones residuales menores en comparación con el resto de los tratamientos. La relación que existe en el aumento

de la remoción del metal en cuanto a la concentración inicial es significativa. Los tratamientos que obtuvieron las menores remociones fueron aquellos en donde la relación soluto solvente fue menor.

Tabla 21. Prueba LSD del efecto interacción de la dosis con concentración en la remoción de Cd.

Tratamientos	Concentración	Dosis	Remoción	1	2	3	4
2	0.5	2.0	87.45000		***		
1	0.5	1.5	88.70000		***		
4	1.0	1.5	88.95000		***		
3	0.5	2.5	91.75000			***	
5	1.0	2.0	94.75000				***
6	1.0	2.5	95.00000	***		***	***
8	2.0	2.0	97.50000	***			
9	2.0	2.5	97.93333	***			
7	2.0	1.5	98.00000	***			

De acuerdo a la tabla 21, el tratamiento 6 con una concentración de 1 mg/L, con una dosis de 2.5 g de SSA/g metal muestra una tendencia de comportamiento similar a la que se presenta en los tratamientos que manejan concentraciones de 2 mg/L, aunque su remoción sea del 95%, no se descarta la posibilidad de que a estas condiciones las reacciones fisicoquímicas en el proceso de presenten de forma similar.

Este análisis muestra que la interacción de las variables independientes tienen mejores resultados en cuanto al porcentaje de remoción, en el tratamiento 7 se observa que la remoción del cadmio a una concentración de 2 mg/L con la dosis menor de SSA, se obtiene una menor concentración residual, agregar mayor

dosis puede presentar pérdidas económicas en el proceso, además de generar un contaminante por el exceso de dosificación.

5.7.3 Análisis de residuales

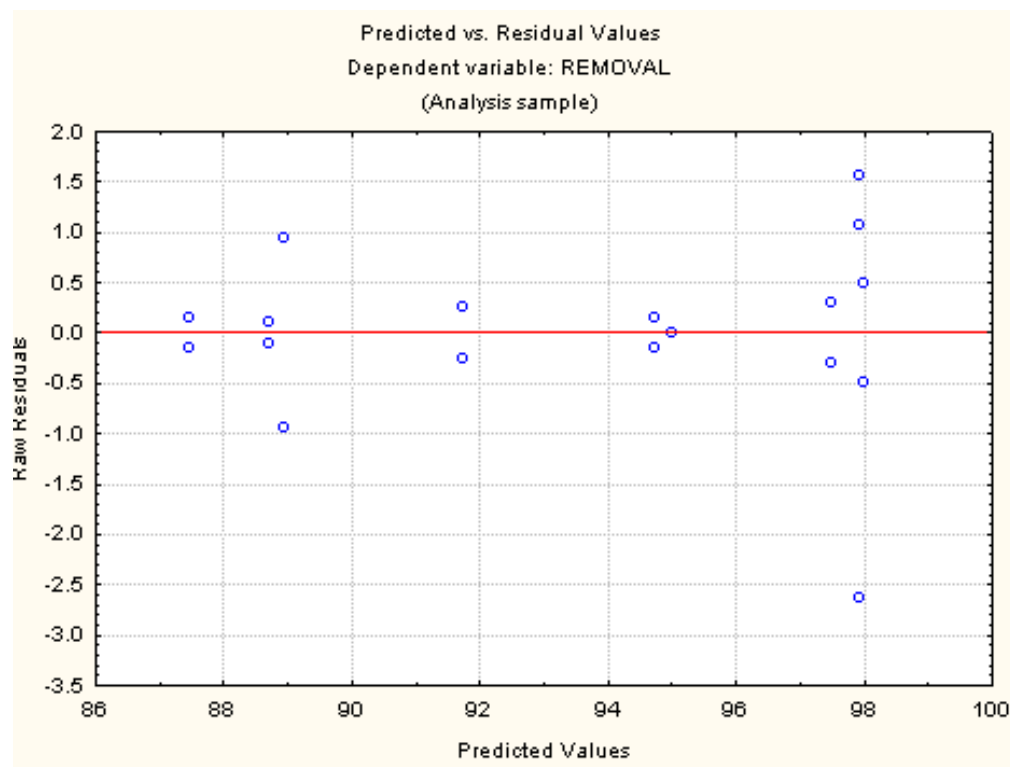


Figura 28. Gráfico de predichos contra residuales de Cadmio

En cuanto al comportamiento de los residuales contra predichos mostrados en la figura 26, los tratamientos que obtuvieron remociones de 98% en adelante, muestran diferencias en cuanto al valor ajustado ya que la prueba de medias de acuerdo al modelo define que el mayor porcentaje se obtiene a una dosificación de 1.5g de surfactante/g de contaminante, sin embargo el comportamiento real indica que se sigue la tendencia de mayor dosificación implicando mayor remoción.

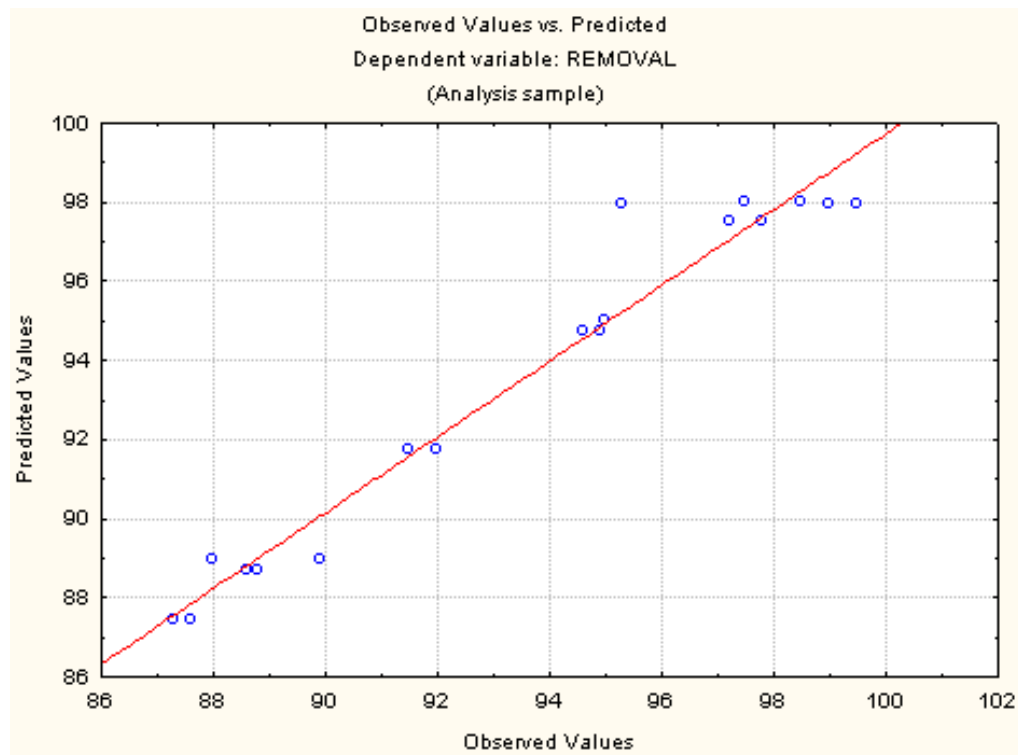


Figura 29. Gráfico de observados contra predichos de Cadmio

A diferencia de la gráfica de residuales, la figura 27 muestra un comportamiento homogéneo entre predichos y observados, en esta grafica se ilustra que el modelo matemático puede explicar con gran precisión el comportamiento real de los datos obtenidos en cuanto al efecto de la variable de respuesta.

Solo se observa un dato aberrante, el cual corresponde al tratamiento 6 con una remoción del 95 %, el cual maneja una concentración 1mg/L con una dosificación de 1.5 g de surfactante/g de contaminante debido a que este tratamiento se comporta de la misma manera que si se aplicara una dosificación menor. Debido a las dosificaciones que se manejan en ambos niveles de dosificación, fisicoquímicamente no se cumple con todas las condiciones y pueden manifestarse como efectos iguales.

5.7.4 Análisis de superficie de respuesta:

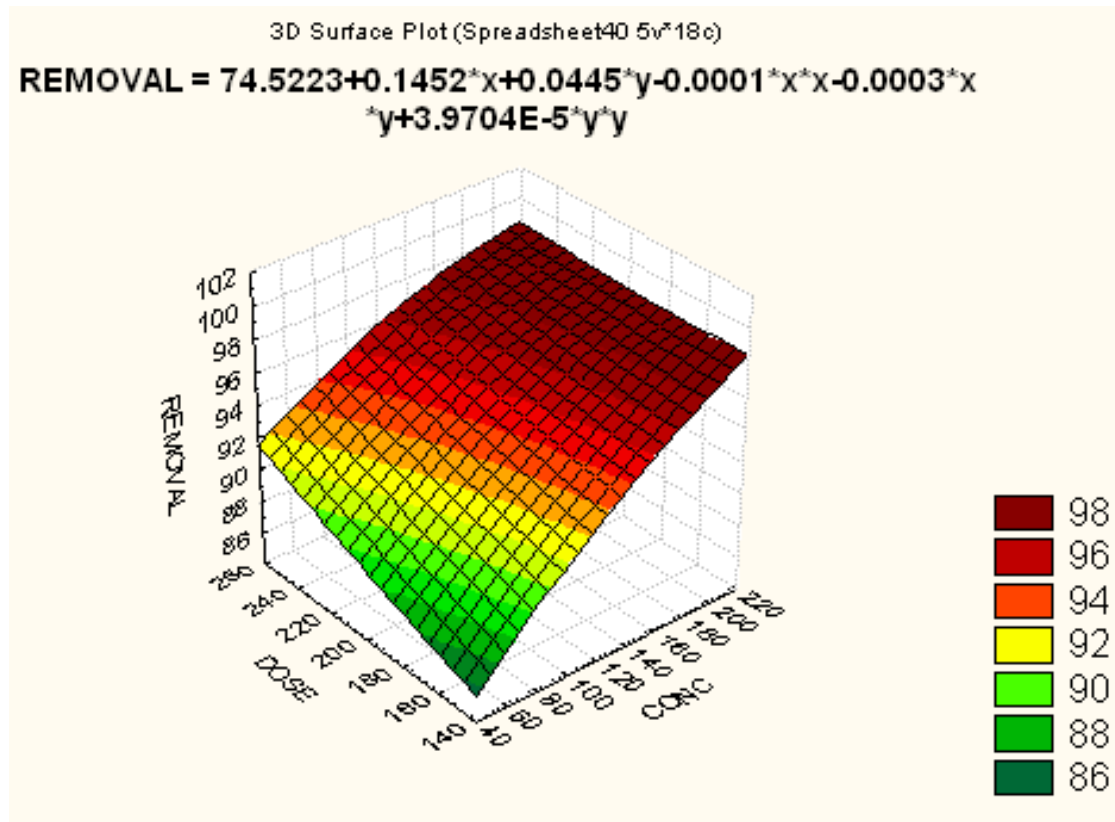


Figura 30. Superficie de respuesta del % de remoción para Cadmio

La superficie de repuesta muestra un valor máximo de 99 % la diferencia del color de rojo hasta verde muestra un descenso en el efecto de la variable de respuesta, hasta llegar a un valor mínimo de remoción del 86%, límite que nos permite ubicar al agua tratada dentro de los límites permisibles para descargas de aguas residuales que establecen las Normas Oficiales Mexicanas establecidas por la SEMARNAT.

Fue necesario aplicar una optimización para lograr cubrir los estándares establecidos para el agua de consumo humano partiendo de la siguiente ecuación cuadrática: $74.5223 + 0.1452 X + 0.0445 Y - 0.0001 X^2 - 0.0003 XY + 0.0000397 Y^2$, obtenida a partir de la modelación de los resultados de remoción del cadmio; se probaron diferentes modelos pero la ecuación anterior mostró un factor de correlación de 0.93.

5.7.5 Optimización de parámetro para Cadmio

Dada la naturaleza del elemento y por su solubilidad relativa presenta una difícil remoción mediante el tratamiento; para aumentar su porcentaje de remoción se consideró la siguiente ecuación cuadrática:

$$\% \text{ REMOCIÓN: } 74.5223 + 0.1452 X + 0.0445 Y - 0.0001 X^2 - 0.0003 XY + 0.0000397 Y^2$$

Con un factor de correlación de: **0.93**

De acuerdo a esta ecuación se propone el uso de mayores niveles de concentración y de dosis de surfactante para remociones hipotéticas del 100 por ciento.

X: 2 a 2.5 mg/L de contaminante

Y: 2.8 a 3 g de sapogenina por gramo de contaminante.

5.8. Remoción de cadmio con diferentes surfactantes

Tabla 22. Remoción de Cadmio con diferentes surfactantes

Surfactante	Concentración inicial mg/L	Concentración final mg/L	% Remoción
Sapogenina	2.0	0.015	99.00
Oleato de sodio	112	0.98	99.12
Lauril sulfato de sodio	112	.2365	99.78
Detergente comercial	112	< 0.001	99.99

Según la tabla anterior la sapogenina alcanzó una remoción del 99%, partiendo de una concentración de 2mg/L, después del tratamiento la concentración residual presente fue de 0.015 mg/L; este resultado permite establecer nuevos rangos de aplicación de la TAE, ya que estudios anteriores mostraron altas eficiencias en el tratamiento de altas concentraciones como las presentes en aguas residuales sin embargo, también se puede aplicar para el tratamiento de aguas agrícolas y para aguas de consumo humano.

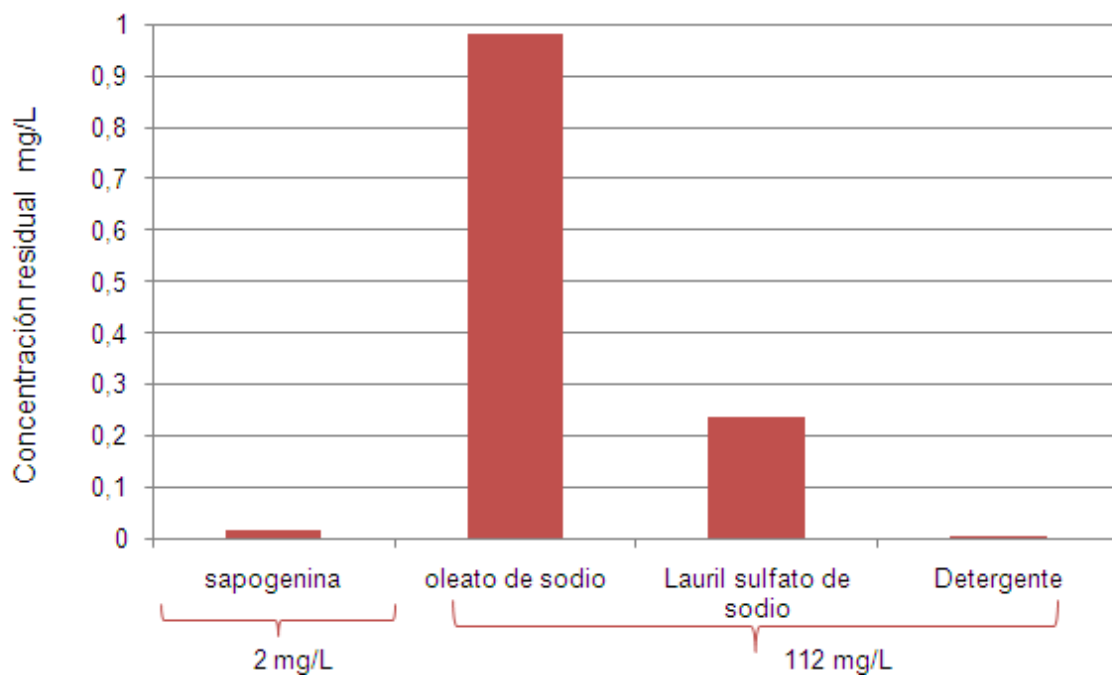


Figura 31. Concentraciones residuales con diferentes surfactantes.

La figura 29 se observa las eficiencias de remoción en base a las concentraciones residuales finales, como se aprecia los mejores surfactantes para la remoción en el caso del cadmio son la sapogenina comercial y el detergente comercial.

5.9 Características del agua tratada

Después del tratamiento se observó que el agua tratada no presentó turbidez, ni coloración, su rango de pH final fue de 7.4 a 10. Los aglomerados formados presentaron un tamaño de aproximadamente 2-3 mm, por lo que su observación requirió de mucho cuidado.



Figura 32. Características del agua tratada del modelo de Cadmio

CONCLUSIONES

1. Las microscopias obtenidas en el análisis de MEB, demostraron la presencia de coloides, es decir la formación de hidróxidos de metal en la fase de precipitación.
2. La remoción de Níquel con sapogenina (SSA), mostró eficiencias excelentes, se obtuvieron concentraciones residuales de 0.002mg/L, respetando así los límites permisibles por la NOM-127-SSA1-1994. Lo cual indica que la TAE es una técnica apropiada para el tratamiento de aguas para consumo humano.
3. El análisis de varianza aplicado a los porcentajes de remoción obtenidos en Níquel mostró efectos significativos en cada una de las variables, por lo que se rechazan las hipótesis nulas propuestas en el modelo estadístico.
4. De acuerdo al análisis de diferencia de medias: Fisher LSD, las principales diferencias se encuentran en la variable concentración. Se observó que a concentraciones mayores las mediciones de dosificación presentan más exactitud con los equipos utilizados y en consecuencia dentro del proceso fisicoquímico de la técnica se logra mayor aglomeración de los coloides obteniendo mayores eficiencias de remoción.
5. El análisis de superficie de respuesta realizado a los porcentajes de remoción del Níquel, mostró que la remoción siguió un comportamiento lineal de acuerdo a $\% \text{Remoción} = 75.8333 + 0.0364 X + 0.11 Y$.
6. En el caso de Cadmio se obtuvo una remoción de hasta 99% con una concentración residual de 0.015mg/L, este resultado se encuentra dentro de los límites permisibles establecidos por las Normas Oficiales Mexicanas aplicadas por la SEMARNAT. Por lo que la técnica puede utilizarse en el tratamiento de aguas residuales sin optimización de parámetros.

7. El cadmio en el análisis de medias mostró que la variable que tiene mayor efecto en la remoción es la concentración.
8. los parámetros de concentración y dosis fueron optimizados para lograr una remoción del 100% en el caso del Cadmio en base a la ecuación siguiente cuadrática: $\% \text{Remoción} = 74.5223 + 0.1452 X + 0.0445 Y - 0.0001 X^2 - 0.0003 XY + 0.0000397 Y^2$.
9. La principal limitante de la técnica son los niveles tan bajos de dosificación, cuya consecuencia se presenta en el proceso fisicoquímico a partir de la etapa de hidrofobización al no agregar la suficiente sustancia de superficie activa la tensión superficial del agua no disminuye por lo que el intercambio de la naturaleza de la superficie coloidal se ve afectado. Además la carencia de agente humectante provoca que aunque exista suficiente choque de partículas no existen las condiciones para que la mayoría de las partículas se aglomeren y por ende la dosificación de CaCl_2 únicamente va a estabilizar las partículas ya aglomeradas pero no interfiere en su formación.
10. Esta técnica obtiene excelentes remociones a concentraciones de hasta 590-1 mg/L en caso de Níquel y para cadmio de 112-2 mg/L, por lo que es adecuada para el tratamiento de aguas industriales.
11. La técnica de aglomeración esférica representa una alternativa ideal para la remoción de metales pesados en el agua, muestra mejores rendimientos en comparación con otros métodos y ofrece mayor factibilidad económica.
12. La sapogenina es un biosurfactante que a diferencia de los detergentes comerciales, presenta la ventaja de no aumentar la conductividad eléctrica por la presencia de iones de sodio excedentes en el sistema del agua tratada por lo que no hay necesidad de aplicar métodos posteriores de tratamiento para la remoción de este ion.
13. El principal objetivo de la técnica es disminuir las cantidades de los reactivos en cada etapa.

RECOMENDACIONES

1. La técnica es eficiente para concentraciones de hasta 2 mg/L de contaminante y para lograr buenas eficiencias por debajo es necesario emplear equipos de medición más sofisticados.
2. En caso del cadmio dada su naturaleza presenta una difícil remoción por lo que se recomienda optimizar parámetros para lograr una mayor remoción con el uso del biosurfactante.
3. La aplicación de surfactantes de origen natural permite tratar el agua sin generación de tóxicos en la etapa de hidrofobización por lo que optimizar la extracción de este recurso permite disminuir costos en la aplicación de la técnica además de promover el aprovechamiento de residuos naturales ricos en saponinas.
4. Se recomienda optimizar el sistema de agitación y considerar a la velocidad de agitación como otra variable dependiente.
5. Es importante que las dosis respeten una proporción estequiométrica para evitar la formación de hidroxicomplejos y de micelas.
6. Es importante controlar la adición de hidróxido de sodio en todos los tratamientos y manejar el pH óptimo determinado.
7. Se recomienda diseñar prototipo y después escalar a planta piloto, de la técnica para probar el proceso a volúmenes superiores.
8. Se sugiere caracterizar el agua tratada y evaluar su calidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Agua.org.mx.2009 Centro Virtual de Información del agua. Normatividad acerca del agua. <http://www.agua.org.mx/mx/content/category>
2. Antuna, D.2008. Remoción de metales pesados, cadmio y Níquel, en modelos de soluciones acuosas, por la técnica de aglomeración esférica. Tesis de maestría del IPN. México 50-53
3. Alvarado, A. 2009. Remoción de Arsénico y Cromo en agua subterránea por la técnica de aglomeración esférica. Tesis de maestría del IPN. 24-27, 35-38
4. Albert Ibarz y Gustavo Barboza, 2005. Operaciones unitarias en la ingeniería de los alimentos. Ed. Mundi Prensa México. 768-793.
5. Apfel H.P.1992 Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Umbenetzungsagglomeration zur Reinigung Schwermetallhaltiger Abwaesser. Studentarbeit, Univ Karlsruhe, nº726
6. ATSRD, 2008. Reseña Toxicología de Cadmio. Atlanta, GA. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/cadmium/cadmium.html>
7. ATSRD, 2005. Reseña Toxicológica del Níquel. Atlanta, GA. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>
8. ATSRD, 2008. Reseña Toxicológica del Níquel. Atlanta, GA. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>
9. Carr M. y Neary J. (2008). Water Quality for Ecosystem and Human Health, 2nd Edition. 8- 20

10. Castro María Luisa (2005). Remoción de arsénico en agua de bebida y biorremediación de suelos. Hojas de divulgación técnica. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. N°. 96. 2-6
11. Chen, P-C., Hsieh, G-Y., Wang, J-D. & Cheng, T-J. (2002) Prolonged time to pregnancy in female workers exposed to ethylene glycol ethers in semiconductor manufacturing. *Epidemiology* 13(2):191-196
12. CNA, Estadísticas del agua en México, 2003. Comisión Nacional del Agua. <http://www.cna.gob.mx/conagua/Default.aspx>
13. CNA, Estadísticas del agua en México, 2008. Comisión Nacional del Agua. <http://www.cna.gob.mx/conagua/Default.aspx>
14. Davis M., Masten S. 2005. Ingeniería y ciencias ambientales. Ed. Mc Graw Hill. México. 346-377
15. Duke, J.M. Nickel in rocks and ores 1980. In *Nickel in the Environment*. J.O. Nriagu (Ed.), New York, NY, John Wiley & Sons, 27-50
16. Gonzáles Rocío 2003. Remoción de metales pesados Mn(2+), Fe(3+) y Zn (2+) en modelos de agua residual por el método de aglomeración esférica. Tesis del Instituto Politécnico Nacional, México, 51-54
17. González P. Brian F. 2003. "Contaminación del agua en Bolivia" Capítulo de *Society for Conservation Biology*. 1-5
18. Henry G. & Heinke G., 1999. Ingeniería Ambiental. Ed. 2da, Ed. Pearson Edición. México 422-424.
19. Jin J. Zhang Y. 2004. Four New Steroid Constituents from the Waste Residue of Fibre Separation from *Agave americana* Leaves. *Chinese Academy of Sciences*. Vol. 52, N°6. 656-658
20. Kawashima, Y., Handa T, and Takeuchi H., 1986. Spherical Agglomeration of Calcium Carbonate Disperse in Aqueous Medium Containing Sodium Oleate. *Powder Technology*. 61-66

21. Kewu, G. 1999. Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Ed. Mc Graw-Hill, España. 596-597.
22. Lacaille-Dubois, M.A.; Wagner, H. 1996. A review of the biological pharmacological activities of saponins. *Phytomedicine*. 363-386
23. Marín, Rafael (2003). Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas. Ed. Díaz Santos. Madrid, España. 3-29.
24. Maron S., Prutton C. 1980. Fundamentos de Fisicoquímica. Ed. Limusa. México. 813-823 y 849-850.
25. Medellín, Martínez A. 2001 Saponinas esteroideas. Universidad de Antioquia. 4-9
26. Montgomery, D. 2004. Diseño y Análisis de Experimentos. Ed. 2ª Limusa Wiley. México. 170-178, 365-372.
27. Moreno, M. 2003 Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgo para salud humana. McGraw Hill. España. 199-204
28. Murray, R., Larry J., 2001. Estadística. Ed 3ª McGraw Hill. México. 365
29. NOM-127-SSA1-1994. Salud Ambiental, Agua para Uso y Consumo Humana- Límites Permisibles de calidad y Tratamientos a que se debe someter el agua para su potabilización.
30. NOM-2001-SSA1-1994. Agua y hielo para consumo humano, envasados y granel.
31. NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles para descarga de aguas en bienes nacionales.
32. NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

33. Ravina L. 1993. Everything you want to know about coagulation & flocculation. Zeta-Meter, Inc, www.zeta-meter.com
34. Ralph H. 1982. General Chemistry. Principles and Modern Applications. Ed. Macmillan Publishing Co. E.U New York. 21-25
35. Romero, J. 2000. Calidad del agua. Ed. 2da. Ed. Alfaomega. Colombia. 69-70, 73-78, 123-129
36. Olivas, U., Valdez, R., Aldrete, A. 2007 Áreas con aptitud para establecer plantaciones de maguey cenizo. Sociedad Mexicana de Filogenética A.C. Vol 30 nº 204. 411-419
37. Organización Mundial de la Salud, 2010
38. Proal, J. Martínez L., Müller M. 1997. Estudio sobre el tratamiento de aguas residuales industriales altamente concentradas en metales bajo aglomeración esférica. Sociedad Química de México. A.C. Vol. 41 No 2. 51-56.
39. Paquete estadística básica versión 7.0, Stat Soft Inc, 1984-2004.
40. Salanguer, J. 2002. Surfactantes, tipos y usos. Cuaderno FIRP 300ª, Versión 2. Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
41. Rodríguez, L., 2006. Sistemas coloidales en farmacia. Departamento de fisicoquímica de la Universidad de Salamanca. 21-22
42. Sans R., Ribas J. 1999. Ingeniería Ambiental: Contaminación y Tratamientos. Ed 1ª. México, D.F. 97-117, 93-94
43. Shaw D., 1992. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Ed. 4th. Ed. Butterworth-Heinemann. Lond England. 1-5
44. SEMARNAT, 2006. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. [http:// www.semarnat.gob.mx/información_ambiental](http://www.semarnat.gob.mx/información_ambiental)

45. SEMARNAT, 2007 ¿Y el medio ambiente? Problemas en México y el mundo.
<http://www.semarnat.gob.mx>
46. Skoog D., Holler J. y Nieman. 2001. Analisis Cuantitativo. Ed. McGraw-Hill. Ed 5. España, Madrid. 135-147
47. Soto, E. Lozano, T. Barbarie, J. y Alcalá M. 2004. Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. Ingenierías Vol. VII. N° 23, Departamento de Ingeniería Química de la facultad de Ciencias Químicas, UANL.
48. Tebbutt T.H. 1998. Principles of Water Quality Control. Ed. 5ª Butterworth Heinemann. London England, 12-20
49. USEPA. Toxic Release Inventory. Washington, DC (2003).
<http://www.epa.gov/tri/>.
50. Walter J., Weber Jr. 1979. Control de la Calidad del agua: Procesos Fisicoquímicos. 1ª ed. Ed Reverte S.A. EU.

