

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL UNIDAD DURANGO

PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN MODELOS DE AGUA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL

PRESENTA:

HEVER ALAN VALERO SORIA

DIRECTOR: DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA

DIRECTORA: M. C. LAURA SILVIA GONZÁLEZ
VALDEZ



Victoria de Durango, Dgo., Junio 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad do	Duranga Dao	siondo los	12:00	horoe dol	día	10	dol m	os do
	Durango, Dgo.	_		_				
	2011 se reunieron l							
-	Profesores de Estud	ios de Posgra	do e Inve	estigación d	le	CIIDI	R-IPN	I DGO
para examinar la								
Estudio de pote	ncial de sapogenina	s para la rem	ioción d	e arsénico	en m	odelo	s de a	agua.
-								
Presentada por e	l alumno:							
VALE	RO	SORIA	4		HEVER ALAN			
Apellido pa	aterno	Apellido mate	erno			Nombr	e(s)	
			Con regist	tro: B 0	9	1	2 1	1 6
aspirante de:								
	MAESTRÍA EN O	CIENCIAS EN	GESTIĆ	N AMBIEN	ITAL			
	rcambiar opiniones lo de que satisface los							
	/ LAC	COMISIÓN RE	EVISORA	4				
/		Directores de	tesis					
				laura D.	20	uzal	le y cl	2
Dr. Jose	Bernardo Proal Nájera		w. en	C. Laura Silv	na Gon	zalez v	aluez	
Robe	et Pielanuez	\$ =	Lone	ans l	Me	/ uner	~ F	200
M. en c. Ro	berto Villanueva Gutiérre	z /		Or. Ignacio Vi	llanuev	a Fierro	0	
Dr. Isaia	as Chairez Hernández							
			- 95 U	NIDOS MEN				
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROPERTIDO PER SE PROP								
		hu k	CENTROINT	ERDISCIPLINARIO				
	Dr.	José Antonio Áv	DE INVEST	IGACIÓN PARA EL NTEGRAL REGIONA	- AL			
			C.I	I.D.I.R DURANGO				
				.P.N.				



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

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

	México, D.f	F. a 15 de Febrero	del2011
El Colegio de Profesores de Estu sesión <u>extraordinaria</u> No. <u>o</u> presentada por el(la) alumno(a):	idios de Posgrado e Investigación 1 celebrada el día _15_ del m		
VALERO	SORIA	HEVER A	LAN
Apellido paterno	Apellido materno	Con registro: B 0 9	(s) 1 2 1 6
Aspirante de: Maestría	en Ciencias en Gestión Ambient	al	
1 Se designa al aspirante el te "Estudio de potencial de sapogen		co en modelos de agua"	
De manera general el tema abaro	cará los siguientes aspectos:		
2 Se designan como Directore Dr. José Bernardo Proal Nájera y		Valdez	
3 El trabajo de investigación b CIIDIR-IPN Unidad Durango	ase para el desarrollo de la tesis	será elaborado por el a	lumno en:
que cuenta con los recursos e inf	raestructura necesarios.		
	tir a los seminarios desarrollad que se suscribe la presente h respondiente:		
Dr. José Bernanco Prositi Aspirante Hever Alan Valero So		en C. Laura Silvia Gonzále Valo Presidente del Colegio Dr. José Bernardo Proal Nájera	dez/
NOVE MAIN VAID OF		The second secon	DE TIVESTIGACION PARA EL ROLLO INTEGRAL REGIONAL C.I.I.D.I.R.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de **DURANGO**, **DGO**., el día 10 del mes **JUNIO** del año 2011, el (la) que suscribe **VALERO SORIA HEVER ALAN** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL** con número de registro **B091216**, adscrito a **CIIDIR- IPN UNIDAD DURANGO**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA** y la **M. EN C. LAURA SILVIA GONZÁLEZ VALDEZ** y cede los derechos del trabajo intitulado **"ESTUDIO DE POTENCIAL DE SAPOGENINAS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO 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 **hever04@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

HEVER ALAN VALERO SORIA

Nombre y firma

LA PRESENTE INVESTIGACIÓN SE LLEVÓ A CABO ΕN EL CENTRO **INTERDISCIPLINARIO** DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL DEL INSTITUTO **POLITÉCNICO** NACIONAL, UNIDAD DURANGO, DERIVADA DEL PROYECTO "TRATAMIENTO DE **AGUAS** SUBTERRÁNEAS DEL ESTADO DE DURANGO. UTILIZANDO AGENTE TENSOACTIVO NATURALES YUCA Y AGAVE (AGAVE duranguesis) POR AGLOMERACIÓN ESFÉRICA SEGUNDA PARTE: CON Cd²⁺ Ni²⁺ Y EXPERIMENTACIÓN Mn²⁺ **CONTENIDO ESTE ULTIMO EN AGUAS RESIDUALES** DE ORIGEN MINERO, CON CLAVE SIP 20110513, BAJO LA DIRECCIÓN DEL DOCTOR JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA Y LA M. EN C. LAURA SILVIA GONZÁLEZ VALDEZ.

DEDICATORIA

A mis padres Juan Manuel y Silvia

A mis hermanos Vanessa Karina y Danny

Gracias por ayudarme a hacer posible un logro más

Gracias por la paciencia y el cariño que me brindaron en cada momento y por dármelo todo sin esperar a cambio más que el orgullo de hacer de mí un triunfador.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis: Dr. José Bernardo Proal Nájera y M. C. Laura Silvia González Valdez por su dirección y apoyo al desarrollo de este proyecto.

A mis asesores de tesis: Dr. Isaías Chairez, M. C. Roberto Villanueva, Dr. Ignacio Villanueva, M. C. Jesús Herrera.

Al Instituto Politécnico Nacional y CONACyT por el apoyo financiero, el cual me permitió dedicarme al desarrollar y concluir satisfactoriamente este proyecto.

A la M. C. Alicia Alvarado, M. C. Dora Antuna, M. C. Ma. Guadalupe Reyes, I. B. Eliza del Carmen y M. C. Alfonso García por su apoyo en la Central de Instrumentación.

A la Dra. Esther Sánchez Spíndola responsable del laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido de la ENCB-IPN por su apoyo en la realización del estudio de Microscopia Electrónica de Barrido.

Al Prof. Dr. Ing. Sven Geissen director del departamento de Procesos de Ingeniería Ambiental de la Facultad III Tecnología Ambiental de la Technische Universität Berlin por brindarme su apoyo en la realización de la estancia de investigación.

A mis compañeros de generación por compartir los buenos y malos momentos durante la Maestría en Gestión Ambiental en el CIIDIR-IPN Unidad Durango.

ÍNDICE

SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	I
FIGURAS	
CUADROS	
RESUMEN	IV
ABSTRACT	<i>v</i>
I INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	2
2.1 Problemática del agua	2
2.1.1 Disponibilidad del agua	
2.2 Calidad del agua	3
2.3 Normatividad	3
2.4 Fuentes de contaminación del agua	5
2.5 Arsénico en el agua natural	8
2.3 Daños a la salud	9
2.4 Métodos de remoción de As	10
2.4.1 Oxidación	10
2.4.2 Precipitación y Coagulación	10
2.4.3 Adsorción	11
2.4.4 Intercambio Iónico	11
2.4.5 Separación por membrana filtrantes	11
2.5 Sistemas coloidales	14
2.5.1 Sistemas dispersos	14
2.5.2 Coloides	14
2.5.3 Doble capa Eléctrica	15
2.5.4 Potencial Z	17
2.5.5 Teoría DLVO	17

2.6 AGENTES TENSOACTIVOS	19
2.6.1 Saponinas	19
2.6 TÉCNICA DE AGLOMERACIÓN ESFÉRICA	22
2.6.1 Precipitación	22
2.6.2 Hidrofobización	22
2.6.3 Humectación	23
2.6.4 Aglomeración	23
2.7 MÉTODOS ANALÍTICOS	24
2.7.1 Espectrofotometría de Absorción atómica	24
2.8 MÉTODOS ESTADÍSTICOS	26
2.8.1 Diseño factorial	26
2.8.2 Análisis de Varianza (ANOVA)	28
2.8.3 Prueba de diferencia mínima significativa (LSD)	29
2.8.4 Superficie de Respuesta	29
III JUSTIFICACIÓN	31
IV HIPÓTESIS	32
V OBJETIVOS	33
5.1 Objetivo general	33
VI MATERIALES Y MÉTODOS	
6.1 Desarrollo experimental	34
6.1.1 Generación de soluciones modelo	34
6.1.2 Sustancia de superficie activa	35
6.1.3 Desarrollo de la TAE	35
6.1.3 Estudio de tamaño de partícula	39
6.2 Diseño estadístico de experimentos	41
6.2.1 Diseño factorial	41
6.3 Equipo de análisis instrumental	42
6.3.1 Medición de la concentración residual	42

6.3.2 Medición de pH y conductividad	43
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
7.1 Determinación del tamaño de partícula	45
7.2. Desarrollo experimental en soluciones modelo de agua	46
7.2.1 Experimentos preliminares	46
7.2.2 Aplicación de los parámetros con sapogeninas	47
7.3 Aplicación de métodos estadísticos para la optimización de re	emoción
de As	49
de As	
	50
7.3.1 Análisis de varianza	50 52
7.3.1 Análisis de varianza	50 52 53
7.3.1 Análisis de varianza	50 52 53

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

As Arsénico

ANOVA Análisis de Varianza

cm Centímetro

Cd Cadmio

CONAGUA Comisión Nacional del Agua

EEA Espectrofotometría de Absorción Atómica

EPA Agencia de Protección del Ambiente

FAO Organización para la Agricultura y la Alimentación

IARC Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer

LAN Ley de Aguas Nacionales

LSD Diferencia Mínima Significativa

LMP Límite Máximo Permisible

MEB Microscopía Electrónica de Barrido

μm Micrómetro

mg/L Miligramos por Litro

NOM Norma Oficial Mexicana

NMX Norma Mexicana

pH Potencial Hidrógeno

SEMARNAT Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

SNC Sistema Nervioso Central

SNP Sistema Nervioso Periférico

SSA Secretaría de Salud

TAE Técnica de Aglomeración Esférica

FIGURAS

Figura 1 Modelo de la doble capa eléctrica	14
Figura 2 Variación de iones en la capa difusa	15
Figura 3 Doble capa eléctrica en dos partículas	15
Figura 4 Potencial Z	16
Figura 5 Fuerza de atracción y repulsión	18
Figura 6 Saponina esteroidal	20
Figura 7 Modelo de partícula coloidal hidrofobizada	22
Figura 8 Solución modelo de As III	32
Figura 9 Sapogenina	33
Figura 10 Adición de NaOH	34
Figura 11 Adición de sapogenina	35
Figura 12 Adición del n-Heptano	36
Figura 13 Residuos de hidróxidos de metal	36
Figura 14 Muestra al final de la TAE	37
Figura 15 Equipo de microscopía electrónica de barrido	37
Figura 16 Depósito de las muestras	38
Figura 17 Preparación de las muestras con baño de oro	38
Figura 18 Soporte de Platino	39
Figura 19 Equipo de EEA	42
Figura 20 Etapas vs tiempo	43
Figura 21 Equipo de medicion de pH y conductividad	44
Figura 22 Medición de pH y conductividad	44
Figura 23 Micrografía	45
Figura 24 Grafica de residules contra efectos predichos	51
Figura 25 Histograma de la variable residuo	51
Figura 26 Modelo de superficie de respuesta para el residuo	54
Figura 27 Linea de maxima remocion de As	56
Figura 28 Aglomerado final de la TAE	57
Figura 29 Agua despues de la eliminacion del aglomerado	57

CUADROS

Cuadro 1 Limites máximos permisibles para agua potable y consumo humano.	3
Cuadro 2 Contaminantes procedentes de diferentes sectores y sus consecuencias	5
Cuadro 3 Ventajas y desventajas de métodos de remoción de As	12
Cuadro 4 Límites de detección para As con diferentes métodos de EEA	24
Cuadro 5 Arreglo de un diseño factorial de dos factores	25
Cuadro 6 ANOVA para el diseño de dos factores	27
Cuadro 7 Parametros fisicoquimicos de la TAE	36
Cuadro 8 Diseño de experimentos para la remocion de As	42
Cuadro 9 Experimentos preliminares	46
Cuadro 10 Resultados del diseño experimental	48
Cuadro 11 Tratamientos % de remoción	49
Cuadro 12 Análisis de Varianza para el residuo final	50
Cuadro 13 Prueba LSD para el factor de sapogenina	52
Cuadro 14 Prueba LSD para la interacción concentracion As vs sapogenina	53
Cuadro 15 Coeficientes del modelo de superficie de respuesta	55
Cuadro 16 Optimizacion de la remocion de As	55

RESUMEN

Se aplicó la técnica de aglomeración esférica (TAE) en la remoción de arsénico a bajas concentraciones en modelos de solución acuosa utilizando sapogenina como agente tensoactivo. Esta técnica consta de cuatro fases: precipitación, hidrofobización, humectación y aglomeración. Específicamente se estudió la fase de hidrofobización. En la primera fase se agregó cloruro férrico como agente precipitante para la formación del sistema coloidal, en la fase de hidrofobización se utilizó el agente biosurfactante a diferentes dosis: 1, 0.5, 0.3 g surfactante/g contaminante respectivamente. Las últimas fases de la técnica, fueron la adición del agente colector para ayudar a la adhesión de los coloides, por último la adición del agente iniciador de los aglomerados. Se prepararon soluciones modelo con una concentración inicial de arsénico de: 2mg/L, 1mg/L, 0.5mg/L. Se tomó como referencia la Normatividad Mexicana vigente, para lograr concentraciones finales dentro de los límites máximos permitidos.

Se comprobó que la TAE es eficiente en la remoción de As a concentraciones muy bajas comparadas a las trabajadas anteriormente (Alvarado, 2009 y Cardiel, 2009) además, la utilización del agente surfactante sapogenina, resultó eficiente más en comparación con los agentes tensoactivos antes utilizados en esos trabajos, con los que se lograron eficiencias de remoción de hasta 99.99%.

El contenido de Arsénico se determinó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.

ABSTRACT

The technique of spherical agglomeration was applied in the arsenic removal at low concentrations in aqueous solution models using surface active agent sapogenin. This technique consists of four phases: precipitation, hydrophobization, wetting and agglomeration. Specifically, we studied the phase hydrophobization. In the first phase was added ferric chloride as a precipitating agent for the formation of colloidal system in the phase of the was used the biosurfactant reagent at different doses: 1g/g of metal 0.5g/g of metal 0.3g/g of metal The last phases of the technique were the addition of collector agent to help the adhesion of the colloids, finally adding the reagent of the agglomerates. Modeled solutions were prepared with concentrations of 0.5, 1 and 2 mg of arsenic /L. It was taken as reference the Mexican normativity to achieve final concentrations among the maximum levels allowed

In this research the technique was applied for the element elimination in prepared water samples containing 2, 1 and 0.5 mg of arsenic/L. Mexican laws were used as a reference to achieve the concentrations inside the limit.

The technique removal efficiency was probed for arsenic at concentrations, as compared to the used before. Besides, the use of surface active agent sapogenina was effective if compared to chemical agents used in previous studies, where efficiency of arsenic removal was 99.99%.

Arsenic content was quantified by atomic adsorption spectrophotometry.

I INTRODUCCIÓN

El arsénico es un metaloide que aparece de manera natural y se ubica en el medio ambiente, en forma de diferentes compuestos inorgánicos y orgánicos, tanto en estado sólido como líquido. Con mayor frecuencia como sulfuro de arsénico (As₂S₃) y arsenopirita. Aunque en algunas zonas geográficas la concentración puede ser más alta, su contenido medio en la corteza terrestre es de 5 gramos por tonelada, apareciendo normalmente combinado con más de 150 elementos diferentes (cobre, plomo, azufre, níquel, hierro, cobalto, zinc, etc) L. de Guevara J y Moya P (1995). Citado por. Aragonés, *et al* 2001.

Las principales rutas de exposición son la ingesta y la inhalación. El arsénico se acumula en el organismo por exposición crónica y puede causar afecciones como alteraciones de la piel, efectos secundarios en el sistema nervioso, cáncer de próstata, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastrointestinal y hematopoyético, acumulación en los huesos, músculo y piel, y en menor grado en hígado y riñones (Avilés y Tirado, 2007). Lo que representa una problemática presente a nivel mundial.

Los tratamientos que se aplican actualmente presentan todavía deficiencias en el grado de remoción. Debido a esto se ha intensificado el estudio de nuevas tecnologías y así ofrecer más alternativas que solucionen este problema

La técnica de aglomeración esférica se ha aplicado en la remoción de Arsénico en agua, con concentraciones muy elevadas, que van desde los 50 mg/L hasta 100 mg/L, utilizando como surfactantes químicos Oleato de Sodio y Lauril sulfato de Sodio, obteniendo excelentes eficiencias de remoción de As. Pero no ha sido estudiada con surfactantes naturales ni a concentraciones menores de 50 mg/L.

Es por ello que el presente trabajo se enfoca en la remoción de As, pero utilizando agentes biosurfactantes Además del aprovechamiento integral de los recursos naturales.

Introducción Página 1

II. ANTECEDENTES

2.1 Problemática del agua

El desarrollo económico, el crecimiento urbano, la demanda de alimentos, el aumento en el consumo de agua por persona ha traído consigo, el uso y aplicaciones de procesos que han afectado al medio ambiente. Lo que combinado con la degradación de suelos, contaminación del aire y el cambio climático, a su vez, ha generado desequilibrios en los ecosistemas y pérdida de biodiversidad.

El principal problema en torno al agua se debe a que nos encontramos frente a un recurso que antes era considerado infinito y/o renovable y hoy esas consideraciones han cambiado. El agua es un recurso que se encuentra en el planeta en gran cantidad, pero lo cierto es que en su mayor parte no es apta para el consumo humano. En efecto, la mayor parte es agua salada y el agua dulce presenta una situación crítica. Hoy día, y desde hace ya varios años, el mundo afronta su escasez debido, entre otras, a las siguientes causas: alta contaminación de las aguas dulces por diversos motivos, sobreexplotación del recurso, deposición de contaminantes.

2.1.1 Disponibilidad del agua

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1 386 millones de kilómetros cúbicos, de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5 por ciento, o 35 millones de kilómetros cúbicos, es agua dulce, de esta cantidad casi el 70 por ciento no está disponible para consumo humano porque se encuentra en los glaciares, en la nieve y en el hielo (CONAGUA, 2009). Del agua que está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración.

En el año 1950 la población mundial ascendía a 2 534 millones de personas, para 2005 aumentó a 6 515 millones y se estima una población de 6 907 millones para 2010.

La disponibilidad natural media per cápita del agua en México es de 4312 m3/hab, ubicándolo en el lugar 89 mundial de 177 países. Para el año 2030 habrá una reducción del 12%. La mayor demanda y menor disponibilidad de agua se encuentran en la zona norte, centro y noroeste. (CONAGUA, 2009).

2.2 Calidad del agua.

El concepto de calidad del agua es usado para describir los parámetros químicos, físicos y biológicos del agua. Como son: sólidos suspendidos, turbiedad, color, sabor, olor y temperatura; los químicos que incluyen sólidos disueltos totales, alcalinidad, dureza, fluoruros, metales, materia orgánica y nutrientes; los biológicos en los que se encuentran las bacterias, virus y protozoarios.

Para determinar la calidad del agua depende del uso que se le va a dar. No es suficiente con decir que "esta agua está buena" o "esta agua está mala". La calidad del agua está afectada por diversos factores como los usos del suelo, la producción industrial y agrícola, el tratamiento que se le da antes de ser vertida nuevamente a los cuerpos de agua, y la cantidad misma en ríos y lagos, ya que de ésta depende su capacidad de purificación. Por lo anterior existen organismos, como la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), que determinan criterios para evaluar la calidad del agua de acuerdo al rubro de uso; así como también las Normas Oficiales Mexicanas NOM son las que rigen las cantidades máximas permisibles de los parámetros que ahí se citan.

2.3 Normatividad

El marco jurídico que regula la materia de aguas en el país (agua.org.mx), queda representado fundamentalmente por:

- ❖ La Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en los artículos 27,28 y 115.
- La Ley de Aguas Nacionales (LAN), la cual es una ley reglamentaria del
- artículo 27 Constitucional en materia de aguas nacionales.
- La Ley Federal de Derechos.
- La Ley de Contribución de Mejoras por Obras Públicas Federales de

Infraestructura Hidráulica.

- La Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente.
- Ley Federal sobre Metrología y Normalización.
- Ley General de Bienes Nacionales.
- Leyes estatales en materia de agua promulgadas en las entidades federativas.
- Reglamento de la Ley de Aguas Nacionales.
- Reglamento interior de la SEMARNAT

Los requisitos para la calidad del agua se establecen de acuerdo con el uso que se le da al agua. Por lo común su calidad se juzga como el grado en el cual el agua se ajusta a estándares físicos, químicos y biológicos que fija el usuario. La calidad se mide en virtud de las múltiples pruebas que se necesitan para verificar que se alcanzan estos estándares.

En el cuadro 1 se muestran los límites máximos permisibles basados en criterios de salud o calidad ambiental.

Cuadro 1. Límites máximos permisibles para agua potable y consumo humano

Elemento	NOM-127-SSA-1994	NOM-201-SSA1-2000
	(mg/L)	(mg/L)
Arsénico	0.025	0.025

2.4 Fuentes de contaminación del agua

Los cambios en la calidad de las aguas son causados, por la introducción de sustancias químicas o biológicas en el medio ambiente debido a la actividad humana, por la interrupción con los sistemas naturales en circulación, por procesos completamente naturales, o por las diversas combinaciones posibles entre todos.

El hombre introduce ciertos elementos contaminantes en los acuíferos subterráneos a través de un gran número de actividades, las prácticas agrícolas, el empleo de pesticidas y plaguicidas que pueden resultar a largo plazo muy peligroso para las aguas superficiales y subterráneas, así mismo la utilización de cantidades excesivas de abonos y fertilizantes, se originan problemas debido a la acumulación de nutrientes en las aguas.

La industria produce otra serie de productos contaminantes. En muchas ocasiones las aguas residuales industriales se eliminan mediante pozos, estanques o balsas de infiltración. Muy a menudo se produce una lixiviación de materiales contaminantes en basureros y depósitos de residuos. Sin embargo los proceso de almacenamiento y trasporte, se adhieren a una serie de accidentes, como fugas, rotura de tuberías, etc., que pueden producir polución en las aguas (FAO, 1981).

Los residuos domésticos en áreas rurales y urbanas, también son fuentes de contaminación de las aguas subterráneas. El uso de aguas residuales domésticas puede ser, si no se tratan con un control adecuado, causa de contaminación de las aguas subterráneas.

De acuerdo con lo expuesto, las actividades industriales, agrícolas y domésticas constituyen las principales fuentes de contaminación (cuadro 2) que pueden amenazar la calidad natural de las aguas superficiales y subterráneas.

Cuadro 2. Contaminantes procedentes de diferentes sectores y sus consecuencias

Causas de la degradación de la calidad del agua	Tipo de contaminación	Deterioro dela calidad del agua	Repercusiones en las personas y los ecosistemas	Respuesta
Asentamientos humanos	 Efluentes de aguas residuales Aguas pluviales Desechos solidos 	Aumento de patógenos, coliformes fecales y productos químicos persistentes y tóxicos	 Brotes de enfermedades gastrointestinales y posible muerte, entre personas vulnerables Eutrofización de lagos y ríos Proliferación de algas Deposición de algas 	 Directrices y normas relativa a las aguas potables y residuales Instalaciones de tratamiento Protección, restablecimiento y desarrollo de humedales (artificiales) Seguimiento de la calidad del agua
Agricultura	 Escorrentías con fertilizantes, plaguicidas y materia orgánica 	Aumento de nutrientes, salinidad, plaguicidas, sólidos en suspensión, patógenos, demanda biológica de oxigeno	 Eutrofización de lagos y ríos Cuestiones de salud relacionadas con la contaminación delas aguas receptoras por plaguicidas y materia fecal Proliferación de algas 	 Prevención del vertido directo de contaminantes Practicas apropiadas para minimizar los impactos de la contaminación y unas mejores prácticas agrícolas Seguimiento de la calidad del agua

Industria	❖ Efluentes industriales	Aumento de los contaminantes según el tipo de industria(metales pesados, productos químicos) aumento de la demanda biológica de oxigeno bioquímico y químico	 Acumulación de productos químicos contaminantes en la cadena alimentaria Cambios en la diversidad biológica Deposición atmosférica 	 Directrices y normas para el vertido de efluentes industriales Instalaciones de tratamiento Principio del que contamina paga Seguimiento de la calidad del agua
Turismo y recreación	❖ Efluentes en las aguas residuales❖ Basura	Aumento de nutrientes, productos químicos y patógenos	 Cierre de playas, restricciones a la navegación recreativa y efectos en otras utilizaciones del agua 	 Directrices y normas Avisos sobre el uso del agua Asociaciones entre los sectores público y privado Seguimiento de la calidad del agua

Fuente: Unwater, 2010

2.5 Arsénico en el agua natural

El arsénico es un metaloide que aparece de manera natural y se ubica en el medio ambiente, en forma de diferentes compuestos inorgánicos y orgánicos, tanto en estado sólido como líquido. Con mayor frecuencia como sulfuro de arsénico (As₂S₃) y arsenopirita. Aunque en algunas zonas geográficas la concentración puede ser más alta, su contenido medio en la corteza terrestre es de 5 gramos por tonelada, apareciendo normalmente combinado con más de 150 elementos diferentes (cobre, plomo, azufre, níquel, hierro, cobalto, zinc, etc) L. de Guevara J y Moya P (1995). Citado por. Aragonés, *et al* 2001.

El arsénico se encuentra en las aguas naturales como especie, la cual se presenta por lo común en dos estados de oxidación, arsénico trivalente As(III) y arsénico pentavalente As(V), y con menos frecuencia como As(0), As(-I) y As(-II). As(V) aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4 , $HAsO_4^2$ y AsO_4^3). As(III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_4AsO_3^4$, $H_2AsO_3^4$, $HAsO_3^2$ y AsO_3^3). Aunque tanto As (V) como As (III) son móviles en el medio, es precisamente el As(III) el estado más lábil y biotóxico (Lillo, 2007).

La existencia de contenidos altos de arsénico de origen natural en las aguas está controlado por tres factores: la fuente primaria de arsénico (geósfera y atmósfera), los procesos de movilización/retención de arsénico en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida, y el transporte de arsénico como especie acuosa en el seno del agua (Lillo, 2007).

2.3 Daños a la salud

El arsénico está distribuido en la corteza terrestre y como componente de diversos minerales presentes en ella, puede contaminar las aguas superficiales y subterráneas. Las principales rutas de exposición son la ingesta y la inhalación. El arsénico se acumula en el organismo por exposición crónica y puede causar afecciones como alteraciones de la piel, efectos secundarios en el sistema nervioso, cáncer de próstata, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastrointestinal y hematopoyético, acumulación en los huesos, músculo y piel, y en menor grado en hígado y riñones (Avilés y Tirado, 2007).

El As también es conocido como un agente carcinógeno al que están expuestos numerosos grupos humanos en México y en el resto del mundo y cuya actividad genotóxica ha sido demostrada en grupos de individuos expuestos (Prieto-Méndez et al., 2009).

Varios estudios han mostrado exposición a arsénico (As), plomo (Pb) y cadmio (Cd) en niños que viven alrededor de un complejo minero-metalúrgico ubicado en San Luis Potosí, México. Se evaluó los efectos de esta mezcla (As, Pb y Cd) en el sistema nervioso central (SNC) y en el sistema nervioso periférico (SNP) tomando en consideración el nivel nutricional de los niños. Los resultados sugieren que el plomo bajo 10 mg/dL afecta el proceso de atención y el arsénico puede disminuir las capacidades verbales en estos niños (Calderón *et al.*, 2004).

Otros efectos son alteraciones hematológicas como anemia y leucemia. Lesiones en el sistema nervioso como parálisis en pies y manos; parálisis parcial; ceguera; irritación de las mucosas del aparato respiratorio y efectos cardiovasculares (Alvarado, 2009).

El As es considerado como sustancia carcinogénica por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA), así como por la agencia Internacional para la Investigación del Cancer (IARC), en el grupo 1 como lo cita (Carabias y Landa, 2005). Se establecen límites máximos permisibles (LMP) en la normatividad de cada país. En México, la

Secretaria de Salud establece 0.025 mg/L en agua para uso y consumo humano decretado en la NOM-127-SSA1-1994 modificada en el 2006. Por ejemplo para Argentina el LMP es de 0.05mg/L, India 0.01 mg/L, Bangladesh 0.05 mg/L, EE.UU 0.01 mg/L (Alvarado, 2009).

2.4 Métodos de remoción de As

Actualmente se están desarrollando nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados como el As en el agua. Las más convencionales son de tipo fisicoquímico, como oxidación, precipitación/coagulación, intercambio iónico, separación por membranas y adsorción.

Estos factores mencionados arriba son muy importantes, para poder ofertar el método de remoción de metales pesados, para pequeñas y medianas empresas las cuales cuentan con recursos económicos muy restringidos, para tener un sistema de protección ambiental adecuado, para que cumplan la normatividad vigente (Reyes *et al.*, 2006).

2.4.1 Oxidación

El arsénico se presenta en los estados de oxidación -3, 0, 3 y 5, produciendo una variedad de compuestos inorgánicos y orgánicos (Simonic, 2009).

2.4.2 Precipitación y Coagulación

Es un proceso de tratamiento por el cual las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas con la adición de sustancias insolubles en el agua, lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración.

El tipo y la dosis del coagulante y el pH influyen en la eficiencia del proceso. El rendimiento del sulfato de aluminio es ligeramente menor que el del sulfato férrico. A un pH de 7,6 o menor, ambos coagulantes tienen la misma eficiencia de remoción, sin embargo el sulfato férrico remueve mejor a un pH menor de 7,6. Se determinó que a dosis mayores de 20 mg/L de cloruro férrico ó 40 mg/L de sulfato

de aluminio se alcanza una remoción de As⁺⁵ de más del 90 %. A bajas dosis de coaquiantes la remoción de As⁺⁵ es menor.

2.4.3 Adsorción

Este método se refiere a la propiedad de algunos materiales de fijar en sus superficie moléculas extraídas de la fase liquida o gaseosa en contacto. La adsorción se lleva a cabo por tres mecanismos: 1) Fuerzas de Van der Waals, 2) Adsorción entre grupos de diferentes polaridad, 3) Acción biológica debido al crecimiento bacteriano. Los materiales más usados son el carbón activado, alúmina activada y los hidróxidos de hierro y aluminio (Alvarado, 2009).

2.4.4 Intercambio Iónico

Es un proceso físico y químico, en el cual los iones de una especie dada son desplazados de un material insoluble de intercambio por otros iones que se encuentran en solución

Remueve el arsénico en el rango de pH entre 8 y 9. No obstante, el selenio, fluoruro, nitrato y sólidos disueltos totales compiten con el arsénico y afectan la duración del proceso. Las consideraciones que se tiene en este proceso comprenden el pH, iones competitivos, tipo de resina, alcalinidad, concentración de arsénico en el afluente, disposición de la resina y los regenerantes usados, efectos secundarios de la calidad del agua y los parámetros de diseño de la operación.

2.4.5 Separación por membrana filtrantes

Es un proceso de separación liquida mediante membranas operadas bajo presión que permite el paso de solventes y sales monovalentes, iones metálicos y pequeñas moléculas orgánicas de peso molecular.

Los Procesos con Membranas han sido utilizados en los más variados sectores, desde la industria química, en la quiebra de azeótropos de mezclas de solventes

orgánicos, hasta la área médica, como en la hemodiálisis y en la dosificación controlada de remedios, en la biotecnología, industria alimenticia, farmacéutica y en el tratamiento de aguas industriales y municipales (Ribeiro *et al.*, 2007).

Se puede remover el As⁺⁵ y el As⁺³ disueltos en el agua. Con este método se alcanza hasta una remoción de 90% de arsénico disuelto.

En el cuadro 3 se muestran las ventajas y desventajas de los diferentes métodos fisicoquímicos de remoción de Arsénico en agua.

Cuadro 3. Ventajas y desventajas de métodos de remoción de As

Método	Ventaja	Desventaja
Precipitación	 Fácil operación Alto nivel de eliminación de metales Bajo costo de operación 	 La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento Se necesita agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente Generación de lodos con alto costo de tratamiento.
Intercambio iónico	 Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones Es posible la recuperación de los metales por electrolisis 	 La presencia de calcio, sodio y magnesio disminuye su rendimiento debido a q puede saturar a la resina La posible competencia entre metales pesados y otros cationes Las resinas no son muy tolerantes a los cambios de pH Los materiales orgánicos pueden envenenar a la resina Las solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión
Osmosis inversa	 Altos niveles de remoción Es un proceso fácilmente automatizado No hay cambio en la composición químicas de las aguas residuales La recuperación de los metales pesados es posible 	 Mediana tolerancia la pH Bajo tiempo de vida con soluciones corrosivas Requiere presiones muy altas para su funcionamiento Requiere de mantenimiento frecuente para evitar saturación de la membrana Alto costo por reemplazar la membrana Es necesario separa las partículas insolubles o en suspensión para evitar la saturación de la membrana
Adsorción	 Altamente efectivo a muy bajas concentraciones del metal Fácil de operar Permite la fijación de otros metales en presencia de otros cationes La recuperación de metales pesados es posible El adsorbente puede ser regenerado 	 El costo del adsorbente y su regeneración puede ser muy altos La capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado

Fuente (Reyes et al 2006)

2.5 Sistemas coloidales

Es importante hablar a los fenómenos fisicoquímicos que pasan en los sistemas coloidales, y que son parte fundamental para la remoción de contaminantes en el agua.

2.5.1 Sistemas dispersos

Un sistema disperso es un sistema microheterogéneo, donde existen dos o más fases. La fase dispersa se caracteriza por tener dimensiones muy pequeñas, y en base a estos tamaños de partículas se pueden clasificar en escasa intermedia y alta dispersión, en la escasa se tienen partículas de tamaños mayores a 10⁻⁴ cm, los de dispersión intermedia se encuentran en un rango aproximadamente de 10⁻⁵ a 10⁻⁴ cm y los de alta dispersión son los llamados sistemas coloidales, cuyas dimensiones están entre 10⁻⁷ y 10⁻⁵ cm (0.1 a 10μm) (Levine 2004)

2.5.2 Coloides

Algunos ejemplos de sistemas coloidales son la sangre, pinturas, pastas, cementos, vinos, leche, medicinas y aguas residuales. Son de interés particular los sistemas coloidales para la remoción de As, por los estados de agregación sólido/líquido (Alvarado, 2009).

Los sistemas coloidales pueden clasificarse de acuerdo al tipo de interacción que presente con el solvente. Si las partículas son fuertemente atraídas serán liofílicos, y si no son atraídas por el solvente, liofóbicos. Si el solvente es agua, se los llama hidrofílicos e hidrofóbicos.

Estos sistemas presentan características particulares, como por ejemplo, que las partículas en suspensión refractan y reflejan la luz (efecto Tyndall); se encuentran animadas por un constante movimiento de rotación y traslación, producto de la transferencia de cantidad de movimiento por parte de las moléculas del solvente (movimiento Browniano), y gozan de una gran estabilidad, a pesar del gran tamaño de las partículas disueltas.

2.5.3 Doble capa Eléctrica

El modelo de la doble capa eléctrica nos ayuda a visualizar el ambiente iónico en la superficie del coloide y cómo actúan las fuerzas de repulsión. Si visualizamos la formación de la doble capa eléctrica por etapas, primero un coloide cargado negativamente va a rodearse de iones positivos (contraiones) formando una capa rígida a la cual se la va a llamar capa compacta que Stern la propuso (Figura 1).

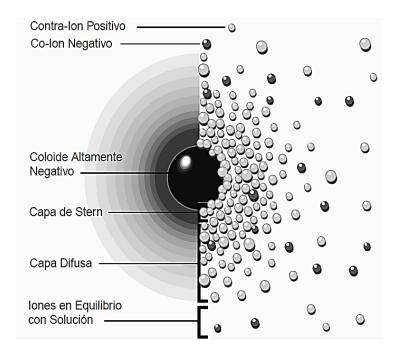


Figura 1. Modelo de la doble capa eléctrica

Fuente: Zeta-meter Inc. (2008)

Posteriormente otros iones negativos son todavía atraídos por el coloide cargado pero repelidos por la capa de Stern, también hay iones negativos (co-iones) que son atraídos por los contraiones, este equilibrio dinámico forma la capa difusa. En ésta la concentración de contraiones es mayor en las proximidades de la superficie del coloide mientras que los co-iones disminuyen en la misma zona (Figura 2).

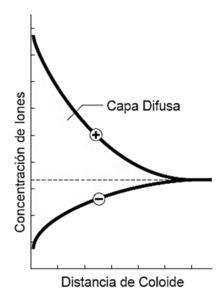


Figura 2. Variación de iones en la capa difusa

Fuente: Zeta-meter Inc. (2008)

La estabilidad de un coloide liofóbico es consecuencia de la doble capa eléctrica en la superficie de las partículas coloidales. Si dos partículas no presentan una doble capa eléctrica, pueden acercarse tanto que las fuerzas atractivas de Van der Waals pueden unirlas. Ahora, lo contrario a eso, supongamos que las partículas presentan doble capa eléctrica, como se muestra en la figura 3. El efecto es que las partículas se repelen entre sí a grandes distancias de separación, ya que a medida que dos partículas se acercan, la distancia entre cargas similares es menor que la existente entre partículas de carga diferente. Esta repulsión evita el acercamiento de las partículas y estabiliza el coloide (Castellan, 1998).

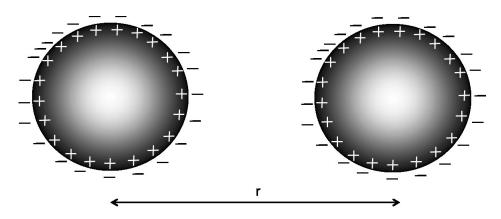


Figura 3. Doble capa eléctrica en dos partículas

2.5.4 Potencial Z

La doble capa eléctrica produce una diferencia de potencial eléctrica relativa a la solución. En la superficie del coloide existe un potencial eléctrico máximo y nulo fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides (figura 4).

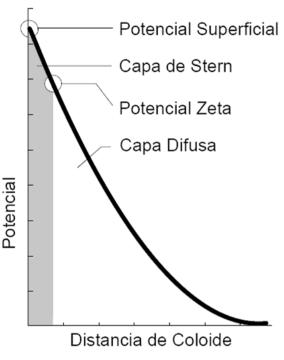


Figura 4. Potencial zeta Fuente: Zeta-meter Inc. (2008)

El potencial eléctrico entre la capa de Stern y la capa difusa se le llama potencial Z y su importancia radica en que es fácilmente medible mediante un Z-potenciómetro. Esta medida nos ayuda a controlar el comportamiento del coloide en cuanto a sus fuerzas de atracción y repulsión (Zeta-meter, 2008).

2.5.5 Teoría DLVO

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek). Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y

atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen.

La energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie. La atracción de Van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de Van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de Van der Waals con la distribución entre las partículas (Zeta meter Inc, 2008).

La teoría DVLO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de Van der Waals y la curva de repulsión electrostática, la curva combinada es llamada la energía neta de interacción. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción (Figura 5). Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema.

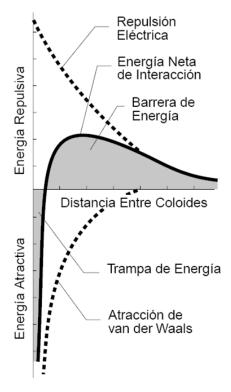


Figura 5. Fuerzas de atracción y repulsión

Fuente: Zeta-meter Inc. (2008)

2.6 AGENTES TENSOACTIVOS

Los agentes tensoactivos poseen una tensión superficial menor al agua. La energía superficial tiende a reducirse en forma espontánea. Son poco solubles en agua y tienden a adsorberse en la superficie sólida.

2.6.1 Saponinas

Las plantas han desarrollado diversas estrategias de defensa contra insectos o microorganismos patógenos, las plantas sintetizan enzimas que degradan la pared celular de microorganismos o tienen la capacidad de inactivar tóxicos de origen microbiano. Como parte de la protección química, otra estrategia utilizada por las plantas es la producción de metabolitos secundarios con actividad antimicrobiana, en contra de herbívoros, o con actividad antioxidante como lo cita (Croteau *et al.*, 2000) en artículo de (Sepúlveda *et al.*, 2003).Los metabolitos secundarios son compuestos de bajo peso molecular que tienen una gran importancia en los

procesos de adaptación de la planta como la simbiosis con otro microorganismos y en la atracción de insectos polinizadores.

Se conocen alrededor de 20,000 estructuras de metabolitos secundarios que por su composición química son clasificados en dos grupos principales: nitrogenados y no nitrogenados. Los que contiene nitrógeno incluyen a los alcaloides, aminoácidos y glucosinolatos. Los metabolitos secundarios no nitrogenados se dividen en terpenoides, poliacétilenos, policetidos y fenilpropanoides. La variabilidad estructural dentro un mismo grupo está dado por reacciones químicas. Los metabolitos secundarios son importantes en la respuesta de defensa de las plantas, restringiendo la invasión y/o matando directamente al microorganismo patógeno, o bien por su capacidad antioxidante contribuyen al mantenimiento del estado de óxido-reducción de la célula vegetal (Sepúlveda *et al.*, 2003).

Saponinas, glucósidos ampliamente distribuidos en el reino vegetal, son un grupo diverso de compuestos caracterizados porque su estructura contiene un aglicona esteroideos o triterpenoides y una o varias cadenas de azúcar.

Las saponinas tienen un amplio rango de actividades biológicas tales como su acción antimicótica, antiviral, anticancer, hipolesterolémica, hipoglicaémica, antitrombótica, diurética, antiinflamatoria y molusquicida.

Por hidrólisis de las saponinas se obtienen las sapogeninas esteroidales, de gran interés para la industria farmacéutica por ser precursores en la síntesis de hormonas y corticoides (Guerra, 2007)

Las saponinas son glucósidos que contienen uno o más azúcares triterpenos o aglicona esteroidales también llamado sapogenina (Figura 6).

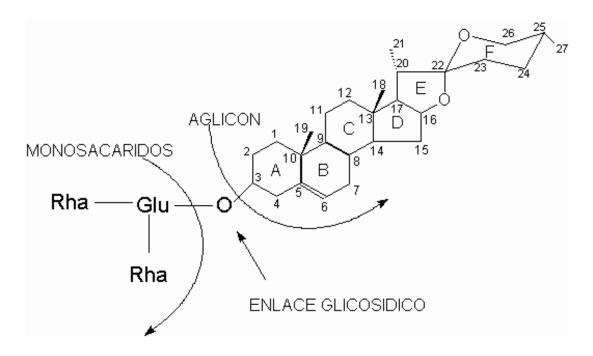


Figura 6 saponina esteroidal

Fuente: Guerra, 2007

Las saponinas esteroidales son compuestos que poseen una estructura compleja formada por un núcleo esteroidal hidrofóbico y una parte hidrofílica constituida por unidades de monosacáridos (Anónimo).

Se clasifican de acuerdo al número de cadenas de azúcares en su estructura como mono, di, o tridesmosidic. Saponinas Monodesmosidic tienen un azúcar simple en cadena, normalmente figura en el C-3. Saponinas Bidesmosidic tienen dos cadenas de azúcar, a menudo con una conectada a través de un éter de vinculación en la C-3 y una conectada a través de un enlace éster en C-28 (saponinas triterpénicos) o un enlace éter en la C-26 (furastanol saponinas). Los monosacáridos más comunes incluyen: D-glucosa (GLC), D-galactosa (Gal), ácido D-glucurónico (GlcA), D-ácido galacturónico (Gala), L-ramnosa (RHA), L-arabinosa (Ara), D-xilosa (Xyl), y D-fucosa (FUC). La naturaleza de la aglicona y los grupos funcionales de la aglicona, el número y la naturaleza de los azúcares pueden variar considerablemente en un grupo muy diverso de compuestos (Özlem Güçlü-Üstündag y Giuseppe Mazza, 2007).

2.6 TÉCNICA DE AGLOMERACIÓN ESFÉRICA

La aglomeración esférica es el proceso de crecimiento de la fase sólida en sistema heterogéneo mediante la unión de partículas. El proceso es aplicable para todo sistema formado por una fase sólida insoluble en medio liquido (Proal et al, 1997).

El mecanismo de esta técnica es cambiar la naturaleza hidrofílica de los coloides a hidrofóbica, esto mediante la adición de sustancias con propiedades tensoactivas.

Esta técnica consta de cuatro etapas, que son la precipitación de hidróxidos metálicos, después la etapa de hidrofobización mediante la sustancia tensoactivas, seguido de la humectación del sistema, y por último la etapa de aglomeración.

2.6.1 Precipitación

La precipitación del As se lleva a cabo, agregando NaOH, hasta un pH adecuado, donde estas sales se hidrolizan en forma de hidróxidos de metales, sobre los cuales se adsorbe y co-precipita La precipitación del As con sales de hierro es un método eficiente para la remoción de dicho metal (Soto *et al.*,2004). La adsorción /co-precipitacion ocurre en un rango de pH específico, para evitar que se formen hidroxicomplejos (Proal *et al.*, 1997).

2.6.2 Hidrofobización

La hidrofobización se realiza mediante la adición de una sustancia tensoactiva. La labor de la sustancia de superficie activa es acumularse o depositarse sobre las superficies sólidas de los hidróxidos metálicos por afinidad de partes hidrofílicas, dejando al medio exterior la parte hidrofóbica. El exceso de surfactante trae consigo la formación de micelas y por tanto imposibilita el cambio de afinidad hidrofílica del medio de los hidróxidos de los metales pesados hacia su nueva naturaleza hidrofóbica exterior. En la Figura 7 se muestra el modelo final de una partícula coloidal de hidróxido de metal perfectamente hidrofobizada. La alta velocidad y el tiempo prolongado de agitación son indispensables para que el proceso de aglomeración se lleve con éxito.

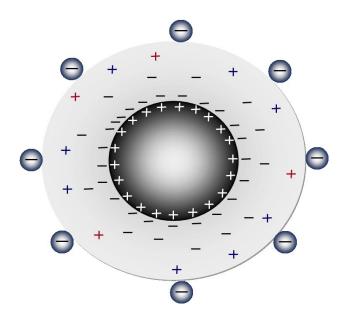


Figura 7. Modelo de partícula coloidal hidrofobizada

2.6.3 Humectación

De entre los factores que afectan a la estabilidad del sistema coloidal se considera la adición de humectantes, ya que estos reemplazan todo el aire que rodea a una partícula solida por un líquido. El medio unificador debe ser un líquido inmiscible con el agua, ya que el agente unificador tiene la función de colectar las partículas sólidas hidrofobizadas en el medio, depositándose en la superficie y formando ángulos de contacto menores a 90º proporcionando la humectación requerida para el sistema. Otra variable indispensable para una buena humectación, es la velocidad de agitación, con esto ayudará a generar choques entre partículas, para la formación de los aglomerados.

2.6.4 Aglomeración

En la etapa final de la TAE se requiere la adición un agente iniciador CaCl₂ (Cloruro de calcio) al sistema, el cual tiene la función de redistribuir las cargas en el sistema hidrofóbico coloidal, así como la formación de moléculas estables de la sal del surfactante con todos aquellos iones sobrantes en el proceso.

La fase de aglomeración costa de cuatro etapas:

- Nucleación: formación de nuevos y pequeños núcleos entre las partículas sólidas y el líquido colector.
- Crecimiento nulo: crecimiento de núcleos por la adhesión de dos o más embriones.
- Crecimiento rápido: mecanismos de crecimiento de mayor fuerza, por adhesión, formando aglomerados cuyo tamaño se incrementa con el tiempo.
- Equilibrio de formación de aglomerados: llega cuando el tamaño de partícula ya no crece más.

2.7 MÉTODOS ANALÍTICOS.

2.7.1 Espectrofotometría de Absorción atómica

Se basa en la descomposición de una muestra en átomos mediante una flama o plasma. La cantidad de cada elemento se determina por la radiación visible ultravioleta que se absorbe a los átomos en estado gaseoso (Choussy, 2004).

Se emplea en análisis de agua, suelo, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia, petroquímica, etc.

Si a un átomo se le aplica energía requerida, esta será absorbida e inducirá a que el electrón exterior sea movido a un orbital menos estable o "estado excitado". Como es inestable, el átomo inmediata y espontáneamente retornará a su configuración fundamental y emitirá energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación. La longitud de onda de la energía radiante absorbida está directamente relacionada a la transición electrónica que se ha producido.

La propiedad de un átomo de absorber luz de longitud de onda, es utilizada en la espectrofotometría de absorción atómica. La característica de interés en las

medidas por absorción atómica, es la cantidad de luz proporcional, a la longitud de onda resonante, que es absorbida, cuando la luz pasa a través de una nube atómica. Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, la cantidad que de ésta será absorbida se incrementará en una forma predecible. Se puede efectuar una determinación cuantitativa del analito presente, midiendo la cantidad de luz absorbida. El uso de fuentes especiales de luz y la selección cuidadosa de la longitud de onda, permite la determinación cuantitativa de elementos individuales en presencia de otros (Antuna, 2008).

La Espectrofotometría de Absorción Atómica emplea tres técnicas para generar la nube atómica del analito, estas son: Flama, Generación de Hidruros y Horno de Grafito. Se pueden hacer determinaciones exactas y precisas, esto ha hecho que la absorción atómica sea uno de los métodos más populares para la determinación de metales.

Dependiendo de las características del análisis y del grado de sensibilidad existen diferentes formas de operar un EAA. En el cuadro 4 se muestran los límites de detección para As mediante diferentes métodos de EAA.

Cuadro 4. Límites de detección para As con diferentes métodos de EAA

Método	As(μg/L)
Flama	200.000
Horno de grafito	0.200
Emisión de plasma acoplado por inducción	7.000
Plasma acoplado por inducción	0.003

Fuente: Harris, 2007

2.8 MÉTODOS ESTADÍSTICOS

2.8.1 Diseño factorial

Los diseños factoriales son los más eficientes para los experimentos en que intervienen el estudio de los efectos de dos o más factores. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Por ejemplo, si el factor A tiene a niveles y el factor B tiene b niveles, cada réplica contiene todas las combinaciones ab de los tratamientos. Cuando los factores están incluidos en un diseño factorial, es común decir que están cruzados (Montgomery, 2004).

Estos niveles pueden ser cuantitativos como sería el caso de dos valores de temperatura presión o tiempo. También pueden ser cualitativos como sería el caso de dos máquinas, dos operadores, los niveles "superior" e "inferior" de un factor, o quizás, la ausencia o presencia de un factor.

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia, se le llama efecto principal porque se refiere a los factores de interés primario en el experimento (Montgomery, 2004). En el cuadro 5 se muestra el arreglo de un diseño factorial de dos factores.

Cuadro 5. Arreglo de un diseño factorial de dos factores

			Factor A	
		1	2	 b
	1	$y_{111}, y_{112}, \dots y_{11n}$	$y_{121}, y_{122}, \dots y_{12n}$	$y_{1b1}, y_{1b2}, \dots y_{1bn}$
Factor B	2	$y_{211}, y_{212}, \dots y_{21n}$	$y_{221}, y_{222}, \dots y_{22n}$	$y_{2b1}, y_{2b2}, \dots y_{2bn}$
	а	$y_{a11}, y_{a12}, \dots y_{a1n}$	$y_{a21}, y_{a22}, \dots y_{a2n}$	$y_{ab1}, y_{ab2}, \dots y_{abn}$

Fuente: Montgomery 2004

Los diseños factoriales ofrecen varias ventajas:

- Son más eficientes que los experimentos de un factor a la vez.
- Un diseño factorial es necesario cuando puede haber interacciones presentes a fin de evitar llegar a conclusiones incorrectas.
- 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 modelo del efecto es:

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau \beta)_{ij} + e_{ijk}$$

Con:
$$i = 1, 2, 3, ..., a$$
; $j = 1, 2, 3, ..., b$; $k = 1, 2, 3, ..., n$

Donde μ es el efecto promedio global, τ_i es el efecto del nivel -ésimo del factor concentración inicial de As, β_j es el efecto del nivel -ésimo del factor dosis de sapogenina, $(\tau\beta)_{ij}$ es el efecto de la interacción entre τ_i y β_j , y e_{ijk} es un componente del error aleatorio.

El objetivo del diseño factorial es probar las hipótesis acerca de la igualdad de los efectos en los tratamientos en los renglones, por ejemplo:

$$H_0 = \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$$

$$H_1 = al \ menos \ una \ \tau_i \neq 0$$

De igual manera de los efectos de los tratamientos de las columnas, por ejemplo:

$$H_0 = \beta_1 = \beta_2 = \cdots = \beta_h = 0$$

$$H_1 = al \ menos \ una \ \beta_i \neq 0$$

También el interés en determinar si los tratamientos interactúan. Por lo tanto deberían probarse las siguientes hipótesis:

$$H_0 = (\tau \beta)_{ij} = 0$$
 para todas las i, j

$$H_1 = al \ menos \ una \ (\tau \beta)_{ij} \neq 0$$

Estas hipótesis se prueban utilizando un análisis de varianza de dos factores.

2.8.2 Análisis de Varianza (ANOVA)

El análisis de varianza se define como una técnica en la que la varianza total de un conjunto de datos se divide en dos o más componentes, y cada uno de ellos se asocia con una fuente específica de variación, de manera que durante el análisis es posible encontrar la magnitud con la que contribuye cada una de esas fuentes en la variación total (cuadro 6).

Cuadro 6. ANOVA para el diseño factorial de dos factores

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrado	
variación	cuadrados	libertad	medio	F ₀
Tratamientos A	SS _A	a-1	$MS_A = \frac{SS_A}{a - 1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
Tratamientos B	SS _B	<i>b</i> -1	$MS_A = \frac{SS_B}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
Interacción	SS _{AB}	(a-1)(b-1)	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(b-1)(a-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Error	SS_E	ab(n-1)	$MS_{AB} = \frac{SS_E}{ab(n-1)}$	
Total	SS_T	abn-1		

Fuente: Spiegel y Stephens, 2002

Cuando el ANOVA indica que las medias de los renglones o las columnas difieren, se recomienda hacer comparaciones entre las medias individuales de los renglones o las columnas para descubrir diferencias específicas.

2.8.3 Prueba de diferencia mínima significativa (LSD)

El estadístico F del ANOVA únicamente nos permite contrastar la hipótesis de que los promedios comparados son iguales. Al rechazar la hipótesis, sabemos que las medias de las poblacionales comparadas no son iguales, pero no sabemos dónde en concreto se encuentran las diferencias. Para saber que media difiere de que otra, debemos utilizar un tipo particular de contrastes denominados comparaciones múltiples *post hoc*. Estas comparaciones permiten controlar la tasa de error al efectuar varios contrastes utilizando las mismas medias, es decir permiten controlar la probabilidad de cometer errores de tipo I, al tomar varias decisiones (los errores tipo I se cometen cuando se decide rechazar una hipótesis nula que en realidad no deberían rechazarse).

Existen múltiples técnicas *post hoc* y una de ellas es la prueba de diferencia mínima significativa (LSD). Está basada en la distribución de t de student. Este método, inicialmente fue propuesto por Fischer. Cada comparación se lleva acabo utilizando el nivel de significancia (generalmente 0.05), por lo que la *tasas de error* para el conjunto de comparaciones puede llegar a $1-(1-\alpha)^k$, siendo α el nivel de significancia y k el número de comparaciones llevadas a cabo

2.8.4 Superficie de Respuesta

La Metodología de Superficies de Respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influida por varios factores de carácter cuantitativo. El propósito inicial de estas técnicas es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable respuesta y, a continuación, determinar el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos. El objetivo final es establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta (Fernández y Piñeiro, 2004)

Por lo general se emplea un polinomio ya sea de primer orden o de segundo orden de acuerdo a si es una superficie lineal o con curvatura.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i,j \ i < j}} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

III JUSTIFICACIÓN

El agua es de los recursos naturales con mayor importancia para la vida. Nuestro mundo por muchos años ha sido descuidado y maltratado por nosotros los seres humanos. La industrialización y el modernismo son algunos factores que ayudan a la contaminación de nuestro ambiente.

Un mayor suministro de agua significa una mayor carga de aguas residuales. La sobre explotación de mantos acuíferos, uso de plaguicidas, jales mineros ha provocado altas concentraciones de As en el agua. Lo que representa una problemática presente a nivel mundial. Es un riesgo potencial para la degradación del ambiente y daños a la salud humana.

Los métodos convencionales de remoción de As y metales pesados todavía presentan desventajas, ya que no tienen altas eficiencias de remoción.

Se ha demostrado que la TAE es eficiente ya que se han alcanzado magnitudes de remoción de As de hasta 99.99% en muestras de agua subterránea con concentraciones de 50 mg/L, utilizando agentes tensoactivos químicos, pero no ha sido estudiada con surfactantes naturales ni a concentraciones por debajo de esa magnitud.

Es por ello que el presente trabajo se enfoca en la remoción de As, pero utilizando agentes biosurfactantes. Además del aprovechamiento integral de los recursos naturales.

Justificación Página 31

IV HIPÓTESIS

La sapogenina es eficiente como biosurfactante para la remoción de Arsénico en modelos de agua con concentraciones de este metaloide igual o inferiores a 2mg/L, utilizando la técnica de aglomeración esférica.

Hipotesis Página 32

V OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Determinar la eficiencia de remoción de As presente en modelos de agua, utilizando para ello una sapogenina comercial como agente de superficie activa o biosurfactante, por la Técnica de Aglomeración Esférica

Objetivos específicos

- 1. Generar modelos de arsénico en agua a partir de soluciones estándar
- Aplicar la técnica de aglomeración esférica con el agente tensoactivo, sapogenina comercial, bajo distintas concentraciones iniciales de arsénico en solución acuosa.
- 3. Evaluar la remoción de As en los modelos de agua, utilizando una sapogenina comercial como agente tensoactivo, a través de las determinaciones de las concentraciones residuales de arsénico en solución por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
- Aplicar un diseño estadístico a los resultados obtenidos y obtención de los parámetros fisicoquímicos óptimos del proceso de remoción de arsénico en solución acuosa.

Objetivos Página 33

VI MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Desarrollo experimental

La parte experimental de este proyecto se llevó a cabo en el laboratorio central de instrumentación del CIIDIR-IPN (Centro interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral y Regional Unidad Durango).

6.1.1 Generación de soluciones modelo

Se prepararon soluciones modelos con una concentración inicial de As (III) de 2 mg/L, 1 mg/L y 0.5 mg/L (Figura 8).

Para cada unidad experimental se prepararon 250 ml de solución a partir de una solución estándar certificado de As₂O₃ marca *Hycel*^{*} de 1000mg/L.



Figura 8. Solución modelo de As III

6.1.2 Sustancia de superficie activa

Se utilizó un surfactante natural, sapogenina marca *Hycel de 25 g*. (Figura 9) como sugerencia de un estudio anterior (Alvarado 2009 y Cardiel 2009). Se prepararon soluciones a 8.43g/L solución.



Figura 9. Sapogenina

6.1.3 Desarrollo de la TAE

Para aplicación de la técnica de aglomeración esférica se llevaron experimentos a cabo a temperatura ambiente, y en agitación constante se muestra los valores de los parámetros utilizados en el presente trabajo (cuadro 7)

En la etapa de precipitación se agregó FeCl₃ (Cloruro férrico) como agente precipitante por sus excelentes resultados en coagulación y precipitación del As (Soto *et al.*, 2004).

La dosis del coagulante depende de la concentración inicial del Arsénico.

Cuadro 7. Parámetros fisicoquímicos de la TAE

Etapa	рН	Tiempo de agitación (min)	Reactivo	Dosis (g/g contaminante)
Precipitación	7.6	20	FeCl ₃	32 g
Hidrofobización	-	30	Sapogenina	1g 0.5g 0.3g
Humectación	-	15	n-Heptano	6.3 ml
Aglomeración	-	90	CaCl ₂	10 ml

Fuente: (Proal et al., 1997) (Alvarado 2009) (Cardiel, 2009) (Atuna, 2008)

La formación de hidróxidos metálicos, se llevó a cabo con la adición de NaOH al 1M (Figura 11) hasta alcanzar un pH de 7.6 (Alvarado, 2009) se tuvo cuidado para no exceder el valor de pH para evitar la formación de hidroxicomplejos (Proal *et al.*, 1997). La reacción es la siguiente:





Figura. 10. Adición de NaOH

Después de la precipitación se llevaron a cabo las siguientes etapas que involucran a la TAE: hidrofobización, humectación y crecimiento de aglomerados.

En la etapa de hidrofobización y formación o estabilización del sistema disperso se llevó a cabo mediante el uso de la sapogenina con diferentes dosis, que tiene como objetivo el de disminuir la tensión superficial, y regularmente hace espuma (figura 12). En esta etapa fue donde se innovó la TAE mediante el uso del biosurfactante.



Figura 11. Adicion de la sapogenina

Humectación del sistema coloidal agregándole n-heptano y con un tiempo de agitación de 15 minutos (figura 13). Se trata de intensificar las fuerzas de adhesión del líquido humectante, recordando que la humectación consiste en desplazar de la superficie del solido al aire que los rodea y sustituirlo por el líquido humectante.

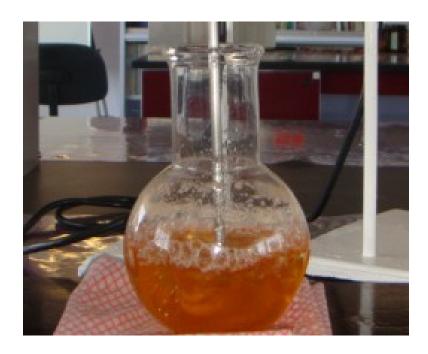


Figura 12. Adicion de n-Heptano

Última etapa la aglomeración o crecimiento de aglomerados, la cual tiene como objetivo cambiar la polaridad de la superficie del sólido. Cuando se adiciona este agente comienza a formar lo aglomerados. La sustancia que se utiliza como agente unificador es el cloruro de calcio (CaCl2). Al término de esta etapa se midieron el pH y la conductividad. Los aglomerados que se formaron se separaron con papel filtro de poro cerrado #42(figura 14 y 15).



Figura 13. Residuos de hidróxidos de metal.

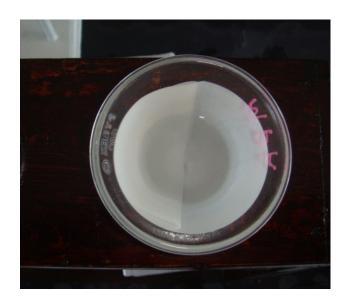


Figura 14. Muestra al final de la TAE

6.1.3 Estudio de tamaño de partícula

Para el análisis de tamaño de partícula se contó con el equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) marca JOEL modelo 5800 LV (figura 16). Con este equipo se conoció el tamaño de la partículas, para saber si realmente se formaron partículas coloidales de Fe(OH)₃. La caracterización del tamaño del coloide se realizó en la Escuela de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional.



Figura 15. Equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la etapa de precipitación se tomó la muestra de solución con una pipeta y se depositó en porta muestras de acero inoxidable 96°C (figura 17).

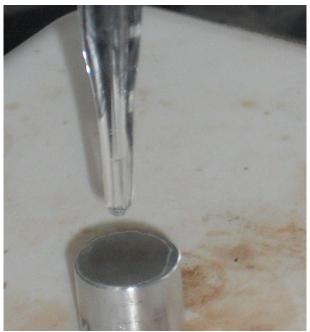


Figura 16. Depósito de las muestras

Luego se procedió a recubrirlos con una película de oro de 15 nm de grosor, para crear una cubierta homogénea y conductora. Está cubierta se hizo en una cámara de ionización de oro marca Denton Vacuum Desk II, bajo condiciones de vacío parcial a 100 mtorr, durante 15 segundos (figura 18).



Figura 17. Preparación de las muestras con baño de oro

Las muestras recubiertas de oro se colocan sobre un soporte de platino (figura 19) y se colocan dentro de una columna de vacío, donde se encuentra el microscopio. Se hace pasar un haz de electrones hacia la muestra a diferentes ángulos, la superficie de la muestra emite señales que después son transformadas a imagen. Dando como resultado las micrografías.



Figura 18. Soporte de platino

6.2 Diseño estadístico de experimentos

6.2.1 Diseño factorial

Se utilizó un diseño factorial para estudiar la remoción de As, los efectos de la sapogenina y la concentración inicial de As, así como también optimizar el mejor tratamiento con respecto al mayor porcentaje de remoción. El diseño factorial de 3² con repetición (cuadro 8).

Cuadro 8. Diseño experimental para la remoción de As

|--|

A ₁	A ₁ B ₁	A ₁ B ₂	A_1B_3
A_2	A_2B_1	A_2B_2	A_2B_3
A ₃	A_3B_1	A_3B_2	A_3B_3

Con el ANOVA se probó la hipótesis:

La sapogenina es eficiente como biosurfactante, utilizando la técnica de aglomeración esférica para la remoción de Arsénico en modelos de agua con concentraciones igual o inferiores a 2mg/L.

6.3 Equipo de análisis instrumental

6.3.1 Medición de la concentración residual

Los análisis para determinar la concentración residual de As se realizaron utilizando el equipo de Espectrofometría de Absorción Atómica ANALYST 700 PERKIN ELMER (figura 20). La digestión de las muestras se realizó conforme la NMX-AA-051-SCFI-2001, para la determinación de metales pesados por absorción atómica.



Figura 19. Equipo de EAA

El gradiente de temperatura de la técnica de horno de grafito transcurre en 4 etapas: evaporación, pretratamiento, ignición, atomización y limpieza (Figura 21), para lo cual se inicia inyectando un volumen de 20 µL de muestra.

3000 Limpieza 2500 Atomizacion 2000 Ignicion С 1500 Pretratamiento 1000 500 Evaporacion 0 15 5 5 20 20

Etapas de la tecnica de horno de grafito

Figura 20. Etapas vs tiempo

Minutos

La longitud de onda de la técnica de horno de grafito para el elemento Arsénico es de 193.7 nm y un límite de detección de 0.002 mg/L

6.3.2 Medición de pH y conductividad

En la TAE es obligatorio tener el control del pH, este se realizó con el potenciómetro marca HANNA modelo HI8424 (Figura 21), calibrado a 7.0 y 10.0. Se controló el pH con la adición de NaOH 1.0 M. La conductividad se midió al inicio y final de la técnica, con el mismo equipo (figura 22)



Figura 21. Equipo de medición de pH y conductividad



Figura 22. Medicion de pH y conductividad

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Determinación del tamaño de partícula

La base fundamental de esta técnica es la fisicoquímica de los sistemas dispersos coloidales, y para comprobar que tenemos un sistema coloidal, es necesario, mediante un análisis de micrografías, confirmar la formación de coloides durante la etapa de precipitación, se encontraron partículas dentro del intervalo de clasificación de coloides 10 a 20 µm, (figura 23).

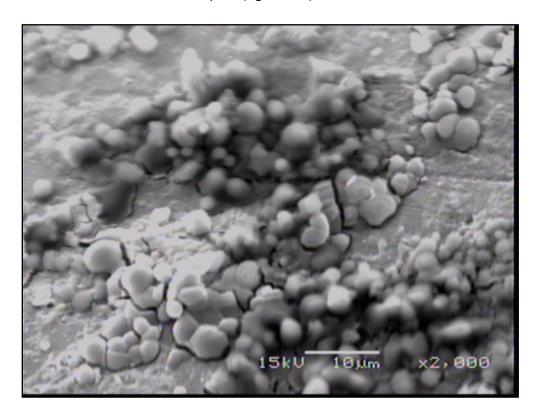


Figura 23. Micrografia

La suspensión coloidal se formó en un rango de pH de 7.6 para FeCl₃.Bajo este pH la partículas coloidales tienen un alta afinidad por absorber As en forma de iones positivos o partículas sin cargas. Se puede decir que todas las formas de As presentes en la solución están absorbidas en la monocapa o forman parte de la capa difusa.

La doble capa eléctrica que envuelve a nuestros coloides los imposibilita a colisionar y comenzar a aglomerarse. Los precipitados formados ya están en posibilidad de sedimentar y separase de la fase liquida, sin embargo tienden a solubilizarse nuevamente en la solución ya que no son partículas hidrofobizadas.

7.2. Desarrollo experimental en soluciones modelo de agua

El desarrollo tuvo como objetivo crear los modelos de agua de As, partir de soluciones estándar, familiarizarse con la TAE con el agente tensoactivo sapogenina grado reactivo.

7.2.1 Experimentos preliminares

En esta parte se estudió la remoción de As, y se utilizó el agente tensoactivo sapogenina. Se estableció las variables, concentraciones iniciales de As y dosis de sapogenina para después llevar a cabo el diseño estadístico y posteriormente la optimización de la remoción de arsénico. En el cuadro 8 se muestran los experimentos preliminares.

Cuadro 9. Experimentos preliminares

Concentración de As (mg/L)	Dosis de sapogenina (g/contaminante)	Residuo (mg/L)	% de remoción
	2	0.00183	99.90
	2	0.00277	99.86
	1.5	0.0048	99.68
	1.5	0.0037	99.75
2	1	0.00325	99.83
	1	0.0065	99.81
	0.5	0.00241	99.87
	0.5	0.00265	99.86
	0.3	0.00120	99.939
	0.3	0.00130	99.93

Con los experimentos preliminares, se lograron buenas remociones pero se observó que al final de la técnica de aglomeración esférica las muestras contenían espuma. Es decir que tenían contenían exceso de sapogenina, y desprendían un olor desagradable. Por esta razón y en base a los resultados, se estudió la remoción total de As con sapogenina a diferentes dosis.

7.2.2 Aplicación de los parámetros con sapogeninas

En la primera etapa de la técnica, el mecanismo que rige la remoción es la precipitación y la adsorción del arsénico, el cual ocurre una vez que se hidroliza el cloruro férrico a hidróxido férrico. Muy importante la adición de las diferentes dosis de la sapogenina para hidrofobizar los precipitados de FeCl₃.

En la tercera etapa de la técnica se llevó acabo la humectación con la adición de n-heptano; el cual intensificara las fuerzas de adhesión del líquido humectante, el cual consiste en desplazar de la superficie del sólido al aire que lo rodea y sustituirlo por el líquido humectante.

En la cuarta etapa se inicia el proceso de aglomeración, como iniciador se utilizó CaCl₂, el cual tiene como objetivo cambiar la polaridad de la superficie del sólido, así como la formación de moléculas estables de sapogenina con aquellos iones sobrantes en el proceso de hidrofobización. En el cuadro 9 se muestran los resultados de los experimentos que se realizaron, así como también los porcentajes de remoción que se obtuvieron. Se observó en todos los experimentos que todos los resultados de concentración residual se encuentran por debajo de lo establecido por la norma NOM-127-SSA.

Cuadro 10. Resultados de los experimentos

Concentración. As (mg/L)	Dosis sapogenina (g/contaminante)	residuo (mg/L)	% remoción
0.5	1	0.00295	99.41
0.5	1	0.00186	99.628
0.5	0.5	0.00217	99.565
0.5	0.5	0.00218	99.564
0.5	0.3	0.00206	99.587
0.5	0.3	0.00331	99.338
1	1	0.00434	99.565
1	1	0.00345	99.654
1	0.5	0.00250	99.750
1	0.5	0.00208	99.792
1	0.3	0.00203	99.797
1	0.3	0.00151	99.849
2	1	0.00325	99.837
2	1	0.00365	99.817
2	0.5	0.00241	99.879
2	0.5	0.00265	99.867
2	0.3	0.00120	99.939
2	0.3	0.00138	99.9307
NOM-127-SSA		0.025	

7.3 Aplicación de métodos estadísticos para la optimización de remoción de As

El diseño estadístico consistió en un diseño factorial de 3² con una repetición. Se obtuvieron remociones de As entre 99.52 y 99.93 % observándose que el experimento 7 tuvo el mayor porcentaje de remoción de As, por debajo del LMP (cuadro 10).

Cuadro 11. Experiementos % de remoción

	ID	Concentración inicial (mg/L)	Dosis sapogenina (g/contaminante)	Concentración final (mg/L)	Remoción %
	1		0.3	0.00268 ±0.00088	99.46
40	2	0.5	0.5	0.00217 ±0.00007	99.56
SO.	3		1	0.0024 ±0.0007	99.56
Z	4		0.3	0.00177 ±0.00036	99.82
E	5	1	0.5	0.0024 ±0.00029	99.77
TRATAMIENTOS	6		1	0.0039 ±0.000629	99.61
Ϋ́	7		0.3	0.0012 ±0.00025	99.93
_	8	2	0.5	0.00253 ±0.00017	99.87
	9		1	0.00345 ±0.00028	99.82

7.3.1 Análisis de varianza

En el cuadro 11 se muestran los resultados del análisis de varianza entre la concentración inicial de As, dosis de sapogenina y la interacción de concentración. As*sapogenina.

Cuadro 12. Análisis de varianza para el residuo final

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F	р
Intercept	112.5350	1	112.5350	479.0831	0.000000
conc As	0.2105	2	0.1053	0.4481	0.652331
dosis sapo	5.5977	2	2.7988	11.9152	0.002957
conc As*dosis sapo	4.2802	4	1.0701	4.5555	0.027565
Error	2.1141	9	0.2349		

Con el ANOVA permite establecer que los factores de dosis de sapogenina y la interacción de la concentración de As versus sapogenina, tienen diferencia significativa con un intervalo de confianza de 95% (p<0.05) es decir influyen de forma considerable en la remoción del As total, mientras que el factor de la concentración inicial de Arsénico no es significativo, de acuerdo al análisis de varianzas. Esto indica que se puede explorar la remoción de Arsénico a niveles de concentraciones más altas o más bajas de las que se estudiaron en este trabajo.

7.3.2 Validación del Modelo

Al graficar (figura 23) los valores de los residuales en función de los valores predichos, se observa una aleatoriedad de los puntos, evidenciando la independencia del sistema. La figura 24 muestra el histograma de la variable dependiente, residuo y se observa una tendencia de curva normal, los datos satisfacen los supuestos de normalidad

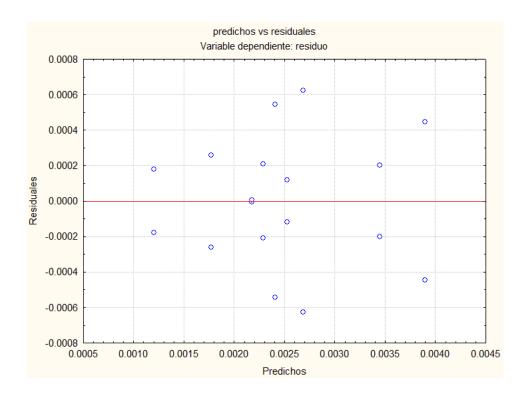


Figura 24. Grafica de residuales contra efectos predichos

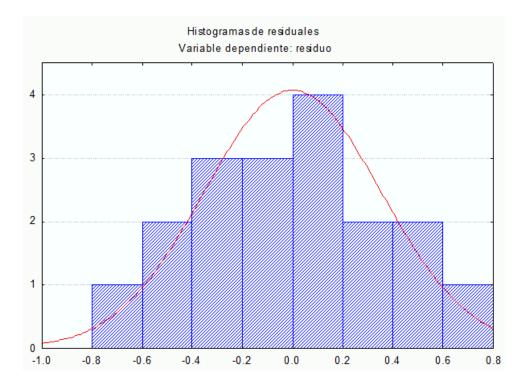


Figura 25. Histograma de la variable residuo

7.3.3 Prueba de diferencias de medias

Los resultados obtenidos del análisis de varianza demuestran que las diferencias significativas solo se presentan en la dosis de sapogenina y en la interacción, es por ello que se procedió a realizar las pruebas de diferencias de medias.

Con esta prueba se logró obtener en cuál de las dosis de sapogenina, son parecidos y cuales son diferentes. En el cuadro 12, se observa que las dosis de 0.3 y .05 no muestran diferencias de medias significativas en relación al residuo final de As, decir que su comportamiento es similar de acuerdo a la prueba de LSD, pero en la dosis más alta, se observa un mayor residuo con respecto a las dosis de 0.3 y 0.5.

Esto es porque al aumentar la dosis de sapogenina, se empiezan a formar micelas, es decir el sistema coloidal se sobresatura de surfactante, y llega un punto donde ya no puede aglomerar, y por consiguiente no se absorbe más el As.

 dosis sapogenina
 residuo
 a
 b

 0.3
 1.917000

 0.5
 2.332500

 1
 3.251667

Cuadro 13. Prueba LSD para el factor dosis de sapogenina

En el cuadro 13 se observa los resultados obtenidos de la prueba de diferencia de medias, del factor de la interacción, donde en el experimento 7 se observa claramente que es donde se obtuvo menor residuo de As, y además fue en el que se usó la dosis más baja de sapogenina.

Se logró, reducir la dosis de surfactante en relación con los químicamente sintetizado Lauril Sulfato de Sodio, utilizado en los trabajos de Alvarado 2009 y Paula 2009. También se observa con la prueba que los experimentos 4,2 y 5 son muy similares en relación a la media del residuo final, y los experimentos 3, 8,1, no hay diferencia la media del residuo en la remoción de As. El 9 y 6 son los que se

obtuvieron mayor residuo, destacando que el experimento 6, donde se usó las dosis más alta, de concentración inicial de Arsénico, y de sapogenina.

De acuerdo al ANOVA y la prueba de LSD, el factor más importante para la remoción de As, en este caso, es la dosis de sapogenina y la interacción.

Cuadro 14. Prueba LSD para la interacción As*sapogenina

Experimentos	As (mg/L)	dosis sapogenina (g/g contam)	residuo (mg/L)	1	2	3	4
7	2	0.3	1.293500		****		
4	1	0.3	1.770000	****	****		
2	0.5	0.5	2.177500	****	****		
5	1	0.5	2.290000	****	****		
3	0.5	1	2.405000	****		****	
8	2	0.5	2.530000	****		****	
1	0.5	0.3	2.687500	****		****	
6	2	1	3.450000			****	****
6	1	1	3.900000				****

7.3.4 Modelo de superficie de respuesta

El gráfico de superficie de respuesta nos muestra el área donde tenemos una remoción óptima (Figura 24). Los niveles óptimos se encuentran en valores iguales o menores a 0.0015; podemos ver que estos valores corresponden a los mayores niveles de concentración inicial de As y a los menores niveles de dosis de sapogenina. Para concentraciones más altas de As y dosis de sapogenina existe menos remoción del metal, por consiguiente mayor residuo total de As. Esto se debe a que el exceso de surfactante, podría traer consigo la formación de micelas y por tanto, imposibilita el cambio de afinidad hidrofílica a hidrofóbica, y ya

no se produciría la aglomeración de los hidróxidos metálicos existentes en el sistema.

El efecto de la interacción entre la concentración inicial de As y la dosis de sapogenina, la cual es significativa. nos muestra que para obtener una excelente remoción de As, los parámetros óptimos van a depender de la concentración inicial del contaminante, pero principalmente de la dosis de sapogenina, para evitar que haya una sobresaturación de surfactante y lograr aglomerar todo el contaminante. Todos los experimentos llegaron a concentraciones por debajo de los LMP.

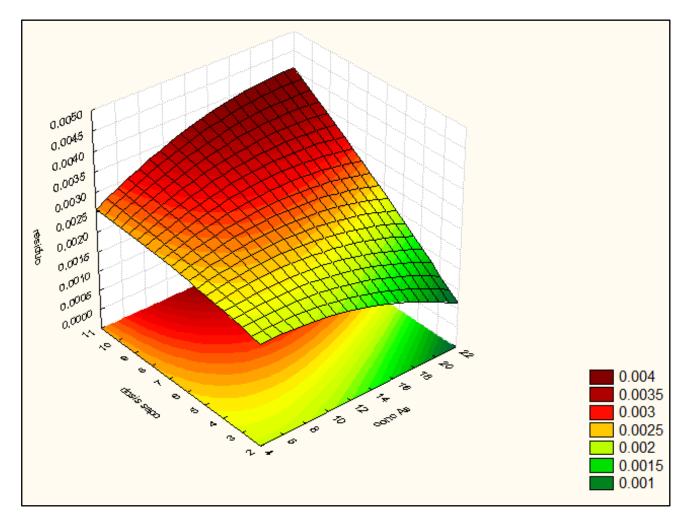


Figura 26. Modelo de superficie de respuesta para el residuo final

El modelo matemático que se ajusta a esta superficie de respuesta es el siguiente:

$$residuo = \beta_0 + \beta_1 concAs + \beta_2 doSap - \beta_3 concAs^2 + \beta_4 (concAs)(doSap) - \beta_5 doSap^2$$

Cuadro 15. Coeficientes del modelo de superficie de respuesta

Coeficiente	Valor
β_0	0.0019
β_1	9.668E-6
eta_2	5.834E-5
eta_3	-4.788E-6
eta_4	1.802E-5
β ₅	-5.666E-6

El modelo ajustado explica un 79% de la variabilidad del residuo

En la Figura 15 se muestra la línea donde existe el mínimo residuo de As de acuerdo al modelo. Se observan las interacciones que resulta la máxima remoción de As con respecto la concentración inicial de arsénico y la dosis del biosurfactante. La combinación que resulta óptima incluye mayor concentración de arsénico y menos dosis de biosurfactante, esto implicaría menos uso de tensoactivos y un menor costo de operación (cuadro 16).

Cuadro 16. Optimizacion de la remoción de As

Factor	Bajo	Alto	Optimo
Concentración As (mg/L)	0.5	2	2.3
Dosis sapogenina (g/contaminante)	0.3	1	0.1

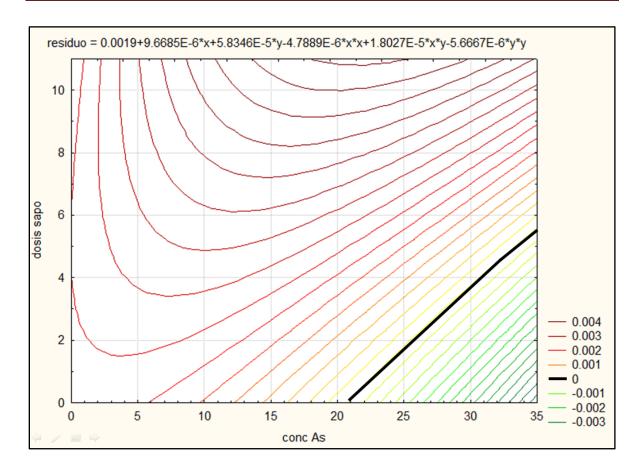


Figura 27. Línea de máxima remoción de As

Se demostró que la sapogenina es más eficiente en la etapa de hidrofobización utilizada como agente tensoactivo en la técnica de aglomeración esférica en la eliminación de As a concentraciones tan bajas que van desde 0.5 a 2mg/L. En comparación con otros estudios donde se empleó como sustancia de superficie activa oleato de sodio (Cardiel, 2009) y lauril sulfato de sodio (Alvarado, 2009) también se redujo la conductividad eléctrica en comparación con los trabajos antes mencionados.

En la figura 28 se muestran los residuos generados por la TAE. La forma y tamaño de estos aglomerados hacen factible una mejor disposición en confinamiento. La figura 29 se observa el agua totalmente trasparente después de la filtración. En otros estudios se encontraron tamaños de aglomerados de hasta 0.01 y 0.1 cm de diámetro (Alvarado, 2009 Cardiel, 2009). En tratamiento de aguas residuales que

contenían 20 metales pesados se formaron aglomerados de hasta 0.5 cm (Proal et al., 1997).



Figura 28. Aglomerado final de la TAE

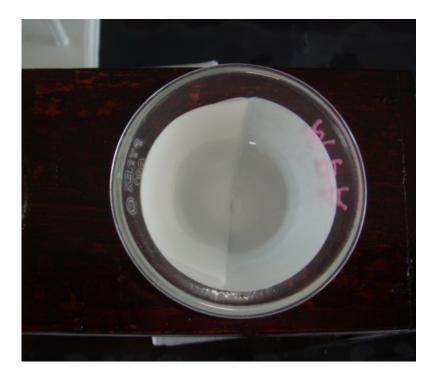


Figura 29. Agua después de la eliminación de los aglomerados

VIII CONCLUSIONES

Se alcanzaron magnitudes de remoción de As de 99.52 a 99.93% en soluciones modelo, utilizando una sapogenina comercial como agente tensoactivo.

Se alcanzaron, mediante la técnica de aglomeración esférica, magnitudes de remoción de As de 99.93%, en soluciones acuosas con la dosis más baja sapogenina como agente tensoactivo.

Se alcanzaron concentraciones de As por debajo de los límites máximos permisibles para agua de uso y consumo humano que establece la NOM-127-SSA-1994.

La técnica de aglomeración esférica es viable para utilizarse en la remoción de As, en soluciones acuosa a concentraciones que van desde 2mg/L a 0.5 mg/L toda vez que no se había probado para estas concentraciones, representando este estudio, una primera aproximación del tratamiento de arsénico en agua a tan bajas concentraciones de solución acuosa.

En este estudio, la dosis de sustancia de superficie activa (sapogenina) utilizada para la etapa de hidrofobización, se logró reducir en un 85%, respecto de las máximas eficiencias alcanzadas en trabajos anteriores con otros agentes tensoactivos (Alvarado, 2009), sin afectar la eficiencia de la remoción Arsénico, con respecto a los trabajos realizados donde se ha utilizado la TAE.

Conclusiones Página 58

IX RECOMENDACIONES

El agua tratada, necesita un acondicionamiento posterior para eliminar la concentración residual que pudiera quedar de n-heptano y/o sapogenina. Se recomienda caracterizar estos compuestos después de un proceso de depuración, que probablemente consistiría en una filtración por columna de carbón activado

Es necesario un estudio de factibilidad económica, ya que de entre las principales desventajas que presentan las técnicas utilizadas hasta el momento, se encuentran los altos costos de operación.

Se recomienda un estudio a nivel planta piloto para la problemática de comunidades expuestas a arsénico y a metales pesados presentes en agua.

Recomendaciones Página 59

X BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado Alicia. 2009. "Remoción de arsénico y cromo en agua subterránea, por la técnica de aglomeración esférica." Tesis de maestría en ciencias en gestión ambiental CIIDIR-IPN-DGO
- Amaury Franco.2009. "Agua, ciudad y derecho". Alegatos núm. 72 pp. 229-246.
- Antuna Dora, 2008.Remocion de metales pesados, Cadmio y Niquel, en modelos de soluciones acuosas por la técnica de aglomeración esférica. Tesis de Maestría en Gestión Ambiental. CIIDIR-IPN Unidad Durango.
- Aragonés N., M. Palacios., A. Avello de Miguel, P. Gómez, Rodríguez, M. Martínez, M. J. Rodríguez. 2001. "Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la comunidad de Madrid". Salud Pública 75:5 pp. 421-432.
- Avilés M., Ma. De L. Tirado. 2007 "Remoción de arsénico de agua mediante coagulación-floculación a nivel domiciliario". Organización panamericana de la Salud. pp. 1-10
- Calderón J., L. Carrizales., F. Díaz-Barriga. 2004. Efectos de la salud de niños expuestos a arsénico, Plomo, cadmio en la ciudad de San Luis Potosí, México. Ciencia & Trabajo 6:14 pp. 214.
- Carabias Julia y Landa R. 2005. "Agua, medio ambiente y sociedad: hacia la gestión integral de los recursos hídricos en México. Universidad autónoma de México, 1ª ed. pp. 15-19, 30-31

- Cardiel Paula. 2009. "Estudio de la remoción de arsénico en modelos de agua, por la técnica de aglomeración esférica." Tesis de maestría en ciencias en gestión ambiental CIIDIR-IPN-DGO.
- Castellan Gilbert W. (1998). Fisicoquímica. Editorial Pearson, 2ª ed. México pp. 462-465
- Choussy Cáceres, D. 2004. Estudio de una tecnología para el reciclaje de los componentes de baterías de Ni- Cd. Tesis Licenciatura. Ingeniería Química con área en Ingeniería Ambiental. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla. Mayo pp. 83
- Croteau. R., Kutchan, T. M., Lewis, N. G. 2000. Natural products. Secondary metabolites. pp. 1250-1318.
- CONAGUA 2009. Fecha de consulta: 23/11/2009 http://www.conagua.gob.mx/OCB07/NotaP/agua.pdf
- CONAGUA 2009.Fecha de consulta:29/11/2009 http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/Cap8%5B1%5D.pdf
- ❖ FAO 1981.Contaminacion de las aguas subterráneas. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación. 1ª ed. pp 1-3
- Fernández Anderson, L. E. 2005. Fitoquímica del Agave salmiana. Tesis Licenciatura. Quimicofarmacobiología. Departamento de Química y Biología, Escuela de Ciencias, Universidad de las Américas Puebla. Mayo.
- Fernández D., Piñeiro M. 2004. Superficie de respuestas. Métodos y diseños. Fecha de consulta: 25 de Enero 2011. http://bellman.ciencias.uniovi.es/d_experimentos/d_experimentos_archivos/sr.pdf

- Gabriela S., H. Porta., M. Rocha.2003 "La participación de los metabolitos secundarios en la defesa de las plantas" Revista mexicana de fitopatología 21:03 pp. 355-363
- Guerra J. 2007. Las saponinas y sapogeninas esteriodales.
 Fecha de consulta :29/05/2011
 http://www.monografias.com/trabajos55/saponinas-sapogeninas/saponinas-sapogeninas.shtml
- ❖ Harris, D. 2007. Análisis químico cuantitativo. Editorial Reverté. 6ª ed.
- Levine Ira N. (2004). Fisicoquímica. Editorial Mc Graw Hill, 5ª ed. Madrid, España pp. 489-493
- Lillo Javier. 2007. "Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Grupos de estudio de minería y medio ambiente.
- NOM-127-SSA1-1994 modificada en el 2006. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano: Límites máximos permisibles y tratamientos a la que debe someterse el agua para su potabilización
- Montgomery, D. 2004. Diseño y análisis de experimentos. Editorial Limusa Wiley, 2ª ed. E.U. pp. 60-95, 170-192
- ❖ Özlem Güçlü-Üstündag y Giuseppe Mazza. 2007 "Saponins: Properties, Applications and Processing" Food Science and Nutrition, 47: pp. 231–258

- Proal Jose, Martinez L. y Mueller M.1997. "Estudio sobre tratamiento de aguas residuales industriales altamente concentradas en metales pesados bajo aglomeración esférica. Journal of the mexican chemical society. 41:2 pp. 50-51
- Prieto M., C. Gonzales, A. Román, F. Prieto. 2009. Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua". Tropical and Subtropical Agroecosystems. 10: pp. 29 44.
- Reyes E., F. Córdova, M. Suarez 2006. Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías. 9:31 pp 59-64
- Ribeiro R., R. Bergamasco., M. Giménez., C. Müller. 2007. Preparación de membranas para producción de agua potable. Información tecnológica. 18:1 pp. 16
- Sepúlveda G., Porta H., Rocha M. 2003. La participación de los metabolitos secundarios en la defensa de las plantas. Revista Mexicana de Fitopatología. 21:03 pp. 355-357.
- Spiegel R. Murray, Stephens J. Larry 2002. Estadística serie Schaum. Editorial Mc Graw Hill 3^a ed. pp 365-375
- ❖ Simonic M. 2009. "Removal of inorganic As⁵⁺ from a small drinking water system". Journal of the Serbian Chemical Society. 74:1 pp. 85
- Soto E., T. Lozano, J. M. Barbarín, M. Alcala.2004.Remocion de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. Ingenierías. 7:23 pp. 46-51
- Statistica 7.0 2004 Stat soft, Inc.
- Zeta-meter 2008 Inc.