



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE BIOTECNOLOGÍA

**OBTENCIÓN DE UN SURFACTANTE A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL DE
Agave durangensis Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR LA
TÉCNICA DE AGLOMERACIÓN ESFÉRICA**

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

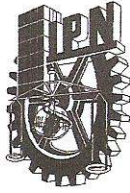
Presenta

Laura Silvia Gonzalez Valdez

Directores de Tesis

**Dr. Fabian Robles Martínez
Dr. José Bernardo Proal Nájera**

México, D. F. Julio de 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 25 de julio del año 2011, la que suscribe Laura Silvia Gonzalez Valdez, alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Bioprocesos, con número de registro B072061, adscrita a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Fabián Robles Martínez y del Dr. José Bernardo Proal Nájera y cede los derechos del trabajo intitulado "Obtención de un surfactante a partir de biomasa residual de *Agave durangensis* y su aplicación en la remoción de arsénico por Aglomeración Esférica", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben de reproducir el contenido textual, las gráficas o los datos del trabajo sin el permiso expreso del autor o del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: lsgv2001@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Laura Silvia Gonzalez Valdez

Nombre y Firma



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 13:00 horas del día 28 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 U.P.I.BI. para examinar la tesis titulada:

Obtención de un surfactante a partir de biomasa residual de *Agave durangensis* y su aplicación en la remoción de arsénico por Aglomeración Esférica

Presentada por la alumna:

Gonzalez
Apellido paterno

Valdez
Apellido materno

Laura Silvia
Nombre(s)

Con registro:

B	0	7	2	0	6	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctor en Ciencias en Bioprocesos

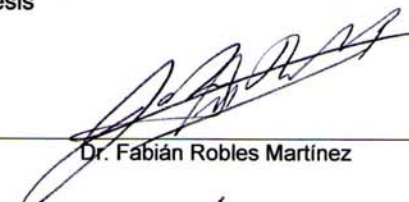
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis



Dr. José Bernardo Proal Nájera



Dr. Fabián Robles Martínez



Dr. Gustavo Valencia del Toro

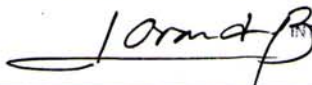


Dra. Norma Almaraz Abarca



Dr. Jorge Yáñez Fernández



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Juan Aranda Barradas

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL
INTERDISCIPLINARIA DE BIOTECNOLOGÍA
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio Central de Instrumentación en la Academia de Fisicoquímica del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional del Instituto Politécnico Nacional Unidad Durango (CIIDIR-IPN Unidad Durango) y en el Laboratorio de Tecnología Ambiental del Departamento de Bioprocesos de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del Instituto Politécnico Nacional (UPIBI-IPN), bajo la dirección del Dr. Fabián Robles Martínez y del Dr. José Bernardo Proal Nájera.

Los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido se realizaron en el Laboratorio de Microscopía de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional (ENCB-IPN) con la asesoría de la M. en C. Esther Sánchez Spíndola y los estudios de Z-Potenciometría en el Laboratorio de Biotecnología del Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Durango, con la asesoría del Dr. Armando de la Peña.

Se agradece el apoyo de la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional a través del financiamiento de los proyectos de investigación con claves: SIP 20071104, SIP 20080925, SIP 20080706, SIP 20090604, SIP 20090069, SIP 20100563 y SIP 20100789.

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	XV
RESUMEN	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Situación del Recurso Hídrico	5
2.1.1. Situación mundial	5
2.1.2. Disponibilidad de agua a nivel nacional	7
2.1.3. Legislación del recurso hídrico	9
2.1.4. Calidad del agua	9
2.1.5. Contaminación del agua	10
2.2. Arsénico	12
2.2.1. Estados de oxidación	12
2.2.2. Origen y ocurrencia del arsénico	13
2.2.3. Toxicología del arsénico	15
2.2.4. Normatividad	17
2.3. Tecnologías de Remoción	18
2.3.1. Oxidación	18
2.3.2. Coagulación	18
2.3.3. Adsorción	19

2.3.4. Intercambio iónico	19
2.3.5. Membranas filtrantes	20
2.4. Técnica de Aglomeración Esférica	23
2.4.1. Antecedentes de la aplicación de la TAE	23
2.4.2. Mecanismos de la TAE	24
2.4.3. Fenómenos fisicoquímicos asociados a la TAE	25
2.4.3.1. Sistemas dispersos/ coloidales	25
2.4.3.2. Energía superficial	26
2.4.3.3. Fenómeno de adsorción	26
2.4.3.4. Fenómeno de doble capa eléctrica (DCE)	28
2.4.3.5. Teoría DLVO/Potencial Z	29
2.4.4. Fases de la TAE	31
2.4.4.1. Precipitación de sistemas coloidales	31
2.4.4.2. Hidrofobización	33
2.4.4.2.1. Sustancias de Superficie Activa	35
2.4.4.2.2. Propiedades de las SSA	35
2.4.4.3. Balance hidrofílico-lipofílico	37
2.4.4.4. Concentración micelar crítica	37
2.4.4.5. Sustancias de superficie activa naturales	40
2.4.5. Humectación	41
2.4.6. Aglomeración	43
2.5. Agaves	42
2.5.1. Distribución geográfica y aspectos ecológicos	44
2.5.2. Descripción	44
2.5.3. Usos	45
2.5.3.1. Agaves mezcaleros	46
2.5.3.1.1. <i>Agave durangensis</i>	47
2.5.4. Saponinas	47
2.5.4.1. Actividad tensoactiva de las saponinas	50
2.5.4.2. Usos y aplicaciones de las saponinas	51
2.5.4.3. Métodos de obtención y caracterización	52
2.5.4.4. Estudios realizados con saponinas	53

3. JUSTIFICACIÓN	54
4. OBJETIVOS	56
4.1. Objetivo General	56
4.2. Objetivos Particulares	56
5. MATERIALES Y MÉTODOS	57
5.1. Obtención y Caracterización de saponinas	58
5.1.1. Ubicación y selección de los sitios de colecta	58
5.1.2. Colecta de material foliar	59
5.1.3. Preparación del material foliar	59
5.1.4. Preparación de extractos	60
5.1.5. Caracterización de extractos	61
5.1.5.1. Pruebas de Identificación preliminar de saponinas	61
5.1.5.2. Identificación de saponinas por HPLC	61
5.1.5.3. Contenido de saponinas en los extractos	63
5.2. Remoción de Arsénico por la TAE con Oleato de Sodio como SSA	64
5.2.1. Muestreo de pozos	64
5.2.1.1. Análisis de las muestras de agua	65
5.2.2. Modelos de agua	67
5.2.2.1. Establecimiento del desarrollo experimental	67
5.2.2.2. Diseño de los modelos de agua	67
5.2.2.3. Pruebas de oxidación	67
5.2.2.4. Desarrollo de la TAE en modelos de agua	68
5.2.2.5. Tamaño de partícula	72
5.2.3. Diseño de optimización para la remoción de As	73

5.2.3.1.	Diseño estadístico	74
5.2.3.2.	Remoción del arsénico	74
5.2.3.3.	Caracterización del agua tratada	75
5.3.	Remoción de Arsénico por la TAE empleando Saponinas como Sustancias de Superficie Activa	76
5.3.1.	Modelos de agua	76
5.3.1.1.	Establecimiento del Desarrollo experimental	76
5.3.1.2.	Diseño de los modelos de agua	76
5.3.1.3.	Desarrollo de la TAE en modelos de agua	77
5.3.2.	Aplicación de la TAE en muestras reales	78
5.3.2.1.	Muestreo	78
5.3.2.2.	Análisis de las muestras de agua	78
5.3.2.3.	Desarrollo de la TAE	78
5.3.2.4.	Determinación de los porcentajes de remoción	79
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
6.1.	Obtención y caracterización de saponinas	80
6.1.1.	Ubicación y selección de los sitios de colecta de <i>Agave durangensis</i>	80
6.1.2.	Colecta de material foliar	80
6.1.3.	Preparación del material foliar	81
6.1.4.	Preparación de extractos	81
6.1.5.	Caracterización de extractos por HPLC-DAD	81
6.1.5.1.	Identificación preliminar de saponinas	81
6.1.5.2.	Identificación de saponinas por HPLC	82
6.2.	Remoción de Arsénico por la TAE empleando Oleato de Sodio como SSA	89
6.2.1.	Muestreo de pozos	89
6.2.2.	Modelos de agua	90
6.2.2.1.	Pruebas de oxidación	90
6.2.2.2.	Desarrollo de la TAE	91
6.2.2.3.	Tamaño de partícula	92
6.2.3.	Diseño de optimización para la remoción de As	93

6.2.3.1.	Análisis estadístico	93
6.2.3.2.	Análisis de Varianza	94
6.2.3.3.	Modelo de superficie de respuesta	96
6.2.4.	Remoción de As en muestras reales	98
6.2.5.	Características finales del agua subterránea	99
1.1. 6.2.6	Formación de aglomerados	100
6.3	Remoción de As por la TAE empleando extractos de saponinas como SSA	102
6.3.1	Modelos de agua	102
6.3.2	Tamaño de partícula	104
6.3.3	Análisis estadístico	104
6.3.4	Remoción de As en muestras reales	107
7.	CONCLUSIONES	111
7.1	Obtención y Caracterización de saponinas	111
7.2	Remoción de As por la TAE empleando Oleato de Sodio como SSA	112
7.2.1	Modelos de agua	112
7.2.2	Muestras de agua subterránea	113
7.3	Remoción de As por la TAE empleando extractos de saponina como SSA	114
7.3.1	Modelos de agua	114
7.3.2	Muestras reales	114
8.	RECOMENDACIONES	116
10.	BIBLIOGRAFÍA	117
	ANEXOS	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Límites máximos permisibles de As en agua potable	17
Tabla 2	Remoción de arsénico por coagulación	20
Tabla 3	Ventajas y desventajas de técnicas fisicoquímicas convencionales para la remoción de As	22
Tabla 4	Comparación de productos de solubilidad de hidróxidos de metal	32
Tabla 5	Condiciones de pH durante la precipitación de cationes metálicos	33
Tabla 6	Valores de HLB de algunos surfactantes	38
Tabla 7	Nombres comunes de los agaves	43
Tabla 8	Clasificación taxonómica de los agaves	43
Tabla 9	Contenido de saponinas en plantas	50
Tabla 10	Características tensoactivas de las saponinas y otros surfactantes	51
Tabla 11	Condiciones del método de gradiente	62
Tabla 12	Datos de campo de los sitios de muestreo de agua	65
Tabla 13	Especificaciones de análisis por EAA	66
Tabla 14	Valores de parámetros en estudio	70
Tabla 15	Niveles del diseño experimental central compuesto	74
Tabla 16	Parámetros del diseño experimental	76
Tabla 17	Condiciones de operación de la TAE en modelos de agua usando extracto de saponinas como SSA	77
Tabla 18	Dimensiones de plantas y especímenes colectados	81

Tabla 19	Resultados de la identificación preliminar de saponinas	82
Tabla 20	Concentraciones de saponinas de <i>Agave durangensis</i>	87
Tabla 21	Caracterización de las muestras de agua subterránea para As y metales pesados	89
Tabla 22	Resultados con el diseño central compuesto de superficie de respuesta	92
Tabla 23	Análisis de varianza para la SQRT (concentración final)	92
Tabla 24	Coefficientes del modelo de superficie de respuesta	97
Tabla 25	Remociones de As en una solución modelo	98
Tabla 26	Remociones de As en muestras de agua subterránea	99
Tabla 27	Características del agua subterránea antes y después de la TAE	100
Tabla 28	Caracterización de muestras de agua. Segunda etapa	102
Tabla 29	Porcentajes de remoción de As en soluciones modelo	103
Tabla 30	Análisis de varianza (concentración final)	105
Tabla 30b	Comparaciones LSD	106
Tabla 31	Resultados del tratamiento con la TAE de agua subterránea con extracto de saponinas como SSA	108
Tabla 32	Comparación de la eficiencia de remoción de As de la TAE con las SSA utilizadas en la fase de hidrofobización	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1	Indicador de estrés hídrico mundial	6
Fig. 2	Situación del abastecimiento del agua en América Latina y El Caribe	7
Fig. 3	Disponibilidad del agua en México	8
Fig. 4	Distribución del As(III) y As(V) en función del pH	12
Fig. 5	Presencia de Hidroarsenisimo	14
Fig. 6	Franja de arsenisismo	15
Fig. 7	Modelo de la doble capa eléctrica de los coloides	28
Fig. 8	Variación de iones en la capa difusa	29
Fig. 9	Curva de energía neta de interacción	30
Fig. 10	Potencial Z	31
Fig. 11	Modelo de partícula coloidal hidrofobizada	34
Fig. 12	Representación esquemática de un surfactante	35
Fig. 13	Concentración micelar crítica	40
Fig. 14	Distribución de agaves en México	44
Fig. 15	Morfología de una planta de agave	46
Fig. 16	Distribución de agaves mezcaleros	47
Fig. 17	Proceso de jimado	48
Fig. 18	Estructura de las saponinas	49
Fig. 19	Poblaciones naturales de <i>Agave durangensis</i>	58

Fig. 20	Selección de sitios en la Sierra del Registro	58
Fig. 21	Poblaciones nativas de agave y colecta en campo	59
Fig. 22	Preparación del material foliar	60
Fig. 23	Obtención de extractos	60
Fig. 24	Pruebas preliminares	61
Fig. 25	HPLC con detector de arreglo de diodos	62
Fig. 26	Sitios de muestreo en San Luis Potosí	64
Fig. 27	Espectrofotómetro de Absorción Atómica	66
Fig. 28	Sistema de agitación	68
Fig. 29	Etapa de precipitación	69
Fig. 30	Experimentos de las fases de la TAE	71
Fig. 31	Depósito de los precipitados en el porta muestra	72
Fig. 32	Preparación de las muestras con baño de oro	73
Fig. 33	Cámara de vacío del MEB	73
Fig. 34	Sitios de muestreo en SLP. Segunda etapa	78
Fig. 35	Tipo de vegetación en los sitios de colecta	80
Fig. 36	Perfil cromatográfico del estándar de saponina	83
Fig. 37	Perfil cromatográfico de extractos de material foliar de <i>Agave durangensis</i>	83
Fig. 38	Espectros UV del estándar de saponinas	84
Fig. 39	Espectro UV de la saponina 1	85

Fig. 40	Espectro UV de la saponina 2	85
Fig. 41	Espectro UV de la saponina 3	86
Fig. 42	Espectro UV de la saponina 4	86
Fig. 43	Comportamiento de la Oxidación en la remoción de As	91
Fig. 44	Imágenes MEB de precipitados coloidales de FeCl ₂	93
Fig. 45	Gráfica de residuales	94
Fig. 46	Efectos estandarizados en orden de importancia decreciente	95
Fig. 47	Efecto del pH sobre la SQRT (concentración final)	96
Fig. 48	Modelo de superficie de respuesta para la SQRT	97
Fig. 49	Formación de aglomerados	100
Fig. 50	Fases de la formación de aglomerados	101
Fig. 51	Imágenes MEB de precipitados coloidales	104
Fig. 52	Gráfica de residuales para la concentración final de As	105
Fig. 53	Modelo de superficie de respuesta del desarrollo experimental de la TAE con extractos de saponinas como SSA	107
Fig. 54	Formación de aglomerados de As obtenidos en la TAE	109

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Angstrom (10^{-12} m)
AA	Absorción Atómica
As _{tot}	Arsénico total [As(III) + As(V)]
As(III)	Arsenito
As(V)	Arsenato
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
β	Coefficiente de regresión
CE	Conductividad Eléctrica
CNA	Comisión Nacional del Agua
C _f	Concentración final
DAD	Detector de Arreglo de Diodos
DMA	Dimetil arsénico
DOF	Diario Oficial de la Federación
E _H	Potencial Redox
EPA	Environment Protection Agency
EAA	Espectrofotometro de absorción atómica
Γ _i	Concentración superficial de exceso
γ	Tensión superficial
HACRE	Hidroarsenismo Crónico Regional
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
LMP	Límite Máximo Permisible
LSS	Lauril sulfato de sodio
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MMA	Monometil arsenico
MSR	Metodología de superficie de respuesta
M	Concentración molar
mS	milisiemens
mtorr	millitorricellis
mV	milivoltios

μm	micrómetro
nm	nanómetro
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
n_c	Numero de tratamientos en el centro
n_F	Numero de tratamientos del diseño factorial
OMS	Organización Mundial de la Salud
OPS	Organización Panamericana de Salud
pH	Potencial hidrogeno
pKa	pH en el equilibrio
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SSA	Sustancia de superficie activa
SSA1	Secretaría de Salubridad y Asistencia
SQRT	Raíz cuadrada
TAE	Técnica de Aglomeración Esférica
t_{ox}	Tiempo de Oxidación
2_k	dos tratamientos por factor

RESUMEN

La calidad del agua es esencial en el ámbito socioeconómico de los países. Esta se puede ver afectada tanto por actividades naturales como antropogénicas. A consecuencia del decremento de su calidad, por la ocurrencia de contaminantes químicos, físicos o biológicos, se pueden presentar efectos adversos a los ecosistemas y a la salud humana. El hidroarsenismo, es una enfermedad debida al consumo crónico de agua con concentraciones elevadas de arsénico, que puede ser letal.

Las tecnologías convencionales para la remoción de arsénico, generalmente presentan altos costos de inversión o de operación, y en algunos casos llegan a generar volúmenes considerables de lodos tóxicos y bajas eficiencias de remoción. La técnica de aglomeración esférica ha sido estudiada, con resultados satisfactorios, en la remoción de metales pesados en aguas residuales industriales. Esta técnica consta de cuatro etapas: precipitación, hidrofobización, humectación y aglomeración, que son un conjunto de operaciones y procesos fisicoquímicos que han demostrado altas eficiencias de remoción para los metales pesados estudiados.

En este trabajo se planteó la posibilidad de remover arsénico de muestras de agua subterránea destinada al uso y consumo humano, para lo cual se investigó de manera prioritaria las etapas de precipitación-adsorción e hidrofobización con agentes tensoactivos tanto comerciales como de origen natural.

Se obtuvo un biosurfactante que consistió en un extracto de material foliar de *Agave durangensis*, mismo que queda como desecho en el proceso de jimado en la elaboración de mezcal. En este extracto se identificaron cuatro saponinas de tipo agavoside A, agavoside B y agavoside H, además de una sin identificar. Los resultados muestran remociones de hasta 99.83% en modelos de agua y de 99.99% en aguas naturales. Lo anterior muestra la factibilidad de la remoción de arsénico por la TAE, empleando como agente hidrofobizante al extracto de saponina del material foliar de *Agave durangensis*.

ABSTRACT

The water quality is essential in the socioeconomic ambit of the countries. This may be affected by natural and anthropogenic activities. Adverse effects to ecosystems and human health may occur as a result of the decrease of its quality, for the occurrence of chemical, physical or biological contaminants. The hidroarsenismo, is a disease due to chronic consumption of water with high concentrations of arsenic, which can be lethal.

Conventional technologies for arsenic removal, usually high inversion or operation costs and in some cases come to generate considerable volumes of toxic sludge and low efficiencies of removal.

Spherical agglomeration technique has been studied, with satisfactory results in the removal of heavy metals in industrial waste water. This technique consists of four stages: precipitation, hidrofobización, humidification and agglomeration, which are a set of operations and physico-chemical processes that have demonstrated high efficiencies of removal for the studied heavy metals.

This work studied the possibility of removing arsenic from samples of underground water utilized for drinking water. Stages of precipitation-adsorption and hydrophobization were investigated priority, using coagulants and commercial and natural surfactants agents respectively.

Was obtained a biosurfactant of an extract from leaf tissue of *Agave durangensis*, which is a waste in the process of elaboration of mescal and were identified four type of saponins: agavoside A, agavoside B and H agavoside. Results show removal of 99.83% in models of water and 99.99% in natural waters with the biosurfactant.

The above shows the feasibility of the removal of arsenic by the TAE, using as hidrofobizante a saponin extract of leaf tissue of *Agave durangensis*.

1. INTRODUCCIÓN

La preservación del ambiente es la clave fundamental para un desarrollo sostenible y escenario básico para la actividad humana y la vida en general. Es por ello que la sobreexplotación de los recursos naturales aunado al incremento de los niveles de contaminación, ha sido preocupación internacional, debido a la evidencia de su irreversibilidad. De manera especial, los recursos hídricos han sufrido un lamentable deterioro, producto de la propia actividad económica de la sociedad en el transcurso de los siglos, presentando un desequilibrio mayor ocasionado por la ineficiencia de su uso y el aumento de los niveles de contaminación por prácticas inadecuadas en esquemas de producción y consumo (Eckenfelder, 1989).

En México esta situación se agrava debido a que más del 65% de su superficie es árida o semiárida, con apenas el 20% de escurrimientos naturales de agua, tanto superficiales como subterráneos (CNA, 2007)

El arsénico es un elemento tóxico considerado como potente agente cancerígeno, incluido en el grupo de sustancias peligrosas, con prioridad 1 por la Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR (Welch et al., 2000). Reportes de la Organización Mundial de la Salud (OMS), y de la Organización Panamericana de la Salud (OPS), revelan contaminación del agua por presencia de arsénico en Bangladesh, La India, Tailandia, Estados Unidos, Argentina, Chile, México, entre otros (Cebrian et al., 1983). Su presencia en el agua subterránea y superficial se debe principalmente a contaminación natural, a través de la disolución de minerales, la erosión y desintegración de rocas y la deposición atmosférica; sin embargo también es posible encontrarlo por contaminación antropogénica (lixiviados de actividades mineras, actividades agrícolas, etc.). Las formas en que se presenta pueden ser trivalentes y pentavalentes, según condiciones del medio, predominando en el agua superficial las formas pentavalentes (oxidadas), y en el agua subterránea las formas trivalentes o reducidas (Ortega-Guerrero, 2009).

Especial énfasis tiene en esta problemática la industria minera. Existen diversos estudios sobre la contaminación de arsénico y algunos metales pesados. Puga et al. (2006), evaluaron la contaminación del suelo por Pb, Cd, Zn y As en halos de dispersión y niveles

de profundidad, del área de influencia de la presa de jales en San Francisco del Oro, Chihuahua, aquí destaca la lixiviación que presentan estos elementos, puesto que a mayor profundidad de muestreo (60 a 80 cm), se encuentran concentraciones de hasta 5410 mg/l, y de 4760 mg/l para As y Pb respectivamente. García (2001), reportó concentraciones de Pb en suelo de 787 a 13,231 $\mu\text{g/g}$ y de As de 50 a 788 $\mu\text{g/g}$ en áreas cercanas a la zona minera de Torreón, Coahuila. La normatividad internacional especifica que los LMP para sitios no contaminados como consecuencia de las actividades mineras, son: 65 $\mu\text{g/g}$ para As y de 500 $\mu\text{g/g}$ para Pb (Puga et al., 2006). Martínez et al. (1995) reportaron afectaciones de 0.5 a 2 mg/l de As en el acuífero cercano a un distrito minero de Baja California Sur.

La presencia de arsénico en aguas subterráneas por contaminación natural y/o antropogénica se ha reportado en los acuíferos Delicias- Meoqui y Jiménez-Camargo, en el estado de Chihuahua, las concentraciones llegan hasta 0.8 mg/L (Leal & Gelover, 2002); en el acuífero de Hidalgo la presencia de arsénico es superior a 0.09 mg/L (Castro de Esparza, 2004); en el acuífero Cedral-Matehuala- Villa de La Paz en San Luis Potosí, Díaz-Barriga et al. (2002), reportaron concentraciones de As desde 4.8 a 7.0 mg/L; en el acuífero Valle del Guadiana en Durango se han reportado concentraciones de hasta 5 mg/L (Rocha-Amador et al., 2007; Chávez, 2010). La Comarca Lagunera comprendida en las inmediaciones de Durango y Coahuila es reconocida internacionalmente por la presencia de este elemento en concentraciones superiores a 10 mg/L (Moreno et al., 1998).

La problemática asociada a la presencia de As se debe a su toxicidad. La ingestión de altas dosis produce síntomas gastrointestinales, disturbios de las funciones cardiovasculares y del sistema nervioso ocasionando eventualmente la muerte; la exposición crónica al arsénico a través del agua de consumo humano se ha relacionado con la hiperqueratosis e hiperpigmentación palmar-plantar (HACRE), además de incremento en el riesgo de cáncer en piel, pulmones, vejiga y riñón, estudios recientes han comprobado que es capaz de traspasar la barrera placentaria induciendo a malformaciones o daños neurológicos de diversos tipos. Por ello la OMS establece como

LMP un valor de 0.01 mg/L, al igual que al CE (Comunidad Europea); en México a partir del año 2006 el LMP en agua para uso y consumo humano es de 0.025 mg/L (Chávez, 2010).

Existen diferentes tipos de tratamiento utilizados para remover contaminantes inorgánicos de las fuentes de agua potable. Sistemas para escalas menores utilizan procesos como intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis inversa, nanofiltración, adsorción a través de alúmina activada o hidróxido férrico, etc.; a escala mayor las grandes plantas de tratamiento emplean, generalmente, procesos de coagulación con aluminio o hierro, seguido por sedimentación y filtración para remover arsénico (D'Ambrosio, 2005). Sin embargo, la comunidad científica sigue estudiando y desarrollando procesos que permitan mayor eficiencia en la remoción de As y metales pesados, como es el caso de la Técnica de Aglomeración Esférica o TAE. (Proal, 1997).

La TAE se compone de las fases: precipitación, hidrofobización, humectación y aglomeración. Los altos rendimientos de remoción, los bajos costos de operación y el mejor manejo de residuos sólidos son algunas de las ventajas de la TAE para la remoción de metales pesados.

Dentro del Reino Vegetal hay especies que tienen en su composición derivados glucosídicos llamados saponinas por sus características surfactantes, uno de ellos pertenece a la Familia de las Agavaceas y su nombre científico es *Agave durangensis* y su uso se limita al aprovechamiento de la piña en el proceso de la elaboración del mezcal, quedando como residuo el material foliar.

El objetivo de este estudio consistió en desarrollar la TAE y obtener los parámetros óptimos para la remoción de As, utilizando como agente hidrofobizante las saponinas obtenidas de las hojas de *Agave durangensis*, situación muy particular, porque al ser el As un metaloide, presenta un comportamiento fisicoquímico diferente al de los metales pesados; esta diferencia radica principalmente en la precipitación de coloides, fenómeno fisicoquímico fundamental para el desarrollo de la TAE.

Para el logro de los objetivos, se dividió en dos etapas. La primera etapa consistió en optimizar los parámetros de la TAE, incluyendo una fase de precipitación-adsorción y

utilizando, como agente tensoactivo, un surfactante ya estudiado y verificado en su eficiencia (oleato de sodio).

La segunda etapa fue la obtención y caracterización de un surfactante de origen natural (saponinas), a partir de material foliar, que queda como residuo, de un recurso considerado como endémico en la zona de estudio (*Agave durangensis*), el cual se utilizó en la fase de hidrofobización de la TAE, para analizar su eficiencia para la remoción de As por la TAE.

2. ANTECEDENTES

2.1 Situación del Recurso Hídrico

El agua esencial para la vida y fundamental para mantener el equilibrio ecológico, ha sido un factor fundamental en el asentamiento y crecimiento de poblaciones.

Se estima que la cantidad del agua sobre la Tierra es de 1,400 millones de kilómetros cúbicos, con aproximaciones que varían de 7 a 60 millones de km³ de agua subterránea, distribuida de manera no uniforme en los continentes. La importancia de este recurso radica en que constituye la principal fuente de abastecimiento a nivel mundial; sin embargo su disponibilidad depende de la porosidad y permeabilidad del subsuelo donde se ubica, lo que determina el tipo de acuífero: confinado, semiconfinado o libre; pueden estar conformados por afloramientos rocosos de tipo sedimentarios, ígneos y metamórficos; la mayoría de los acuíferos son de tipo sedimentario, aunque en América Latina y regiones de Asia, predominan los de origen ígneo (Price, 2003).

2.1.1 Situación mundial

La extracción para el abastecimiento del agua para uso y consumo se realiza en lagos, ríos o acuíferos, que en la mayoría de las situaciones resulta insuficiente para satisfacer los requerimientos de las actividades humanas y de los ecosistemas, esta demanda del recurso aunada a su distribución heterogénea presenta situaciones de estrés hídrico en varios países (Fig. 1). Desde 1980 las inversiones en cubrir estos requerimientos se han visto incrementadas, sin lograr satisfacer la demanda del recurso, debido al aumento en gran parte al crecimiento de la población. Esta situación puede presentarse mas grave, ya que las proyecciones demográficas mundiales sugieren que la población en el 2000 (6,055 millones de habitantes) aumentará en un 20% para 2015 y hasta un 30% en 2025, lo cual supondrá una carga enorme para los gobiernos en el abastecimiento de este vital líquido, tanto en zonas urbanas como rurales.

La OMS considera metas indicativas para la cobertura del abastecimiento de agua como parte del plan presentado en el Segundo Foro Mundial sobre el Agua, celebrado en La Haya del 17 al 22 de marzo de 2000. De estas metas destacan: a) Reducir a la mitad antes de 2015 la proporción de personas sin acceso a cantidades suficientes de agua salubre y a un costo asequible, meta respaldada por el Segundo Foro Mundial sobre el Agua y en la Declaración de las Naciones Unidas sobre el Milenio, y b) Proveer a la población de agua, saneamiento e higiene antes de 2025 (OMS, 2000a).

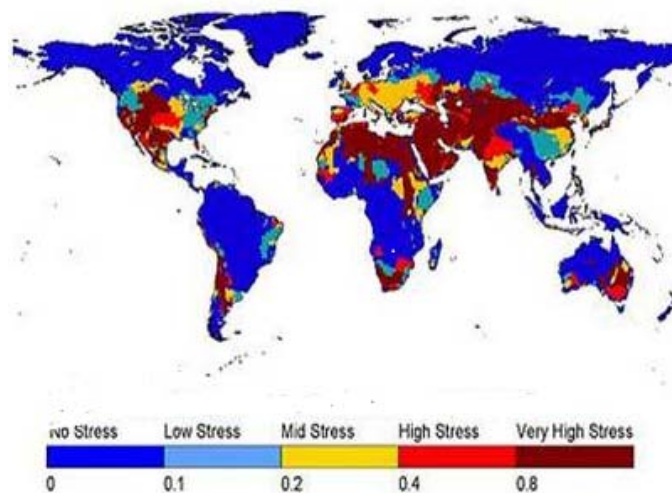


Figura 1. Indicador de estrés hídrico mundial

En América Latina y El Caribe las estimaciones de la cobertura, basadas en el 99% de la población, sugieren una cobertura total del abastecimiento de agua de aproximadamente el 85% de la población (Fig. 2), que corresponde el 93% al sector urbano y el 62% al rural, lo que refleja la disparidad entre estos tipos de población (OMS, 2000b).



Fuente: Evaluación mundial del abastecimiento del agua, O.N.U., 2000

Figura 2. Situación del abastecimiento del agua en América Latina y El Caribe

2.1.2. Disponibilidad de agua a nivel nacional

De acuerdo a la Comisión Nacional del Agua, la situación en México es similar a la de otros países donde se presentan condiciones de desequilibrio debido a su ubicación (mismas latitudes que los desiertos de Sahara y Árabe). Se considera que dos tercios partes del territorio nacional son áridas o semiáridas, en contraste con el sureste que es húmedo y con abundantes precipitaciones. El agua subterránea extraída representa el 37% del total del agua que se consume en los usos agrícola, abastecimiento público, industria y termoeléctricas. Para la administración del agua se conformaron 13 Regiones Hidrológico-Administrativas (Fig. 3), las cuales están integradas por cuencas (unidades de gestión de los recursos hídricos), se reconocen 653 acuíferos en el país, de los cuales sólo 282 tienen disponibilidad para el uso y concesiones del recurso hídrico. Actualmente se presenta una sobreexplotación de los acuíferos debido al crecimiento demográfico y la demanda que esto genera. Así pues de acuerdo al balance regional del agua en nuestro país, se presentan situaciones con diferente problemática en las 13 macro-regiones integrantes de la red hidráulica nacional; de estas regiones, las del Valle de México, Lerma, Cuencas Cerradas del Norte y Baja California, tienen el problema de que la

carencia de disponibilidad efectiva del agua es aun mayor por los desequilibrios hidráulicos que ocasiona el constante crecimiento de la demanda, la ineficiencia de su uso y el aumento de los niveles de contaminación ocasionados por prácticas inadecuadas en esquemas de producción y consumo, puesto que en esas regiones se genera más del 65% del producto industrial nacional y se localiza aproximadamente el 50% de la población total del país. Se considera que las demás regiones que aún se encuentran en equilibrio, podrían sumarse en sólo diez años a las regiones deficitarias mencionadas anteriormente, de continuar con las mismas prácticas en el manejo y uso del recurso (CNA, 2008).

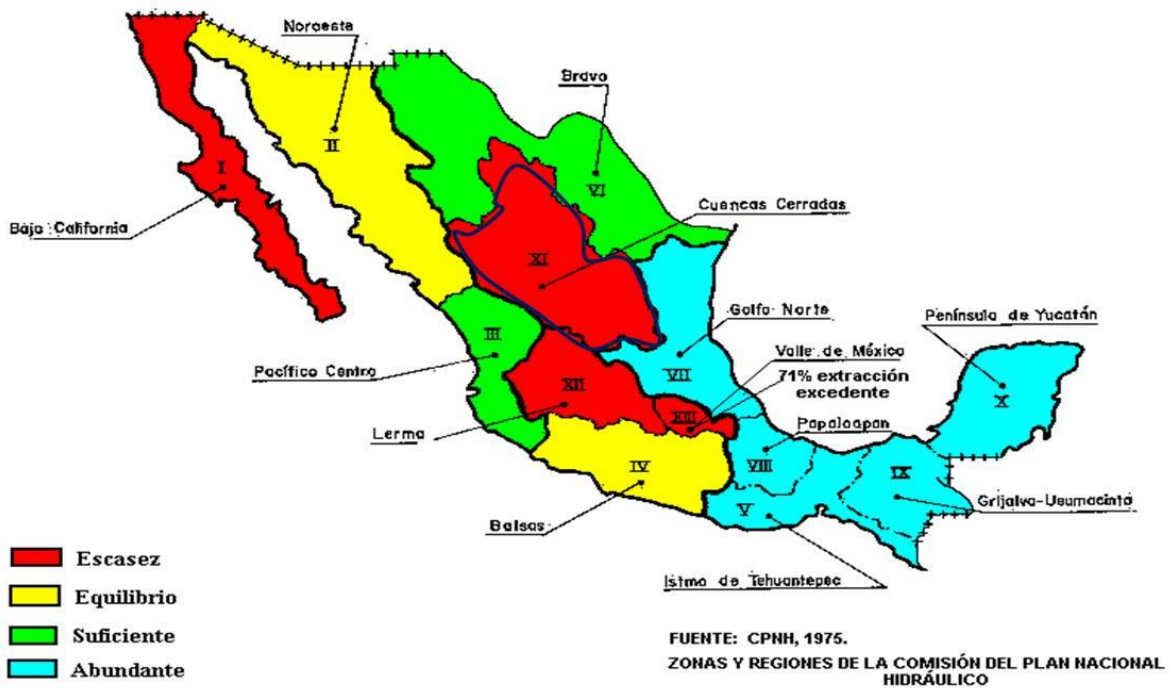


Figura 3. Disponibilidad del agua en México

2.1.3 Legislación del Recurso Hídrico

La Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento son el fundamento legal que establece la explotación, el uso y aprovechamiento de las aguas nacionales y los criterios para definir la explotación o veda de los acuíferos en función de la recarga o agotamiento de los mantos subterráneos, a través de una concesión o asignación emitida por el ejecutivo federal a través de la Comisión Nacional del Agua (CNA). Esta ley se apoya en la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, en la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente y en la Ley Federal de Derechos (DOF, 2009).

2.1.4. Calidad del Agua

El agua disponible en una región está limitada por la dinámica de su ciclo hidrológico, por lo que es importante mantener un suministro eficiente de agua de buena calidad para la población del planeta preservando al mismo tiempo las funciones hidrológicas, biológicas y químicas de los ecosistemas. La calidad del agua más que una característica absoluta es un atributo definido socialmente en función del uso que se le asigne, para poder definirla es necesario conocer sus características físicas, químicas y biológicas. La importancia de regular la calidad del agua radica en los efectos nocivos a la salud humana y de los ecosistemas (CNA, 2005).

La legislación y vigilancia de la calidad de los recursos hídricos se establece a nivel internacional a través de la OMS, además de las regulaciones propias de cada país (OMS, 2000). En México los organismos que intervienen principalmente en materia de calidad de agua son: la Secretaría de Salud, la Comisión Nacional del Agua (CNA) y la Secretaría del Medio Ambiente y de Recursos Naturales (SEMARNAT), a través las normas de las normas oficiales mexicanas (NOM) de observancia obligatoria (CNA, 2008).

En México los problemas de calidad del agua son severos, ya que ocupa el lugar 106 de los 122 países evaluados a partir de un indicador de calidad del agua por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA); este programa coloca a México como un país cuya calidad debe ser prioridad de la política hídrica (Carabias & Landa, 2005).

2.1.5 Contaminación del agua

La evaluación de la calidad del agua está determinada por parámetros microbiológicos, físicos y químicos; se puede considerar que el agua se encuentra contaminada cuando no es apta para aprovecharse para consumo humano, recreación o uso industrial, al no cumplir con las características específicas de calidad (DOF, 2000).

La contaminación puede provenir de un punto de contaminación definido, como las descargas industriales a cuerpos de agua (fuente localizada), o bien a través de otros medios como la lixiviación o desplazamiento de contaminantes hacia los mantos acuíferos o aguas superficiales (fuente no localizada). La contaminación del agua puede ser de origen natural o antropogénica. La contaminación de origen natural es el resultado de procesos químicos, físicos y microbiológicos, generados por fenómenos naturales como erosión, actividades volcánicas, incendios, disolución de minerales presentes en el subsuelo, etc., que afectan la calidad del agua tanto superficial como subterránea. De acuerdo al origen de los residuos provenientes de las diferentes actividades económicas existen diversos tipos de contaminación antropogénica: minera, industrial, doméstica y por prácticas agrícolas inadecuadas. La importancia y gravedad que se le asigne a cada una, está en función del tipo de afectación a los seres vivos, de la magnitud del daño y del deterioro del ecosistema. Especial mención tiene la contaminación por metales pesados. En aguas subterráneas la presencia de estos contaminantes tiene un origen principalmente natural debido a la disolución de los minerales presentes en las formaciones geológicas del subsuelo o de los acuíferos; sin embargo también puede asociarse a lixiviados provenientes de actividades mineras, industriales o agrícolas, entre otras (Díaz Barriga, 1999; Chávez, 2010).

En México la actividad minero-metalúrgica es una de las principales fuentes económicas en algunos Estados (Sonora, Chihuahua, Durango, Zacatecas, Guerrero, Guanajuato y San Luis Potosí), es una actividad redituable sin embargo sus procesos y residuos (jales), son una importante fuente de contaminación del agua subterránea y superficial, ocasionando graves problemas de salud tanto en los trabajadores mineros como en los

habitantes de las comunidades cercanas, por su alto contenido de contaminantes como arsénico, plomo, cadmio, etc. (INEGI, 2010).

2.2 Arsénico

El arsénico (As) es un elemento que tiene características tanto metálicas como no metálicas (metaloide), se estima que su abundancia es el 14º lugar en el mar, el 12º en el cuerpo humano y el 20º en la Tierra (Mohan, 2007); su presencia natural en el agua se debe principalmente a la disolución de minerales y desintegración de rocas (Castro, 2004).

2.2.1 Estados de oxidación

El arsénico en la naturaleza se encuentra en formas orgánica e inorgánica, con estados de oxidación -3, 0, +3 y +5, como arsenitos, arsenatos, ácidos arsenosos, ácidos arsenicos, ácido monometilarsénico y ácido dimetilarsénico, principalmente. En el agua se presenta generalmente asociado a compuestos inorgánicos, en sus estados de oxidación AsO_3^{3-} (arsenitos) y AsO_4^{3-} (arsenatos), referidos como As(III) y As(V) respectivamente. El As(III) es un ácido fuerte que forma complejos principalmente con óxidos y nitrógeno y predomina en ambientes anaerobios moderadamente reductores como los acuíferos; el As(V) se comporta como ácido débil, forma complejos con sulfuros y es estable en ambientes ricos en oxígeno como en las aguas superficiales (Sherma, 2009; Marín, 2003).

El potencial redox (Eh) y el pH (Fig. 4) definen la especie de arsénico presente en un cuerpo de agua (Mohan, 2007).

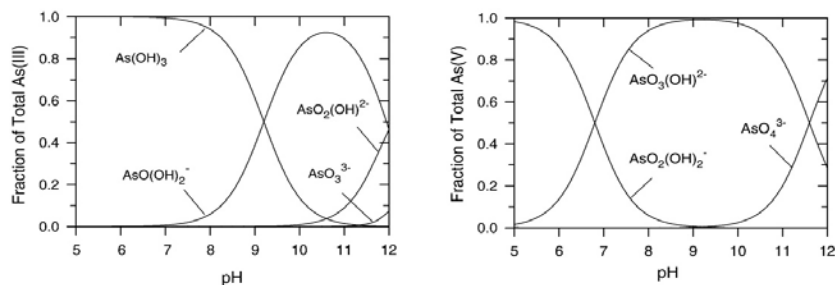
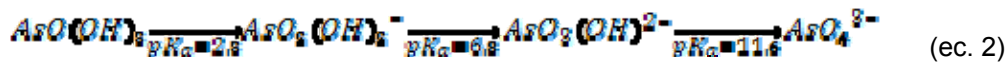
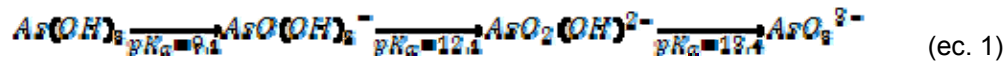


Figura 4. Distribución del As(III) y As(V) en función del pH

El As (III) se encuentra en la mayoría de las aguas naturales como As(OH)_3 , presenta una movilidad mayor al As(V), debido a que su absorción es menor sobre la mayoría de las

superficies minerales por las especies encontradas a pH cercano al valor neutro, la disociación de estas especies se realiza de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2. El As (V) tiene mayor afinidad por las especies de Fe(III), que las especies trivalentes por ello los compuestos de As (III) no son eficientemente removidos por métodos convencionales requiriendo de oxidaciones previas. (Waychunas et al. 1993; Goyer et al., 1999).



En el organismo humano el 75% del arsénico acumulado se encuentra como ácido dimetilarsénico (DMAV), mientras que del 10 al 15% se presenta como ácido monometilarsénico (MMAV) e inorgánico en su especie pentavalente principalmente (Bhattacharya, 2007).

2.2.2 Origen y ocurrencia del arsénico

El As se mueve en el ambiente por reacciones de meteorización y geoquímicas, por actividades biológicas, por emisiones volcánicas y por actividades antropogénicas como la minería, la quema de combustibles fósiles, el uso de agroquímicos y la incorporación de aditivos para la conservación de la madera, entre otros. Se estima que la erosión y lixiviación contribuyen con 612×10^5 y $2,380 \times 10^5$ Kg de As por año respectivamente, mientras que de las actividades antropogénicas la minería es la principal fuente de contaminación por este elemento (Mohan, 2007).

Los factores geohidrológicos que originan concentraciones altas de As en agua subterránea son las cuencas cerradas, las zonas áridas y semiáridas, los rellenos con materiales aluviales, la circulación lenta del flujo de agua subterránea y las áreas geotérmicas (CNA, 2005).

Entre los países que reportan altas concentraciones de arsénico en el agua subterránea se encuentran: Bangladesh, Chile, Taiwán, India, Argentina, México, Hungría, Japón, China, Polonia, Estados Unidos y Canadá (Fig. 5) (Bundschuh et al., 2004; Huaming et al., 2007; Yanxin et al., 2009).

A nivel internacional se reconoce a Bangladesh como el país con mayor población expuesta a contaminación por As en el agua, con aproximadamente 40 millones de personas; se considera que la presencia de este elemento se debe a las bajas velocidades de flujo en los acuíferos, al veloz cambio de ambiente oxidante a reductor y a la desorción-disolución de arsénico en óxidos de hierro (Kirchener et al., 1998; Wanga et al., 2009).



Figura 5. Presencia de hidroarsenismo

En México se ha reportado la presencia de altas concentraciones de As en agua subterránea en: Coahuila, Durango, Hidalgo, Guanajuato, Zacatecas, Chihuahua, Aguascalientes y San Luis Potosí provenientes de la disolución de minerales arsenicales (arsenopirita principalmente), relacionados con un cinturón volcánico (Fig. 6), que cruza el país del Norte al Centro-Sur (Cebrián et al, 1994, Leal & Gelover, 2002; Chávez, 2010).

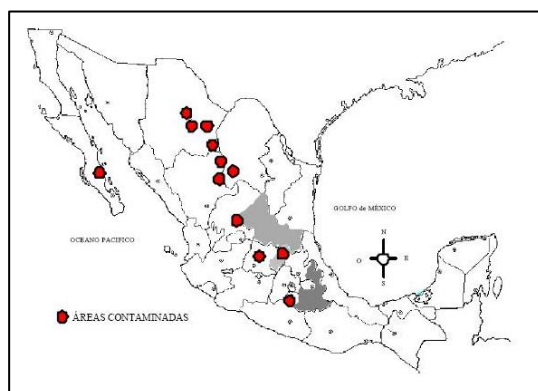


Figura 6. Franja de arsenicismo

La presencia de arsénico por fuentes antropogénicas, minería y actividades agrícolas (uso de plaguicidas órganoarsenicales), se considera que es efecto de la lixiviación de compuestos de este elemento con concentraciones superiores a 4700 $\mu\text{g/g}$ (Cebrián et al, 1994; Perez & Cabrera, 1999; Puga 2006); incluso algunos estudios reportan afectaciones a los mantos acuíferos por este tipo de actividades (Alvarado, 2009; Ortega-Guerrero, 2009; Rocha-Amador et al., 2007; Razo, 2004).

2.2.3 Toxicología del arsénico

El arsénico contenido en el agua y alimentos ingresa al organismo vía oral y su absorción depende de la liposolubilidad del compuesto en el receptor. La exposición puede ser crónica o aguda.

Existen dos vías de exposición al arsénico: ingesta e inhalación. Su grado de toxicidad depende de su estructura química, solubilidad en un medio biológico y del estado en que se encuentre (ecuación 3). La Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR) de Estados Unidos lo considera un cancerígeno del grupo “A”, mientras que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) lo ubica en el grupo 1. Este elemento se asocia a la presencia de cáncer en la piel, vejiga, riñones, hígado y próstata (ingesta), fosas nasales y pulmones (inhalación). La escala de toxicidad para el arsénico es la siguiente (Gómez-Caminero et al., 2001):

Arsina > As⁺³_{inorgánico} > As⁺³_{orgánico} > As⁺⁵_{inorgánico} > As⁺⁵_{inorgánico} > compuestos arsenicales y As⁰ (ec. 3)

La enfermedad crónica producida por la ingesta del arsénico a través del agua y alimentos recibe el nombre de Hidroarsenismo, se caracteriza por presentar lesiones en la piel y alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas, luego de un período variable de exposición a concentraciones mayores de 10 µg/L en agua de consumo diario. Estudios recientes han demostrado que la población infantil expuesta durante el período prenatal y posnatal puede tener menor desempeño neurológico que los niños no expuestos (Swiecky et al., 2006)

El arsénico inorgánico ingerido pasa al torrente sanguíneo, donde se enlaza a la hemoglobina y en 24 horas puede encontrarse en órganos principales (hígado, bazo, riñones), sus residuos persisten en la piel, cabello y uñas (Castro, 2004; Kasper et al., 2006).

Estudios recientes comprueban que el arsénico es capaz de traspasar la barrera placentaria induciendo a malformaciones o daños neurológicos de diversos tipos. Estos efectos a la salud varían significativamente dependiendo de factores como: a) nivel de arsénico en el agua; b) cantidad de arsénico ingerido; c) Especie presente; d) Tiempo de exposición; e) edad; f) estado de salud, etc. (Guha et al., 1999).

Los primeros antecedentes debido a la contaminación con arsénico en México datan del año 1962, desde entonces se ha reportado envenenamiento crónico con arsénico con brotes extremos en seres humanos (0.7% de prevalencia de la enfermedad del pie negro) y animales (Castro, 2004).

2.2.4 Normatividad

Debido a la toxicidad del arsénico, existen organismos a nivel internacional y nacional que establecen normas donde se especifican los Límites Máximos Permisibles (LMP) de acuerdo a la susceptibilidad de la población (Tabla 1).

Hasta antes del año 2000, en México la Secretaría de Salud establecía un límite máximo permisible de 0.050 mg/L, decretado en la NOM-127-SSA1-1994, el cual se modificó gradualmente a partir del año 2000, hasta 0.025 mg/L para el año 2006. Sin embargo aún se encuentra por encima de los valores recomendados tanto por la OMS como por la OPS (DOF, 2000).

Tabla 1. Límites máximos permisibles de As en agua potable

PAÍS/ ORGANIZACIÓN	LMP (mg/l)
Argentina	0.05
India	0.01
Taiwan	0.01
Bangladesh	0.05
Estados unidos	0.01
Europa	0.01
México	0.025
OMS	0.01

Fuente: Welch (2000)

2.3 Tecnologías de Remoción

Actualmente se han aplicado diversas tecnologías para remover el As presente en el agua. Los sistemas para escalas menores utilizan procesos como intercambio iónico con resinas, ósmosis inversa, electro diálisis inversa, nanofiltración, adsorción a través de alúmina activada o hidróxido férrico, etc.; a escala mayor las plantas de tratamiento generalmente emplean procesos de coagulación con aluminio o hierro, seguido por sedimentación y filtración (D'Ambrosio, 2005).

2.3.1 Oxidación

Las especies trivalentes de arsénico se pueden oxidar para que ya en estado pentavalente su remoción sea más eficiente al ser poco solubles y fáciles de eliminar por sedimentación y/o precipitación. Los métodos más comunes de oxidación son: aeración, ozonación, cloración, en las últimas décadas la oxidación catalítica y la oxidación biológica han tenido auge (Malik et al., 2009).

2.3.2 Coagulación

El objetivo principal de esta técnica es transformar partículas pequeñas en largos flóculos que puedan ser removidos como sedimentos fácilmente. Consiste en la adsorción y co-precipitación de iones de arsénico con sales de otros metales que se hidrolizan en el agua; algunas de estas sales, también llamadas coagulantes pueden ser sales inorgánicas de aluminio y/o hierro y polímeros inorgánicos (Tabla 2), la adición de un floculante al sistema favorece la sedimentación de los precipitados. Los puntos clave que debe reunir un buen agente coagulante para ser considerado en el tratamiento de agua son: catión trivalente, no tóxico e insoluble en el intervalo de pH neutral. Esta tecnología es ampliamente utilizada en la remoción de coloides, al alterar la carga superficial de ellos, de tal manera que se puedan adherir unos con otros. Los factores determinantes en este proceso son: tipo de coagulante, pH, dosificación, velocidades de agitación, concentración del contaminante, tiempo de sedimentación, tipo de medio filtrante, entre otros (Malik et al., 2009). Este tipo de pruebas se facilita con el uso de un equipo de prueba de jarras; esta

tecnología es una de las más ampliamente estudiadas para la remoción de arsénico (Malik et al, 2009; Marín, 2003; McNeil & Edwards, 1997).

2.3.3 Adsorción

Se fundamenta en la propiedad de algunos materiales de fijar en su superficie moléculas extraídas de la fase líquida o gaseosa en contacto con éstos. La adsorción se lleva a cabo mediante tres mecanismos: 1) Fijación por fuerzas de Van der Waals, 2) Adsorción química entre grupos de diferente polaridad y 3) Acción biológica, debido al crecimiento bacteriano sobre un lecho carbonoso. Existe una gran variedad de adsorbentes químicos, naturales y hasta residuos industriales. Los materiales más ampliamente utilizados son el carbón activado, alúmina activada y los hidróxidos de hierro y aluminio (Castro, 2005). Las eficiencias de remoción varían ampliamente en relación a la naturaleza del adsorbente, especie de As, concentraciones iniciales, presencia de otros compuestos que compiten con estos iones y pH, principalmente; se han reportado remociones de 40% de As(III) y de 60% para As(V) con carbón activado, mientras que con alúmina activada, altamente selectiva para As(V), se han reportado remociones de hasta 95% (Castro, 2005; Mohan & Pittman, 2007; Yunhai et al, 2008).

2.3.4 Intercambio iónico

Consiste en una materia porosa con cargas eléctricas en su superficie (sólido intercambiador) y funciona cambiando iones por As (V), ya sea mediante fuerzas electrostáticas o químicas. Las sustancias más utilizadas son arcillas hidratadas y compuestos poliméricos sintéticos como las resinas de intercambio iónico. Con frecuencia es considerado una forma especial de adsorción. El proceso finaliza cuando se equilibra la concentración de especies que se quiere remover en la disolución y la concentración en el intercambiador; algunas veces el proceso es reversible (Marín, 2003).

Esta técnica requiere una pre-oxidación del As(III), así como un pre-acondicionamiento del agua, debido a que otros compuestos presentes en el agua pueden interferir con el proceso. La remoción de As es relativamente independiente del pH y se ha llegado a remociones de 85 a 100% (Castro, 2005).

Tabla 2. Remoción de arsénico por coagulación

Formas Arsenicales	Método de tratamiento	Dosis del coagulante (mg/L)	Conc. inicial (mg/L)	Remoción (%)	pH inicial
As+3	Coagulación con sulfato férrico	10	0,2	62	7,5
As+3	Coagulación con sulfato de aluminio	300	100	73	8,0
As+3	Coagulación con cloruro férrico	300	100	78	8,0
As+3	Coagulación con cloruro férrico	200	31	86	10,0
As+3	Coagulación con cloruro férrico	500	31	92	10,0
As+3	Coagulación con cloruro férrico	1000	31	93	10,0
As+5	Coagulación con sulfato férrico	30	1. 2	< 90	6,4 . 7,5
As+5	Coagulación con sulfato férrico	5	0,2	97,5	7,0
As+5	Coagulación con sulfato de aluminio	30	1. 2	< 90	6,4, 7,5
As+5	Coagulación con sulfato de aluminio	5	0,2	97,5	7,0
As+5	Oxido de manganeso hidratado	20	0,2	76	7,0
As+3, As+5	Coagulación con cloruro férrico	*	30, 40	90 -95	5,5

Fuente: Congreso Internacional de Arsenismo. Chile 2004

2.3.5 Membranas filtrantes

Las membranas filtrantes permiten eliminar el arsénico disuelto. Algunas membranas tienen la cualidad de permear el agua y retener partículas de varias micras de diámetro, mientras que otras pueden retener iones como en el caso de la ósmosis inversa. Otras técnicas de este tipo son la nanofiltración y electrodiálisis. Para ósmosis inversa se han documentado remociones de 12 a 70% para As(III) y de 77 a 99% para As(V). Mediante nanofiltración se ha llegado a eficiencias de 90% de remoción de As(V) y la electrodiálisis consigue remociones de 80% de As total (Goyer et al., 1999).

Todas estas técnicas muestran ventajas y limitantes, principalmente debido a los altos costos de operación y la generación de volúmenes considerables de lodos tóxicos (Tabla 3). Generalmente para seleccionar la tecnología mas adecuada es necesario considerar factores como la aplicabilidad de la técnica, su simplicidad y que sea costo-eficiente (Kurniawan 2006).

Actualmente la comunidad científica sigue estudiando y desarrollando procesos que permitan mayor eficiencia y eficacia de remoción de arsénico, debido a las regulaciones cada vez más estrictas, tal es el caso de la técnica de aglomeración esférica (Proal, 1997).

Tabla 3. Ventajas y desventajas de técnicas fisicoquímicas convencionales remoción de arsénico

Técnica	Ventajas	Desventajas
Oxidación-precipitación		
Aireación	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso relativamente simple • Implica procesos de bajos costos • La remoción puede ser in situ • Puede remover otros contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso lento, para acelerarlo se requieren más costos de operación. • Estricto control del pH y pasos de la oxidación
Oxidación química	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso relativamente simple y rápido • Oxida otros contaminantes y mata microorganismos • Genera un mínimo de sólidos residuales 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede haber corrosión en el sistema • Las sustancias pierden su poder oxidante • Los productos secundarios pueden interferir con la operación
Coagulación/co-precipitación		
Coagulación con Aluminio	<ul style="list-style-type: none"> • Agente coagulante disponible y económico • Costo de capital y operación relativamente bajo • Operación simple • Efectivo en un rango amplio de pH 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajas eficiencias de remoción • Producción de lodos tóxicos • Requiere de oxidación previa
Coagulación con Hierro	<ul style="list-style-type: none"> • Agente coagulante disponible y económico • Más eficiente que el aluminio 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de oxidación previa • Sedimentación y filtración necesaria
Adsorción		
Alúmina activada	<ol style="list-style-type: none"> 1. Comercialmente disponible 2. Remociones eficientes 3. El adsorbente puede ser regenerado in situ para extender su vida útil 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita remplazarse después de cuatro o cinco regeneraciones • Oxidación previa para mayores eficiencias • Requiere pre-tratamiento • • Técnica no estandarizada
Compuestos de hierro	<ol style="list-style-type: none"> 4. Relativamente económico 5. Altas eficiencias de remoción 6. Remueve As(III) y As(V) 7. Proceso independiente del pH 8. Puede remover otros contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de residuos sólidos tóxicos • Requiere valores bajos de pH • La producción de hidróxido férrico granular es relativamente costosa
Intercambio iónico	<ol style="list-style-type: none"> 9. Remoción independiente del pH 10. El adsorbente puede ser regenerado in situ para extender su vida útil 11. Comercialmente disponible 12. Resinas específicas para cada ion 	<ul style="list-style-type: none"> • Costos altos de operación y mantenimiento • La regeneración de resinas crea problemas de disposición de lodos • Requiere oxidación previa • Los sulfatos, nitratos y sólidos disueltos reducen la eficiencia de remoción
Separación por membranas filtrantes		
Nanofiltración	<ul style="list-style-type: none"> • Técnicas bien conocidas • Eficiencias altas de remoción 	<ul style="list-style-type: none"> • Altos costos de operación • Altos costos de inversión
Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Independiente del pH y de la presencia de otros compuestos 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere pre acondicionamiento • Bajas tasas de recuperación de agua • Reacondicionamiento del agua final
Electrodialísis	<ul style="list-style-type: none"> • No producen residuos sólidos tóxicos • Es capaz de remover otros contaminantes • Independiente del pH y de la presencia de otros solutos 	<ul style="list-style-type: none"> • Altos costos de operación y mantenimiento • Produce agua residual toxica • El agua tratada requiere un acondicionamiento • Las membranas no soportan agentes oxidantes • Bajas tasas de recuperación de agua (10-20%) • Opera a presiones muy altas • El agua tratada tiene bajos niveles de micronutrientes importantes para la salud

Fuente: (Castro, 2005; Mohan et al., 2007; Malik et al., 2009)

2.4 Técnica de Aglomeración Esférica

La técnica de aglomeración esférica (TAE) es una de las tecnologías alternativas estudiadas para la remoción de contaminantes metálicos. Aglomeración esférica es el proceso de crecimiento de la fase sólida en un sistema microheterógeno mediante la unión de partículas, aplicable para todo sistema formado por una fase sólida insoluble en un medio líquido (Proal, 1997).

2.4.1 Antecedentes de la aplicación de la TAE

Esta técnica ha sido aplicada en la aglomeración de partículas de carbón para la preparación de minerales; así como en la industria farmacéutica y de pintura. Los primeros trabajos realizados en aglomeración son los de [Stock en 1952 \(citado en Proal 1997\)](#), quien trabajó con partículas de Bario suspendidas en benceno, encontró que la aglomeración se debe a la adición de un segundo líquido el cual era adsorbido por las partículas permitiendo la aglomeración de éstas. En 1961 Fernand logró aglomerar partículas de carbonato de calcio hasta 2 mm de diámetro, su aportación fue especificar que la dosis de líquido acondicionador y sustancia unificadora parámetros clave para el éxito de la técnica. Posteriormente en 1973, Sastry trabajó con calcitas y encontró que el mecanismo responsable de la formación y crecimiento de los aglomerados consiste en la nucleación, coalescencia y crecimiento rápido. En 1986 Kawashiwa et al, trabajaron con partículas de carbonato de calcio tratadas con oleato de sodio y proteínas animales respectivamente y establecieron que mediante la adición de un líquido inmiscible denominado líquido ligante es cuando se lleva a cabo la aglomeración de los coloides. Sadowsky en 1993 y 1995 realizó trabajos de aglomeración de partículas de barita en suspensión y diferentes surfactantes e indicó que el inicio de la aglomeración se da cuando la suspensión alcanza una concentración crítica de surfactante (Proal, 1997; Gonzáles, 2003; Antuna, 2008).

En 1997, Cruz y Proal lograron remover metales pesados de modelos y muestras de agua residual empleando como tensoactivos lauril sulfato de sodio y oleato de sodio alcanzando eficiencias del 99%; demostraron que los parámetros más significativos para controlar la aglomeración son: concentración de surfactante, tiempo y velocidad de agitación, tiempo esperado entre la adición del acondicionador y el líquido ligante, así como el pH. En ese mismo año Proal et al., demostraron la efectividad de la técnica con un eficiente control de pH, velocidad de dosificación de NaOH (sobresaturación), concentración del medio precipitador (óptimo estequiométrico de reacción), proporción de agente unificador n-heptano y proporción de agente iniciador CaCl_2 (Proal et al., 1997; Cruz, 1997).

Posteriormente se realizó un estudio sobre la remoción de Fe (3+), Mn (2+) y Zn (2+) para determinar la eficiencia del agente surfactante (oleato de sodio, lauril sulfato de sodio y detergente comercial), encontrando mejores remociones con oleato de sodio (González, 2003).

2.4.2 Mecanismos de la TAE

La Técnica de Aglomeración Esférica consta de cuatro etapas (Kawashiwa, 1986; Proal, 1997):

- a) Formación de precipitados coloidales
- b) Hidrofobización de la parte hidrofílica del sistema coloidal con una Sustancia de Superficie Activa.
- c) Humectación del sistema coloidal hidrofobizado con un agente unificador.
- d) Aglomeración del coloide y crecimiento de los aglomerados.

2.4.3 Fenómenos fisicoquímicos asociados a la TAE

Los fenómenos que se suscitan en los sistemas coloidales son el fundamento fisicoquímico para la remoción de contaminantes en el agua, y la TAE no es la excepción, por lo que se hace necesario su estudio.

2.4.3.1 Sistemas dispersos/ coloidales

Un sistema disperso es un sistema microheterógeno, donde coexisten dos o más fases; en este sistema las partículas (gas, líquido o sólido) se encuentran dispersas en un medio que puede ser gas, líquido o sólido. La fase dispersa se caracteriza por tener dimensiones bajas, que se pueden clasificar como de escasa, intermedia o alta dispersión, con valores de 10^{-4} cm (escasa dispersión), de 10^{-5} a 10^{-4} cm (dispersión intermedia) y de 10^{-7} y 10^{-5} cm (alta dispersión), llamados sistemas coloidales. Para fines de remoción de metales pesados en agua residual es de interés particular el estado de agregación sólido/líquido, en un sistema coloidal (Levine, 2004).

Los fenómenos superficiales ocurren en los límites de separación de las fases en interacción y se relacionan con el exceso de energía libre superficial y como consecuencia se encuentran asociados con la tensión superficial (σ).

Todos los sistemas dispersos se dividen en dos grupos en función de la Energía Libre Específica Interfacial, la cual puede ser mayor o menor a la magnitud crítica (σ_m), que se determina como la energía cinética media del Movimiento Browniano, y expresada por:

$$\sigma_m = BRT/Nr^2 \quad (\text{ec. 5})$$

Donde el valor de B es igual a 30 (Shukin & Revinder, 1978).

Los dos grupos corresponden: a) a sistemas dispersos liofóbicos (alta tensión interfacial, $\sigma > \sigma_m$), y b) a sistemas liofílicos (baja tensión interfacial, $\sigma < \sigma_m$) que, a diferencia de los sistemas liofóbicos, son termodinámicamente estables (Toral, 1973).

2.4.3.2 Energía superficial

En un sistema coloidal la energía total se distribuye entre las dos fases (líquido, sólido) y su interfase. De igual manera la concentración molar de un componente en el interior del sistema se distribuye en cada fase. En la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$\Gamma = -C(\delta\sigma/\delta C)RT \quad (\text{ec. 6})$$

La influencia de la naturaleza de las sustancias a la adsorción se refleja en la relación $(\delta\sigma/\delta C)$, misma que define el signo de adsorción de Gibbs y sirve como característica del comportamiento de las sustancias; cuando se toma el límite bajo de esta relación ($C \Rightarrow 0$), la magnitud resultante es la actividad superficial (g), y:

$$g = RT(\Gamma/C)_{C \rightarrow 0} \quad (\text{ec. 7})$$

La actividad superficial es la característica de adsorción más importante de las sustancias. Si con el aumento de la concentración de una sustancia disminuye la tensión superficial en los límites de separación de las fases, a esta sustancia se le conoce con el nombre de Sustancia de Superficie Activa (SSA) (Proal, 1997).

Para estas sustancias aplica que:

$$g > 0, \quad (\delta\sigma/\delta C) < 0 \quad \text{y} \quad \Gamma > 0$$

2.4.3.3 Fenómeno de adsorción

En la superficie se llevan a cabo interacciones entre óxidos e hidróxidos con soluciones iónicas, específicamente con H^+ , OH^+ , iones metálicos y ligandos como Cl^- o polielectrolitos. Esta interacción consiste en la adsorción de especies disueltas del cuerpo de la solución hacia la interfase, este paso es rápido y esencialmente reversible. La adsorción puede ser física o química, en la adsorción física los iones o moléculas se mantienen unidas a la superficie por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals

relativamente débiles mientras que en la quimisorción se produce una reacción química en la superficie y las moléculas se mantienen unidas a través de enlaces químicos relativamente fuertes (Levine, 2004).

Algunos solutos como los ácidos orgánicos con cadenas de longitud media (jabones), sales de sulfato de alquilo, sales de aminas cuaternarias y compuestos de polioxietileno con cadenas hidrocarbonadas entre 5 y 15, ocasionan que la tensión superficial inicie un descenso muy pronunciado y adquiera un valor constante con el aumento de la concentración (Schindler & Stumm, 1987).

Los óxidos y oxihidróxidos metálicos adsorben tanto a metales como a ligandos desde las disoluciones acuosas. La fracción de un metal adsorbido aumenta fuertemente con el pH, dependiendo del metal y de la especie adsorbente. La adsorción del metal es efectiva incluso a valores de pH por debajo del pKa de los grupos ácidos superficiales (Marín, 2003).

La naturaleza del adsorbente le confiere la afinidad por adsorber iones negativos o positivos. Los coloides como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, preferentemente adsorben iones positivos a valores de pH altos, iones negativos a valores de pH bajos y a valores neutros entre 6.5 y 7.5 es capaz de adsorber ambas cargas; en el arsénico el estado de oxidación, el pH y la competencia con otros compuestos son críticos para el comportamiento de adsorción sobre partículas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y la máxima adsorción de formas inorgánicas de As(III) ocurre a pH alrededor de 7, mientras que el As(V) se adsorbe en un intervalo de 4 a 9 (Sherma & Sohn, 2009).

Estos iones metálicos adsorbidos a las superficies le proporcionan una energía superficial a los coloides, la cual produce fuerzas de repulsión electrostáticas entre los coloides vecinos. Si la carga permanece elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión, es decir eléctricamente estables; sin embargo si se reduce o elimina esta carga sucede lo contrario y entonces los coloides pueden chocar favoreciendo la aglomeración y la sedimentación (Ravina, 1993).

2.4.3.4 Fenómeno de doble capa eléctrica (DCE)

La presencia de la DCE en las superficies de la interfase es el resultado de interacción entre las fases en contacto, debido al exceso de energía libre superficial. Este modelo permite visualizar el ambiente iónico en la superficie del coloide y la actuación de las fuerzas de repulsión. La formación de la DCE (Fig. 7) se lleva a cabo en dos etapas: a) Un coloide cargado positivamente se rodea de iones negativos (contraiones) formando una capa rígida a la cual se la va a llamar monocapa compacta (o de Stern); b) Posteriormente otros iones negativos son todavía atraídos por el coloide cargado pero repelidos por la monocapa, también hay iones positivos (co-iones) que son atraídos por los contraiones. Este equilibrio dinámico forma la capa difusa en la cual la concentración de contraiones es mayor en las proximidades de la superficie del coloide mientras que los co-iones disminuyen en la misma zona (Ravina, 1993; Proal, 1997).

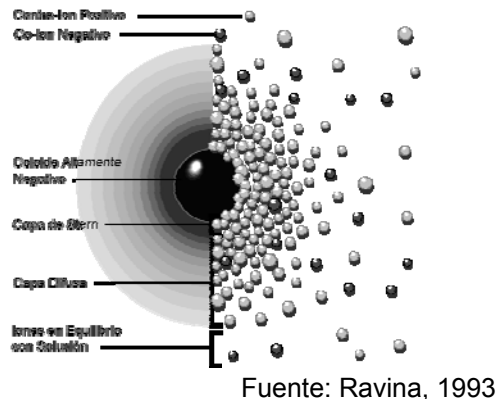


Figura 7. Modelo de la doble capa eléctrica de los coloides

La distancia entre la superficie de la partícula y cualquier carga electrónica finita en la carga difusa puede ser calculada por la ecuación de distribución de Boltzmann-Poisson:

$$f^2 = 1/d^2 = 8\pi n e^2 z^2 / DkT \quad (\text{ec. 8})$$

La distribución espacial de los iones en las proximidades de la superficie (Fig. 8), viene dada por la teoría de Gouy-Chapman en la que predice el espesor de la doble capa, la cual depende de la temperatura y la fuerza iónica de la disolución, que es una medida de la extensión de la influencia sobre la disolución de las fuerzas electrostáticas de la superficie (Marín, 2003).

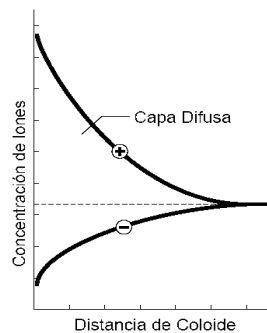


Figura 8. Variación de iones en la capa difusa

2.4.3.5 Teoría DLVO/Potencial Z

Esta teoría explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer dispersos. Este comportamiento queda definido por la ecuación 9:

$$U=2\pi\epsilon_0\epsilon\phi_\delta^2r \ln(1+e^{-\kappa h})-A^*r/12h \quad (\text{ec. 9})$$

Donde el primer término corresponde a la componente electrostática (repulsión) y el segundo a la componente molecular (atracción).

Fue desarrollada por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO), y muestra la energía neta de interacción entre las fuerzas de repulsión y las fuerzas de atracción entre los coloides (Fig. 9).

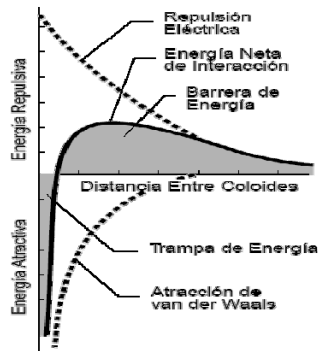


Figura 9. Curva de energía neta de interacción

La curva de interacción neta cambia de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva entonces el punto de máxima energía se llama barrera de energía y su altura indica la estabilidad del sistema.

En un proceso de remoción esto es importante porque para que dos coloides puedan chocar y aglomerarse deben tener energía cinética alta (por su velocidad y su masa), si la barrera de energía desaparece, la interacción neta es totalmente de atracción y consecuentemente las partículas se aglomeran (Ravina, 1993).

La neutralización de cargas, el cambio en el pH o la adición de compuestos activos que afecten directamente la carga del coloide, alteran la doble capa eléctrica al aumentar o disminuir la barrera energética, produciendo la aparición de una diferencia de potencial eléctrico relativo a la solución (máximo en la superficie y nulo fuera de la capa difusa); este potencial se conoce como potencial Z (Fig. 10), y su importancia radica en el control del comportamiento del coloide en cuanto a sus fuerzas de atracción y repulsión (Torralba, 1973).

El potencial electrocinético o zeta es la fuerza electromotriz generada en los límites de la capa de Stern y dirigida hacia el interior de la capa difusa, su dimensión se ve afectada por la concentración y valencia de los contraiones; un aumento en la concentración en la capa difusa provoca un incremento proporcional en la concentración de contraiones en la cercanía de la superficie de la partícula, ocasionando una disminución del potencial

electrocinético; por ello un incremento en la concentración de un simple electrolito conduce por consiguiente a la compresión de la DCE (Proal, 1997).

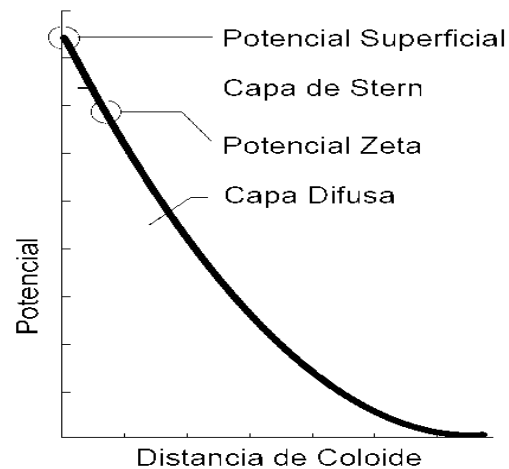


Figura 10. Potencial Z en la superficie coloidal

2.4.4 Fases de la TAE

2.4.4.1 Precipitación de sistemas coloidales

Aunque la primera fase de la TAE la constituye el proceso de formación de la suspensión, ésta no se llevaría a cabo sin la fase previa de formación de partículas coloidales. Esta formación puede ser por precipitación o por cristalización. En la TAE, se hace uso de la precipitación, que a diferencia de la cristalización requiere de solubilidades bajas para formar los coloides (Tabla 4). Se define como un procedimiento técnico de las operaciones unitarias, la cual surge mediante la adición de una sustancia hacia la solución, que lleva a la formación de un precipitado que puede ser amorfo o cristalino (Goesele, 1990).

Tabla 4. Comparación de productos de solubilidad de hidróxidos de metal

Hidróxido	Producto de Solubilidad Ks	Temperatura (°C)
Fe(OH) ₃	2.62 x 10 ⁻³⁹	25
Fe(OH) ₂	4.87 x 10 ⁻¹⁷	25
Cr(OH) ₃	6.70 x 10 ⁻³¹	25
Zn(OH) ₂	6.23 x 10 ⁻¹⁷	25
Ca(OH) ₂	4.68 x 10 ⁻⁰⁶	25
Mn(OH) ₂	5.61 x 10 ⁻¹⁴	25

La precipitación de cationes metálicos se realiza mediante la adición de NaOH, lo que permite la formación de hidróxidos de estructuras muy voluminosas (geles), por medio de enlaces de puentes de Hidrógeno. La ecuación general es:



Una condición necesaria para la precipitación, es que se lleve a cabo con la menor cantidad posible de NaOH (relación estequiométrica), para evitar la redisolución del hidróxido y con ello la formación de hidroxicomplejos al no controlar la adición de esta base.

Otro factor importante que hay que considerar para que se lleve a cabo la reacción de formación de hidróxidos es el control del pH, puesto que solo a valores específicos de este parámetro se realiza la precipitación del metal en estudio.

En la Tabla 5, se muestran las condiciones de pH para la precipitación de diferentes cationes en soluciones modelo (Proal, et al, 1999).

Tabla 5. Condiciones de pH durante la precipitación de cationes metálicos

Cationes Metálicos (Solución modelo)	Magnitud de pH (Inicio precipitación)	Magnitud de pH (Final precipitación)
Al ³⁺	4.22	5.78
Co ²⁺	7.63	9.01
Cu ²⁺	6.70	7.58
Fe ³⁺	2.42	4.35
Mg ²⁺	10.10	10.25
Mn ²⁺	9.81	10.25
Ni ²⁺	8.31	8.91
Zn ²⁺	6.98	8.60

*Respecto a su relación estequiométrica

2.4.4.2 Hidrofobización

Esta fase consiste en cambiar la naturaleza hidrofílica del sistema a hidrofóbica, mediante la adición de una sustancia de superficie activa, y es uno de los principios fundamentales para el éxito de la TAE, con respecto a otras tecnologías de remoción.

Laurent (1993), señala que entre más hidrofobizada esté la superficie de la partícula, mayor será el grado de humectación por el agente unificador y con mayor facilidad se formará el aglomerado; Canales (2002) estudió la técnica para eliminar especies de manganeso y hierro en modelos de agua residual y determinó una estequiometría óptima de 0.6 g surfactante/g de metal pesado. Sin embargo otros estudios para remover metales pesados demostraron un valor óptimo de 2.0 g surfactante/g de contaminante. Un parámetro importante es el control de la velocidad de agitación, para favorecer el choque de partículas y por ende la aglomeración (Cruz, 1997).

Proal et al. (1997) y Antuna (2007), han estudiado para la remoción de metales pesados al Oleato de Sodio ($C_{17}H_{33}COONa$) y Lauril Sulfato de Sodio (LSS), e incluso detergentes comerciales, obteniendo una alta eficiencia de hidrofobización.

En la Fig. 11, se muestra el modelo final de una partícula coloidal perfectamente hidrofobizada, la envoltura externa es la capa final del sistema.

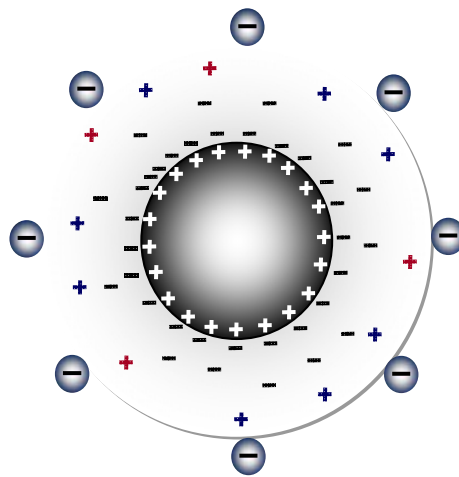


Figura 11. Modelo de partícula coloidal hidrofobizada

Esta fase es básica para la posterior aglomeración de las partículas; entre mas hidrofobizada sea la superficie de la partícula, mayor será el grado de actuación del agente unificador. Sin embargo si la dosis de la SSA es muy alta se corre el riesgo de formar micelas sobre la superficie de la partícula precipitada, volviéndose demasiado estables, lo que llevaría a una deshidrofobización sin posibilidad de aglomerar (Proal, 1997).

2.4.4.2.1 Sustancias de Superficie Activa

La actividad superficial es una propiedad que presentan muchos solutos al modificar la tensión superficial, ya sea para aumentarla o disminuirla debido a la característica de las SSA, por la presencia de constituyentes hidrofílicos (lipofóbicos) e hidrofóbicos (lipofílicos) en su estructura (Fig. 12), permitiendo el control de procesos interfaciales como la dispersión de sólidos, la flotación selectiva de minerales, la detergencia, la protección de superficies metálicas y la lubricación (Rubingh & Holland, 1990).

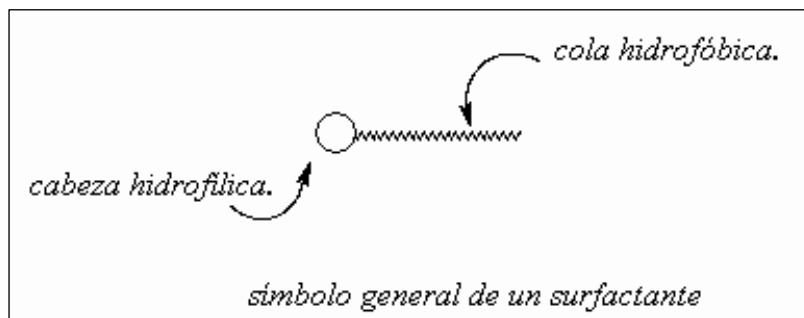


Figura 12. Representación esquemática de un surfactante.

2.4.4.2.2 Propiedades de las SSA

Las SSA poseen una tensión superficial menor que la del agua, su energía superficial tiende a reducirse en forma espontánea, son poco solubles en agua y tienden a adsorberse en la superficie sólida. Poseen un grupo hidrofílico que tiene una fuerte atracción por el solvente y un grupo hidrofóbico que tiene muy poca atracción por el solvente (Marín, 2003).

Se clasifican de acuerdo a la estructura de su molécula, o bien a su forma de disociación en agua. Cuando la parte liofílica tiene carga negativa se conocen como aniónicos, cuando tiene carga positiva son catiónicos y no iónica si carece de carga. Existen moléculas orgánicas que son de naturaleza dual, es decir contienen partes hidrofóbicas e hidrofílicas tal es el caso de jabones y detergentes, alcoholes de cadena larga, etc.; estas moléculas

tienden a migrar hacia la superficie de interfase, pero también puede formar auto-asociaciones llamadas micelas (Levine, 2004).

Los surfactantes aniónicos generalmente contienen en su cadena hidrocarbonatada grupos polares solubles que pueden ser de carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato; en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión metálico o un amonio. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo (Gloxhuber & Künstler, 1992).

Los surfactantes catiónicos representan en cuanto a su consumo, la tercera categoría con aproximadamente 5% del total, en general no son buenos detergentes ni espumantes con excepción de los óxidos de amina en su forma cuaternaria a pH ácido; sin embargo tienen dos propiedades importantes y casi únicas: a) se absorben sobre sustratos cargados negativamente y b) muchos de ellos tienen propiedades bactericidas. Este tipo de surfactantes se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro; la gran mayoría de ellos son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. Son excelentes agentes antiestáticos, hidrofobizantes, así como inhibidores de corrosión, y pueden ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico (Rubingh & Holland, 1990; Marín, 2003).

Los surfactantes no iónicos están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% del total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que poseen grupos hidrofílicos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéster del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso. Son los más utilizados en las formulaciones farmacéuticas debido a sus características de compatibilidad, estabilidad y bajo potencial de toxicidad; algunos de ellos son alcoholes de cadena larga, ésteres de glicerol, ésteres de ácidos grasos, amidas alifáticas y derivados del óxido de etileno (tweens) (Salager, 1998; Ahmed, 2010).

2.4.4.3 Balance hidrofílico-lipofílico

Otra importante característica de estas sustancias es su balance hidrofílico- lipofílico (HLB), es decir, las propiedades hidrofílicas de su grupo polar y lipofílicas (hidrofóbicas) del radical hidrocarburo. Algunos autores (Griffin, 1954 y Becher, 1957-1967), se han dedicado a estudiar esta propiedad de los principales agentes de superficie activa (Tabla 6), designando un valor específico para esta propiedad (Salager, 1998).

2.4.4.4 Concentración micelar crítica

La concentración micelar crítica (CMC), es la concentración mínima de surfactante a partir de la cual se forman micelas espontáneamente en una disolución. Este fenómeno puede entenderse recurriendo a las propiedades coligativas, las que dependen solamente del número de moléculas existentes en la solución y no de su naturaleza. Una de estas propiedades es la presión osmótica de la solución, la cual aumenta a medida que la concentración de soluto aumenta y la tensión superficial disminuye (Fig. 13) permaneciendo constante a determinada concentración del soluto (su CMC). Entre las moléculas de las SSA existen fuerzas atractivas (Van der Waals) las cuales son afectadas por la distancia que separa los grupos metilo de las moléculas vecinas y por fuerzas provenientes de la repulsión electrostática entre las cargas negativas de los grupos polares.

Tabla 6. Valores de HLB de algunos surfactantes

Nombre	Sustancia de Superficie Activa	HLB
Span 85	Trioleato de sorbitol (NI)	1.8
Span 65	Triestearato de sorbitol (NI)	2.1
Span 80	Monooleato de sorbitol (NI)	4.3
Span 60	Monoestearato de sorbitol (NI)	4.7
Span 40	Monopalmitato de sorbitol (NI)	6.7
Span 20	Monolaurato de sorbitol (NI)	8.6
Tween 81	Igual al Span 80 con poli-EO (NI)	10.0
Tween 65	Igual al Span 65 con poli-EO (NI)	10.5
Tween 21	Igual al Span 20 con poli-EO (NI)	13.3
Tween 60	Igual al Span 60 con poli-EO (NI)	14.9
Tween 80	Igual al Span 80 con poli-EO (NI)	15.0
Tween 40	Igual al Span 40 con poli-EO (NI)	15.6
Tween 20	Igual al Span 20 con poli-EO (NI)	16.7
Triton X-15	Igual al Span 20 con poli-EO (NI)	3.6
Triton X-35	Octil-fenol-3,5 EO (NI)	7.8
Triton X-45	Octil-fenol-4,5 EO (NI)	10.4
Triton X-114	Octil-fenol-7,5 EO (NI)	12.4
Sipex SB	Dodecil sulfato de sodio (AI)	40.0
Sipon L-22	Dodecil sulfato de amonio (AI)	31.0
Sipon LT6	Dodecil sulfato de trietanolamina (AI)	34.0
Oleato de sodio	Ácido cis-octadec-9-enoico; Ácido 9,10-octadecenoico	18.0
Neodol 25-7	Alcohol primario (C12-15) poli-EO (NI)	12.0

Las SSA de largas cadenas de hidrocarburo, principalmente las aniónicas, tienen la particularidad de formar sistemas dispersos heterogéneos termodinámicamente estables; su gran actividad superficial (debida al número de radicales $-CH_2-$), condiciona la espontánea formación de micelas bajo una concentración ligeramente superior a su CMC. La regla de Traube (ecuación 10) determina la relación entre el aumento del número de radicales con el aumento de su actividad superficial.

$$q_{n+1}/q_n = e^{\psi N/RT} \quad (\text{ec. 10})$$

Las estructuras esféricas, resultado del incremento en la concentración de las SSA (superior a su CMC), están constituidas por cadenas hidrocarbonadas dirigidas hacia el centro de la esfera y por grupos polares hidrofílicos dirigidos hacia la periferia, características de las micelas (Ravina, 1993).

Goddard en 1963 estableció la relación de la CMC con la constante de equilibrio K_M (ecuación 11):

$$-\ln K_M = n \ln(\text{CMC}) \quad (\text{ec. 11})$$

Asimismo su relación con la Energía Libre Estándar se representa por:

$$\Delta G^\circ = n RT \ln \text{CMC} \quad (\text{ec. 12})$$

Respecto al tema es importante considerar que las Isotermas de Tensión Superficial de las SSA de largas cadenas de hidrocarburos se diferencian de las de escasas cadenas de hidrocarburos por una disminución brusca de la tensión superficial (σ), con el aumento de la concentración de acuerdo a la ecuación de Gibbs (ecuación 6) y por la aparición del punto de inflexión (Fig. 13).

La mayoría de los autores coinciden en que la formación micelar está fundamentada en el surgimiento de nuevas fases, en donde la CMC es la concentración de saturación (Proal, 1997).

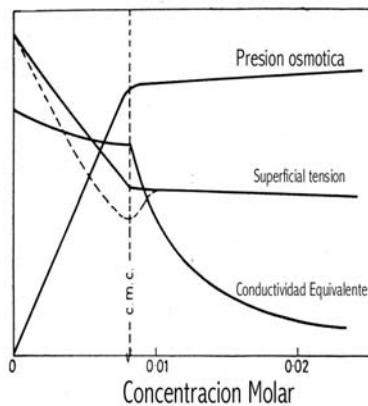


Figura 13. Concentración Micelar Crítica (CMC)

2.4.4.5 Sustancias de superficie activa naturales.

Aunque se reporta, a nivel mundial, un extenso número de publicaciones sobre el empleo de SSA como oleato de sodio y lauril sulfato de sodio para el tratamiento de aguas residuales y naturales altamente contaminadas con metales pesados (Proal 1997), actualmente hay recientes desarrollos en la biotecnología, que se han enfocado al estudio de agentes biosurfactantes (específicamente microorganismos) como agentes emulsificadores, espumantes, estabilizadores, etc., con aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica, agrícola y minera principalmente. Sin embargo en el Reino Vegetal hay especies que contienen compuestos químicos con características surfactantes, que se han venido sumando a este campo (Kosarik et al, 1987).

Las plantas (entre ellas las Agavaceas), contienen sustancias conocidas como metabolitos secundarios que son sintetizados de los procesos primarios e intervienen de manera indirecta en procesos clave como: reproducción, supervivencia, defensa y adaptación de las especies de las plantas. Dentro del grupo de los metabolitos secundarios se encuentran sustancias con propiedades tensoactivas, que como SSA tienen en su estructura constituyentes hidrofílicos e hidrofóbicos, los que potencializan su uso. Estas SSA naturales reciben el nombre de saponinas y están ampliamente distribuidas en el reino vegetal, siendo reportada en más de 100 familias de plantas (Hostettmann & Marston, 1995).

2.4.5 Humectación

El contacto entre la partícula sólida y el medio de unificación propicia el primer paso del proceso de aglomeración, por lo que la humectación tiene como función iniciar la formación de aglomerados. Las características de un medio unificador deben ser su inmiscibilidad con el agua y buen colector de partículas sólidas. El proceso se lleva a cabo cuando una gota del líquido unificador (puede ser un alcano) toma lugar sobre la superficie de una partícula sólida formando un ángulo de humectación θ . Este ángulo es la característica mas importante entre un líquido y una superficie sólida, ya que entre menor sea el ángulo mayor será el contacto entre las fases y mejor será el proceso de mojado. Se relaciona θ con las energías libres superficiales del cuerpo sólido γ_S y del líquido γ_L , así

como con su superficie libre específica en el límite superficial γ_{SL} , de acuerdo a la ecuación de Young-Dupré:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (\text{ec. 13})$$

De ahí que cuando $\theta = \theta^\circ$, se alcanza el máximo grado de humectación de la superficie y el proceso de mojado es óptimo (Menold, 1982; Laurent, 1993).

Kawashiwa (1986), señaló en sus estudios que una variable determinante para una buena humectación es la velocidad de agitación, la cual favorecerá la obtención de mayor número de colisiones entre las partículas teniendo como resultado el crecimiento de los aglomerados, producto de este proceso (humectación) y colección primaria de partículas alrededor del agente unificador y esto conlleva a la formación de los aglomerados en el sistema.

Estudios realizados han demostrado que el n-heptano es un excelente agente humectante, en dosis de 0,5 a 6.3 ml/g de metal y velocidades de agitación superiores a 300 rpm y tiempo óptimo de 15 min en la agitación (Proal et al., 1997).

2.4.6 Aglomeración

La etapa final de la técnica es la adición de un agente iniciador, esta sustancia debe ser inmisible con el agua. El agente iniciador se encarga de cambiar la carga superficial de la partícula de positiva a negativa, dando lugar a la redistribución de cargas en el sistema hidrofóbico coloidal permitiendo el crecimiento de los aglomerados, hasta llegar al equilibrio del sistema, mediante la coalescencia de las partículas y su crecimiento por colisión entre partículas (Proal, 1997).

Su función también radica en el control de sobredosis de agente acondicionador, reaccionando con los iones oleato libres. La sustancia que se ha utilizado como agente unificador es el cloruro de calcio (González, 2003).

2.5 AGAVES

El género *Agave*, perteneciente a la familia Agavaceae, es endémico de América. Mesoamérica es considerada como la región con la interrelación más compleja Sociedad-Agaves. A través de la historia a los agaves se le han conocido con diferentes nombres (Tabla 7).

Tabla 7. Nombres comunes de los agaves

Nombre	Lengua
Metl o mexcameatl	Mexica
Uada	Otomí
Doba	Zapoteca
Tacamba	Purépecha
Yabi	Mixteca
Magheih (maguey)	Española

Linneo en 1753 les designa el nombre genérico de *Agave*, que significa admirable (Gentry, 1982). En la Tabla 8 se presenta su clasificación científica.

Tabla 8. Clasificación taxonómica de los agaves

Reino	Plantas (<i>Plantae</i>)
Filum	Espermatofitas (<i>Spermatophita</i>)
Clase	Monocotiledoneas (<i>Monocotiledoneae</i>)
Orden	Liliales (<i>Liliales</i>)
Familia	Agavaceas (<i>Agavaceae</i>)
Genero	<i>Agave</i>
Especie	Spp
Nombre	<i>Agave</i> spp

2.5.1 Distribución geográfica y aspectos ecológicos

El género *Agave* se distribuye desde el sur de Estados Unidos, a México, Centroamérica, Venezuela, Colombia, Perú, Bolivia, Paraguay, hasta las islas caribeñas. Se considera que en México existen 150 de las 200 especies de agaves reportadas, representando aproximadamente el 75% del total mundial por lo que se considera a este país su centro de origen, mayor riqueza, diversidad y endemismo (García-Mendoza, 2007).

Los agaves se pueden desarrollar desde el nivel del mar en las dunas costeras, hasta en bosques mesófilos a 3300 msnm, con preferencia en altitudes de 800 a 2500 msnm. Se encuentran también en menor proporción en selvas altas o medianas del sur y sureste del país. Se asocian con todo tipo de paisaje, preferentemente en los matorrales xerófilos del Altiplano, tanto en el desierto Sonorense, como en el Chihuahuense y en las zonas semiáridas del sur de México, también se encuentran en los bosques templados de la Sierra Madre Oriental, Sierra Madre Occidental, Sistema Volcánico Transversal y Sierras de Oaxaca y Chiapas (Fig. 14). Los Estados con mayor diversidad de especies de Agaves son: Oaxaca, Chihuahua, Sonora, Coahuila, Durango y Jalisco (García-Mendoza, 2002; Colunga-García et al., 2007).



Fuente: Colunga-García, 2007. CONABIO

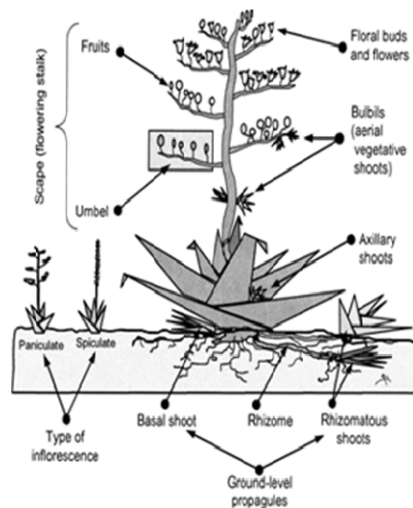
Figura 14. Distribución de Agaves en México

2.5.2 Descripción

Los Agaves son plantas perennes que presentan raíces fibrosas y duras, con tallo corto y grueso raramente alargado; sus hojas se encuentran dispuestas en roseta, crecen en forma de cono sobrelapadas, son gruesas con parénquima esponjoso, están cubiertas por una capa externa de cera; el sistema vascular de estas plantas circula por sus hojas, creando fibras por todo lo largo de la hoja, por lo que son duras, rígidas y fibrosas en el centro, sus márgenes presentan espinas ganchudas o rectas, características de cada especie, su permanencia en la planta es de 12 a 15 años. Su inflorescencia se presenta en forma de espiga o panoja con escapo (pedúnculo) largo y semileñoso, puede estar ramificada (panícula) o no ramificada (racimo o espiga); las flores son bisexuales con 6 tépalos unidos debajo del ovario con forma de estructura tubular o acampanada, de color amarillo o verdoso principalmente; el fruto es una cápsula seca con semillas aplanadas de color negro. Su reproducción puede ser de tipo sexual (por semillas) o asexual (vegetativa), la mayoría de las especies usan ambos mecanismos. Pueden ser polinizados por murciélagos, insectos y colibríes (Fig. 15). La mayoría de los agaves (sobretudo los del Norte de México) dan frutos solamente una vez en su vida. La planta muere cuando el fruto madura (González et al., 2009; Fernández, 2005).

2.5.3 Usos

Desde tiempos de la época prehispánica (10,000 a 8,000 años a.c.), debido al profundo conocimiento que tenían los indígenas acerca de la naturaleza, el uso de los agaves era parte de sus actividades principales; se estima que el origen mismo de la agricultura de la región está ligado a estas plantas.



Fuente: Izacaga & Ecurra, Am. J. Bot., 2002

Figura 15. Morfología de una planta de *Agave*

Existen registros arqueológicos e históricos de su uso como alimento, fibra, bebida alcohólica y en la elaboración de terrazas agrícolas. De sus pencas obtenían hilos para la elaboración de costales, tapetes, morrales, ceñidores, redes de pesca y cordeles. Las espigas se usaban como agujas o clavos y las pencas completas eran utilizadas como tejas para techar las casas, mientras que los quiotes servían como vigas o como cercas para delimitar terrenos. También las raíces se usaban para elaborar cepillos, escobas y canastas. Del jugo de la planta se extraía miel y además de obtener el pulque, bebida ritual por excelencia para ellos. Actualmente la mayoría de estos usos se presentan, aunque en menores dimensiones. En general los agaves se dividen en tres grupos en función de su uso: a) productores de bebidas fermentadas (pulque) como el *Agave salmiana* b) productores de bebidas destiladas (mezcal y tequila) como *Agave durangensis* y *Agave tequilana*, c) productores de fibras como la lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torrey) y el henequén (*Agave fourcroydes* Lem.) (Ramírez, 1995).

2.5.3.1 Agaves mezcaleros

El uso del mezcal, no sólo es en relación con el ceremonial y la fiesta, sino también como "remedio curativo" en la medicina popular. Se produce en casi todos los lugares de México donde hay Agaves, siendo famosos los mezcales de Oaxaca y los del norte del país (CONABIO, 2006).

Para la elaboración de mezcal se utilizan como materia prima los tallos centrales de plantas maduras (de seis a ocho años), que reciben el nombre de "piñas" las cuales se les despojan de sus hojas y raíces. Algunos agaves productores de mezcal son: *A. angustifolia*, *A. salmiana*, *A. durangensis*, *A. kawinskri*, *A. popaforum*, *A. cuprata*, *A. pacifica*, entre otros (Colunga-García & Zizumbo-Villarreal, 2007).

2.5.3.1.1 *Agave durangensis*

Se reportan de 24 a 29 especies de Agaves en el estado de Durango (Fig. 16), entre ellas el *Agave durangensis*, considerada endémica de la región que se localiza al sur del Estado de Durango y al Norte del Estado de Zacatecas (González et al., 2009; García & Galván, 1995).

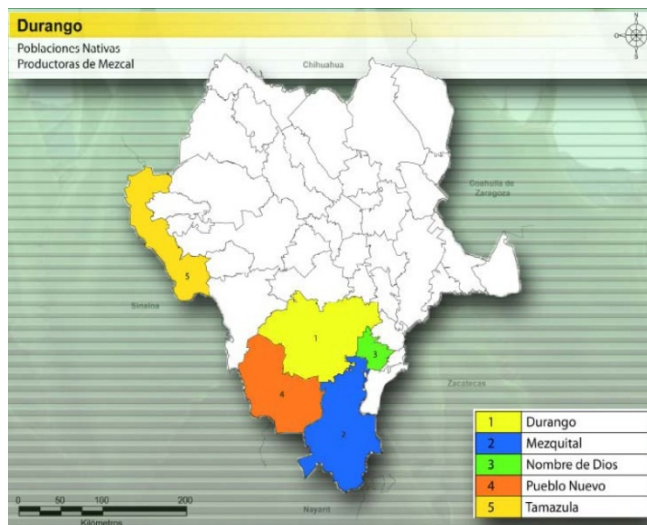


Figura 16. Distribución de agaves mezcaleros

Tiene rosetas de tamaño medio a grande, generalmente con dimensiones de 80 a 150 cm de alto y de 120 a 180 cm de ancho, de tallo corto no evidente, con hojas de 40 a 90 por 14 a 22 cm; su inflorescencia es en forma de panícula de 7 a 8 m de alto. Crece en colonias dispersas como poblaciones silvestres en suelos rocosos y bajadas con grava en matorrales y pastizales, entre los 1700 a 2600 m. En la Sierra El Registro ubicada en los municipios Durango-Nombre de Dios, se encuentran poblaciones características de esta especie (González et al., 2009).

Su uso se limita al aprovechamiento de la piña para la elaboración de mezcal tanto a nivel artesanal como industrial, quedando las hojas como residuo durante el proceso de jimado (Fig. 17) las cuales representan aproximadamente el 50% de la planta. De acuerdo a su composición química, este material foliar desechado en el campo es rico en metabolitos secundarios (Granados-Sánchez D., 1999).



Fotos Hernández Y., 2009

Figura 17. Proceso de jimado

2.5.4 Saponinas

Las saponinas son glicosidos de alto peso molecular no volátiles con actividad surfactante formados por el metabolismo secundario de gran parte del Reino Vegetal. Su nombre (*sapo*: jabón), se debe a su actividad superficial, ya que tienen propiedades detergentes, forman espumas estables en agua, muestran actividad hemolítica y son tóxicas para peces. En general están formados por aglicones no polares unidos a una o mas moléculas de monosacáridos (Fig.18).

Esta combinación de estructuras polares y no polares explica la capacidad tensoactiva descrita para este tipo de compuestos (Vincken et al., 2007)

Químicamente el término saponina define un gran grupo de moléculas de diferentes estructuras tales como esteroides y triterpenos glicosilados, los cuales presentan un precursor común: el óxido de escualeno. La parte aglicón de la estructura es llamada genina o sapogenina. Dependiendo del tipo de genina presente en su estructura, las saponinas pueden clasificarse como: glicósidos triterpénicos, glicósidos esteroidales y alcaloides glicoesteroidales; su diferencia radica en que las saponinas esteroidales han eliminado tres de sus radicales metilos, mientras que las saponinas triterpénicas los mantienen intactos, además algunos triterpenos no presentan el sistema policíclico característico de esterano; los alcaloides glicoesteroidales presentan un átomo de nitrógeno intrínseco y característico en la estructura del aglicón, por lo que quedan separados de los otros grupos (Mangas, 2009).

El grupo de monosacáridos generalmente es glucosa, arabinosa o xilosa; en función del número de cadenas de azúcares reciben el nombre de saponinas monodesmosídicas, bidesmosídicas y tridesmosídicas, estas últimas no son frecuentes en el reino vegetal (Hostettmann & Marston, 1995).

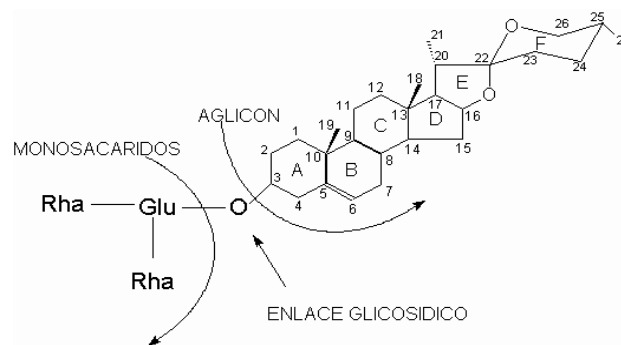


Figura 18. Estructura de las saponinas

El contenido de saponinas en la planta depende de factores como género-especie, edad, estado fisiológico, localización geográfica y órgano vegetal (Tabla 9). Hay plantas (*Panax ginseng*, *Dolichos kilimandscharicus*, alfalfa, etc.), donde se encuentran en la raíz, mientras que en otras (Agaves, Yucas, *Centella asiatica*, etc.) están en la parte aérea concretamente en las hojas (Blunden et al, 1978; Kim et al., 2004; Ozlem et al, 2007).

2.5.4.1 Actividad tensoactiva de las saponinas

Las saponinas actúan como agentes de superficie activa debido a la constitución de su estructura: un aglicón soluble en lípidos y cadena de azúcares soluble en agua. Esta característica le confiere propiedades de detergente, humectante, emulsificante y espumante (Wang, et al., 2005).

Un estudio realizado para medir la tensión superficial de las saponinas, permitió comparar su actividad tensoactiva con el tween 80 y el lauril sulfato de sodio (LSS) con comportamiento similar de las saponinas con respecto a esos dos surfactantes (Tabla 10).

Tabla 9. Contenido de saponinas en plantas

Source	Saponin content (%)	Reference
Soybean	0.22–0.47	Fenwick et al., 1991
Chickpea	0.23	Fenwick et al., 1991
Green pea	0.18–4.2	Price et al., 1987
Quillaja bark	9–10	San Martin and Briones, 1999
Yucca	10	Oleszek et al., 2001
Fenugreek	4–6	Sauvaire et al., 2000
Alfalfa	0.14–1.71	Fenwick et al., 1991
Licorice root	22.2–32.3	Fenwick et al., 1991
American ginseng:		Li et al., 1996
Young leaves	1.42–2.64	Li et al., 1996
Mature leaves	4.14–5.58	Li et al., 1996
Roots (4 year old)	2.44–3.88	Price et al., 1987
Oat	0.1–0.13	Price et al., 1987
Horse chest nut	3–6	Price et al., 1987
Sugar beet leaves	5.8	Fenwick et al., 1991
Quinoa	0.14–2.3	

Fuente: Ozlem et al., 2007

Tabla 10. Características tensoactivas de las saponinas y otros surfactantes

Conc (%)	Biosaponinas PT	Tween 80	LSS
0.5	43.0	47.4	42.4
1.0	43.9	45.8	41.4
1.5	44.7	46.6	39.9
2.0	44.2	45.2	37.8
2.5	44.4	43.8	38.3
3.0	44.3	45.6	41.0
3.5	44.1	44.5	39.4
4.0	44.5	43.8	41.2
4.5	44.0	44.0	40.4
5.0	44.2	45.2	39.2

Fuente: Bio-botanica Inc., 2010

2.5.4.2 Usos y aplicaciones de las saponinas

Las saponinas debido a sus características, se han aplicado en diferentes campos. En la industria farmacéutica, han sido ampliamente usadas como sustancias activas por sus propiedades antiinflamatorias, antihipertensivas y anticancerígenas (Ghoghari & Rajani, 2006).

Se ha evaluado su capacidad de incrementar la eficiencia alimentaria en animales de engorda (William et al., 2007).

También debido a sus propiedades de sustancia de superficie activa ha encontrado aplicación en la remoción de metales pesados, como en la remediación de sitios contaminados (Homes & Nygaard, 1993).

2.5.4.3 Métodos de obtención y caracterización

La caracterización completa de las saponinas incluyen procesos de extracción, desengrase, aislamiento, purificación y elucidación estructural (Hostettmann, 1995).

- I Desengrase. Consiste en eliminar los compuestos lipídicos mediante el uso de solventes como el hexano y el éter de petróleo. Para la obtención del extracto crudo de saponinas se emplean solventes polares como: metanol, etanol y n-butanol o mezclas hidroalcohólicas.
- II Hidrólisis. Cuando se requiere eliminar otros compuestos presentes en los extractos alcohólicos se realiza una hidrólisis para liberar las sapogeninas de los grupos de monosacáridos, con ácido mineral como catalizador.
- III Identificación y Caracterización. Se realiza a través de técnicas cromatográficas como la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).
- IV Elucidación estructural. Se lleva a cabo haciendo uso de técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (NMR), para lo cual es necesario llevar a cabo procesos de aislamiento y purificación con métodos cromatográficos como las cromatografías de capa delgada preparativa (CCDP) y de columna (CC), empleando como adsorbentes alúmina, sílicagel de diferentes granulometrías y sephadex LH-20.

2.5.4.4 Estudios realizados con saponinas

Yu-Lan et al., en 2007 realizaron la extracción de saponinas empleando solventes orgánicos polares: metanol, etanol y n-butanol, por maceración a 18, 72 y hasta 15 días, seguida de un desengrase con hexano y cloroformo.

Ghoghari & Rajani, en 2006 estudiaron la hidrólisis de los extractos de saponinas caracterizándolos como sapogeninas, para evitar la probable interferencia de otros compuestos.

Lamidi et al. en 1995 y Crespín et al. en 1994, de manera independiente llevaron a cabo estudios para la identificación y cuantificación de saponinas por HPLC, de los extractos de material foliar.

Lu et al. (2007), realizaron estudios de identificación de saponinas por HPLC y detectaron picos de absorción dentro de un intervalo de 250 a 350 nm, obteniendo formas espectrales específicas de saponinas, diferentes a otros metabolitos (flavonoides), frecuentemente extractados bajo las mismas condiciones.

3. JUSTIFICACIÓN

La presencia de altas concentraciones de arsénico en el agua destinada al uso y consumo humano se ha convertido en una problemática mundial. En 21 países se ha registrado un riesgo potencial a la salud de millones de habitantes. Algunos de los más importantes por el número de personas expuestas son Bangladesh, Bengal, la India, Argentina, Chile y México. En regiones de clima árido y semiárido se presenta esta problemática debido a una contaminación natural principalmente. En México, algunos de los Estados que han reportado presencia de este elemento en concentraciones superiores a los límites máximos permisibles que establece la normatividad mexicana para agua destinada al uso y consumo de la población son: Chihuahua, Durango, Coahuila, San Luis Potosí, Guanajuato, Aguascalientes y Baja California. Aunado a este tipo de contaminación, se presenta la generada por la industria minera (jales) y las prácticas agrícolas (uso de pesticidas y plaguicidas). Esto constituye un riesgo potencial de deterioro ambiental, daños a la salud pública y limitaciones para el desarrollo económico.

Las tecnologías tradicionales para el tratamiento del agua, presentan desventajas asociadas principalmente a los costos y a la generación de cantidades altas de lodos. Como técnica alternativa se ha desarrollado la Técnica de Aglomeración esférica, para la remoción de metales pesados. Para poder remover el arsénico empleando la TAE, se hace necesario investigar y optimizar las etapas de precipitación e hidrofobización, puesto que en ellas radica la principal ventaja de la TAE con respecto a otras técnicas empleadas para remover arsénico, además de obtener, caracterizar y analizar la aplicación de un surfactante de origen natural en la remoción de arsénico, lo que permite la sustitución del surfactante comercial.

Antecedentes bibliográficos señalan la presencia de un constituyente químico en las Agavaceas, que por sus características tensoactivas recibe el nombre de saponina y que ha sido objeto de estudio en varias áreas (medicina, farmacia, etc.), por sus propiedades surfactantes y hemolíticas principalmente. Durango tiene hábitats naturales de *Agave durangensis*, el cual se utiliza para la elaboración de mezcal, quedando como residuo en

campo el material foliar, mismo que puede emplearse para la obtención de saponinas, lo que presentaría una alternativa para el aprovechamiento integral de esta planta en el tratamiento de agua contaminada con arsénico y metales pesados, mediante la TAE.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Remover el arsénico presente en el agua destinada al uso y consumo humano por la Técnica de Aglomeración Esférica mediante la utilización de una sustancia de superficie activa de origen natural que minimice los costos de operación al sustituir a un surfactante comercial y que permita sentar las bases para la remoción de especies de arsénico in situ.

4.2 Objetivos Particulares

- 4.2.1 Desarrollar el proceso de remoción para arsénico por la técnica de aglomeración esférica, aplicando un agente de superficie activa comercial, con especial énfasis en la etapa previa de precipitación-adsorción para la formación de coloides.
- 4.2.2 Obtener y caracterizar un agente de superficie activa natural a partir de residuo foliar de *Agave durangensis*, para su aplicación en la fase de hidrofobización de la técnica de aglomeración esférica para la remoción de arsénico presente en cuerpos de agua.
- 4.2.3 Optimizar la remoción de arsénico con el extracto de saponina, como sustancia de superficie activa obtenido de material foliar de *Agave durangensis*.
- 4.2.4 Obtener los parámetros fisicoquímicos óptimos para la remoción de arsénico en modelos de agua y en muestras reales de agua utilizando los extractos de saponinas y del oleato de sodio, como sustancias de superficie activa en la técnica de aglomeración esférica y desarrollar un Modelo Estadístico de Respuesta del proceso.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

Las etapas que se consideraron para la realización de este estudio fueron las siguientes:

1. Obtención y caracterización de saponinas.
 - 1.1. Ubicación y selección de los sitios de colecta de *Agave durangensis*.
 - 1.2. Colecta de material foliar.
 - 1.3. Preparación de material foliar.
 - 1.4. Preparación de extractos.
 - 1.5. Caracterización de extractos por HPLC-DAD.
2. Remoción de Arsénico por la TAE empleando Oleato de Sodio como SSA
 - 2.1. Modelos de agua
 - 2.2. Muestras reales
3. Remoción de Arsénico por la TAE empleando extractos de saponinas como SSA
 - 3.1. Modelos de agua
 - 3.2. Muestras reales

El desarrollo experimental llevado a cabo se presenta de manera esquemática en el anexo

1.

5.1 Obtención y Caracterización de saponinas

5.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta

El *Agave durangensis* se ha reportado en los municipios de: Durango, Nombre de Dios y El Mezquital, del Estado de Durango (Fig. 19). De estos sitios se seleccionó la Sierra del Registro, por su cercanía a la ciudad de Durango y por estar identificada como una población endémica de esta especie (Fig. 20). Las coordenadas del sitio de colecta son: 24° 00' N y 104° 23' W, con una elevación de 1971msnm.



Figura 19. Poblaciones naturales de *Agave durangensis*



Figura 20. Selección de sitios en la Sierra del Registro

5.1.2 Colecta de material foliar

Se seleccionaron 20 plantas en pie, y 5 en proceso de jimado, de las cuales se tomaron dos muestras, una para enviarse al Herbario del CIIDIR Durango, para su registro e identificación y otra para pruebas de laboratorio (Fig. 21).

Se tomaron datos de campo y se colocaron bolsas negras para su traslado al laboratorio.



Figura 21. Poblaciones nativas del agave y colecta en campo

5.1.3 Preparación del material foliar.

A las hojas se les eliminó las espinas y se cortaron en trozos grandes para posteriormente almacenarlas en refrigeración a 4°C.

Se les eliminó la cutícula y se cortaron en trozos más pequeños para facilitar el secado, el cual se realizó a 40°C, hasta peso constante. Una vez seco el material se pasó a una operación de molienda, para facilitar el contacto con el solvente en el proceso de extracción (Fig. 22).



Figura 22. Preparación del material foliar

5.1.4 Preparación de extractos.

La extracción se realizó por maceración en etanol al 70%, en oscuridad. Los parámetros fueron:

- ▶ Hidromódulo: $\frac{1}{2}$ (w/v)
- ▶ Agitación: 30 rpm
- ▶ Tiempo de contacto: 72 horas
- ▶ Temperatura de maceración: ambiente

Posteriormente se llevó a evaporación hasta sequedad a vacío en un rotavapor marca Bucci (Fig. 23).



Figura 23. Obtención de extractos

5.1.5 Caracterización de extractos.

5.1.5.1 Pruebas de Identificación preliminar de saponinas

Las pruebas empleadas fueron: Ensayo con agua caliente y reacción Liebermann-Burchard.

El ensayo con agua caliente consistió en disolver una porción del extracto concentrado en agua caliente, durante 15 min., agitando posteriormente en un vortex durante 3 min. Se observó formación de espuma, con una altura equivalente a aproximadamente el doble del extracto disuelto, que permaneció por más de 30 min (Fig. 24).

La prueba de Liebermann-Burchard consistió en hacer reaccionar el extracto de saponinas con diclorometano, ácido acético y ácido sulfúrico, para desarrollar una coloración específica (Fig. 24).

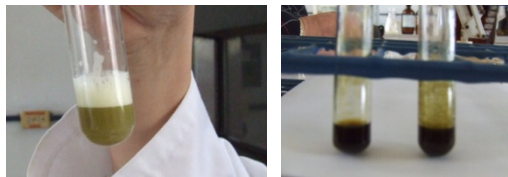


Figura 24. Pruebas preliminares

5.1.5.2 Identificación de saponinas por HPLC

La identificación de las saponinas se realizó por HPLC, empleando un equipo marca Perkin Elmer serie 200 (Fig. 25), con detector de arreglo de diodos.

Las condiciones para determinar el perfil de saponinas fueron:

- ▶ Analisis: HPLC/DAD
- ▶ Extractos: 20 μ L
- ▶ Método de gradiente acetonitrilo-agua (Tabla 11)
- ▶ Columna: Brownlee Analytical C18 (4.6 \times 250 mm, 5 μ m).

- ▶ λ : 260 y 340 nm



Figura 25. HPLC con detector de arreglo de diodos

Los datos espectrales fueron:

- ▶ Detector: Arreglo de Diodos (DAD), Perkin Elmer Series 200
- ▶ Intervalo: 220-400 nm
- ▶ Estandar de saponinas S452
- ▶ Número de muestras: 10 por triplicado

Tabla . Condiciones del método de Gradiente

Time	Flow	%A	%B
0.5	0.8	100	0
12	0.8	91	9
20	0.8	87	13
40	0.8	68	32
42	0.8	67	33
52	0.8	57	43
60	0.8	57	43
65	0.8	100	0

5.1.5.3 Contenido de saponinas en los extractos

Para determinar la concentración de saponinas se hizo uso de un análisis de regresión lineal, empleando como referencia saponina comercial marca Sigma. El intervalo de concentraciones de la curva de calibración fue de 0.05-2.50 mg/L. Se analizaron 10 muestras independientes y los resultados se expresaron en mg/g de tejido seco.

La ecuación de la curva fue:

$$\text{Abs}_{260\text{nm}} = 4.3224 [\text{Saponinas}] + 1.7653 \quad (\text{ec. 14})$$

Con un coeficiente de correlación de 0.9797

5.2 Remoción de Arsénico por la TAE con

Oleato de Sodio como SSA

Esta primera parte consistió en desarrollar la TAE para la remoción de arsénico, puesto que no se tenían referencias anteriores para este elemento. Para ello se utilizó como agente de superficie activa al oleato de sodio, por su eficiencia comprobada en hidrofobización (Proal, 1997).

Previo al diseño de los experimentos se realizó un análisis bibliográfico para seleccionar los sitios de muestreo, tomando como criterio comunidades mineras.

5.2.1 Muestreo de pozos.

Como se mencionó el objetivo de iniciar con el muestreo fue considerar valores lo más cercanos a la realidad, en el diseño de los modelos de agua.

Para el muestreo se seleccionó el acuífero Cedral-La Paz-Matehuala, ubicado en el estado de San Luis Potosí (Fig. 26), mismo que abastece a las localidades de Matehuala, Villa de la Paz y El Cedral.

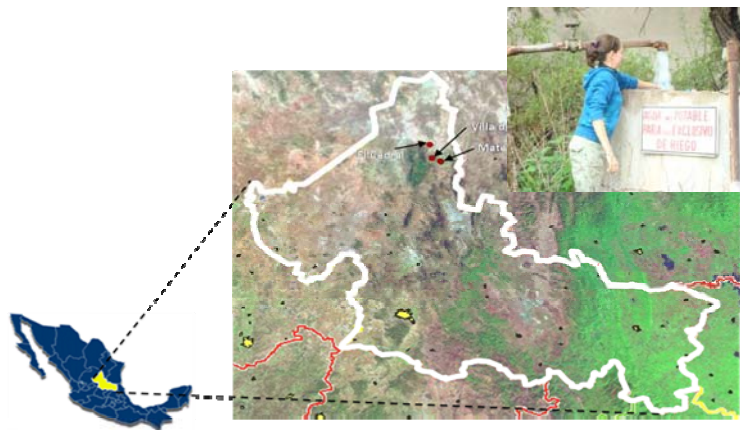


Figura 26. Sitios de muestreo en San Luis Potosí

La toma de muestras se realizó de acuerdo a las especificaciones de la NOM-AA-51-1980. Se colectaron de los pozos de extracción, se preservaron en medio ácido y se trasladaron a temperatura de refrigeración (4°C). Los datos de campo se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Datos de los sitios de muestreo de agua

Fecha	Muestra	Sitio	Localidad	Coordenadas
07-jul-08	1	Canal de Cerrito Blanco	Matehuala	23°40'30" N 100° 34'98" W
08-jul-08	2	Pozo del Hotel las Palmas	Matehuala	23°39'46" N 100° 38'15" W
08-jul-08	3	Pozo "La Boca"	Villa de la Paz	23°39'18" N 100° 42'53" W
08-jul-08	4	Mina "El Pilar"	Villa de la Paz	23°40'82" N 100° 42'53" W
08-jul-08	5	Baño "Hotel las Palmas"	Matehuala	23°39'46" N 100° 38'15" W
09-jul-09	6	Pozo "Fuente San Isidro"	El Cedral	---

5.2.1.1 Análisis de las muestras de agua

En campo se midió pH, conductividad, temperatura y cloro residual. Posteriormente se analizaron por AA, el arsénico y los metales pesados que pueden influir en el proceso de la técnica y/o que son también de importancia toxicológica. Estos metales fueron: fierro, manganeso, plomo, zinc, cobre, cadmio, cromo y calcio.

Las muestras se analizaron en el equipo de Espectrofotometría por Absorción Atómica marca *PERKIN-ELMER*, modelo *AAAnalyst 700*, por flama y horno de grafito (Figura 27), en el Laboratorio Central de Instrumentación del CIIDIR-IPN Unidad Durango. Las condiciones de análisis de As y metales pesados se muestran en la Tabla 13.



Figura 27. Espectrofotómetro de absorción atómica

Tabla13. Especificaciones del análisis por EAA

Elemento	Técnica	Longitud de onda nm	Límite de detección mg/L
Arsénico total	Horno de grafito	193.7	0.002
Fierro	Horno de grafito/Flama	248.3	0.002/6.0
Manganeso	Horno de grafito	279.5	0.002
Plomo	Horno de grafito	283.3	0.002
Zinc	Horno de grafito	213.4	0.002
Cobre	Horno de grafito	324.8	0.002
Cadmio	Horno de grafito	228.8	0.004
Cromo	Horno de grafito	357.9	0.002
Calcio	Flama	422.7	3.5

5.2.2 Modelos de agua

Para evitar interferencias de otros compuestos, se optó por trabajar primero con soluciones de concentraciones conocidas, llamadas modelos de agua.

5.2.2.1 Establecimiento del desarrollo experimental

Consistió en determinar las etapas experimentales que fueron:

- A. Diseño de los modelos
- B. Pruebas de oxidación
- C. Realización de la TAE en modelos
- D. Análisis estadístico

5.2.2.2 Diseño de los modelos de agua

La concentración a estudiar se seleccionó en función de los datos mas altos de concentración de los pozos muestreados. Se prepararon los modelos con concentración inicial de 50 mg/L, a partir de estándares certificados de As(III) de 1000 mg/L, marca Perkin Elmer. El volumen empleado de solución de arsénico por experimento fue de 250 ml, por lo que se prepararon soluciones madre de 1000 mL, para eliminar errores en las réplicas de los experimentos en condiciones similares.

5.2.2.3 Pruebas de oxidación

Las tecnologías convencionales hacen uso de un proceso previo de oxidación, ya que la remoción es mayor para el As(V), por lo que para iniciar este estudio se estimó conveniente incluir este proceso. Se llevó a cabo una oxidación del As(III) por el método de aireación con dos bombas marca *élite*, con un flujo de 5 L/min cada una.

Debido a que no se cuenta con el equipo y material necesario para conocer la especie de As presente, se decidió tomar como variable a optimizar, el tiempo de aireación, aplicando la técnica de aglomeración esférica. Los tiempos de oxidación fueron: 0, 1, 3, 5, 10, 24, 30 y 40 horas.

5.2.2.4 Desarrollo de la TAE en modelos de agua

El desarrollo de la técnica de aglomeración esférica se llevó a cabo a temperatura ambiente, (20 a 25 °C), y a agitación constante a una velocidad de 300 rpm, debido a que a menores velocidades angulares no se logran suficientes choques de tipo cinético entre las partículas, condición fundamental en la TAE (Cruz, 1997).

El sistema de agitación constó de dos rotores marca Caframo* modelo RZR1 con propelas de acero inoxidable de 3.5 x 2.5 cm. Como recipientes de reacción se utilizaron matraces redondos de fondo plano de 500 ml, con deflecciones para crear agitación tipo vortex (Fig. 28).

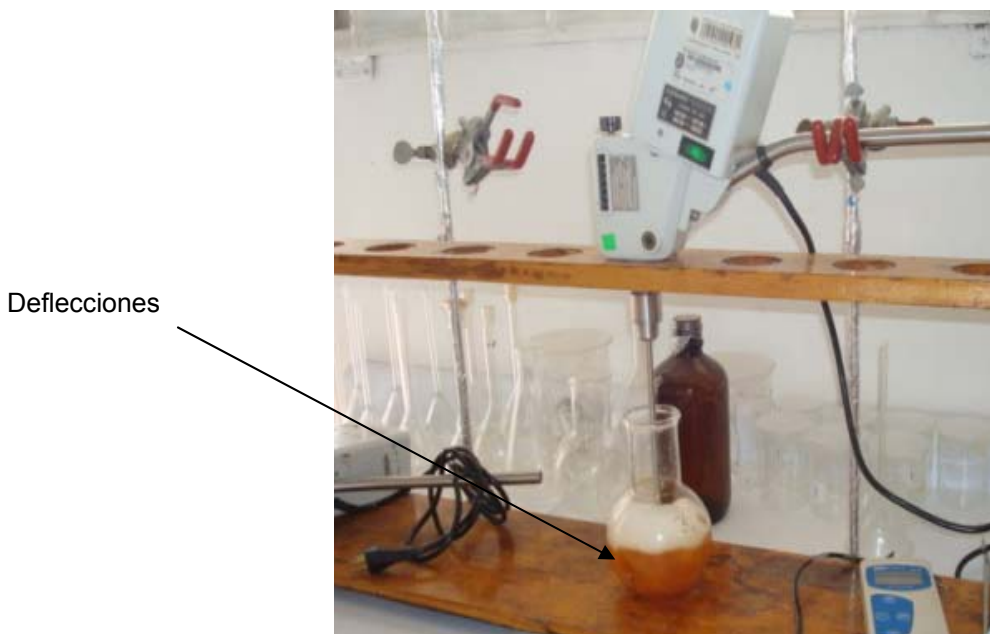


Figura 28. Sistema de agitación

Para la remoción de arsénico es necesario estudiar la adsorción-precipitación de este elemento, debido a que es un metaloide. Se utilizó como agente precipitante al FeCl_3 (empleado en procesos de coagulación y co-precipitación).

La adición de estas sales a la solución de As y el control del pH en valores adecuados mediante la adición de NaOH, se realizó para propiciar la formación de coloides de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sobre los cuales se adsorbieron los iones tanto de As(III) como de As(V), y poder estudiarlo como arsénico total (As_{Tot}). La reacción que se lleva a cabo es:



Se trabajó dentro del rango favorable de pH para el FeCl_3 , que fue entre 6.5 y 8.0 (McNeil, 1997). En la Fig. 29, se observa la apariencia de los modelos debido a la adición de FeCl_3 y a la modificación del pH.

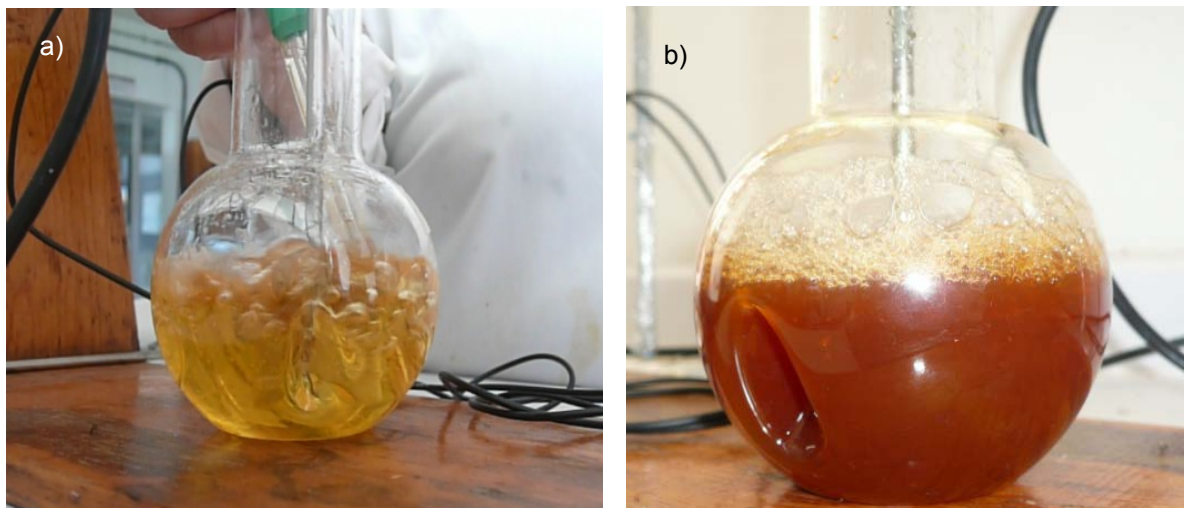


Figura 29. Etapa de precipitación: a) Adición de FeCl_3 . b) Precipitación por la adición de NaOH hasta pH adecuado

La dosis de coagulante dependió de la concentración inicial de arsénico; para poder determinarla se basó en datos reportados en la bibliografía (Castro de Esparza, 2004), pero con el objetivo de utilizar dosis mucho menores a las reportadas.

Durante la fase de precipitación se tomaron alícuotas para su análisis por microscopía electrónica de barrido, para poder evidenciar la formación de partículas coloidales.

Después de la precipitación se llevaron a cabo las siguientes fases propias de la TAE: hidrofobización, humectación y crecimiento de los aglomerados; para estas fases se

tomaron los parámetros fisicoquímicos ya optimizados en trabajos anteriores para remover metales pesados (Proal, 1997; Cruz, 1997; Canales, 2002; Gonzales, 2003; Antuna, 2008).

Los parámetros con mayor importancia en la TAE son el pH, el tiempo de agitación, la velocidad de agitación y el tipo y dosis de reactivos.

En la Tabla 14 se muestran los valores de estos parámetros utilizados en esta etapa de la investigación.

Tabla 14. Valores de parámetros en estudio

Etapa de la TAE	pH	Tiempo de agitación (min)	Reactivo	Dosis/g contaminante
Precipitación	7.3 – 7.6	20	FeCl ₃	32 g
Hidrofobización	-	30	Oleato de sodio	2 g
Humectación	-	15	n-heptano	6.3 ml
Aglomeración	-	90	CaCl ₂	10 ml

Fuente: (Proal 1997, Cruz 1997, Canales 2002, Gonzáles 2003 y Antuna 2008)

Se utilizó FeCl₃ marca J.T. BAKER (peso molecular: 162.19 g/gmol), en soluciones de concentración 1.0 M. La SSA utilizada fue preparada a partir de una sal de Oleato de Sodio (C₁₈H₃₃O₂nNa) marca SIGMA CHEMICAL, a una concentración de 8.2 g/L. Para la humectación (unificación de las partículas), se utilizó n-Heptano marca SIGMA CHEMICAL. El crecimiento de aglomerados se llevó a cabo adicionando una solución 1.0 M de CaCl₂.

En las imágenes 1 a 5 de la Fig. 30, se observa la secuencia de la remoción de As mediante la técnica en estudio y con FeCl₃ como agente coagulante.

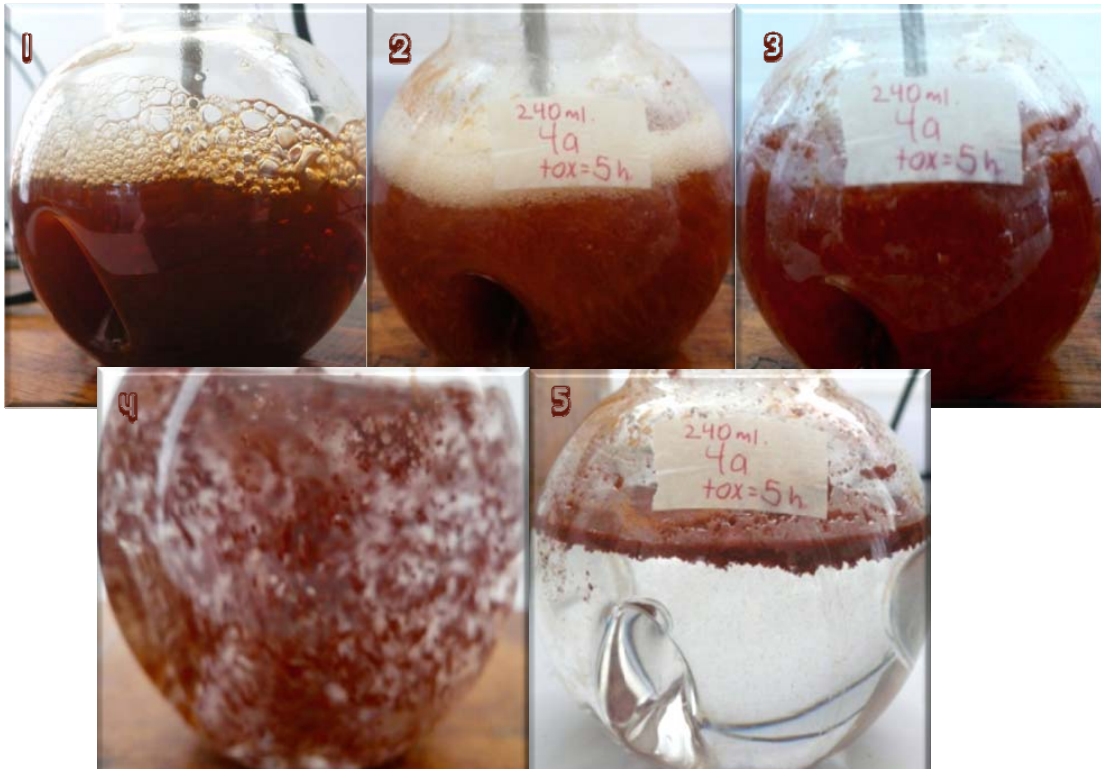


Figura 30. Experimentos de las fases de la TAE

Al final del proceso se filtró adecuadamente (dos filtraciones con papel filtro número 42) la solución, para retirar los aglomerados y una vez secos, se les determinó sus dimensiones. La solución tratada, se llevó a un análisis por EAA (previas digestiones ácidas), para poder determinar los porcentajes de remoción del As.

Mediciones de pH y conductividad eléctrica (CE). El pH de la solución se registró antes de la precipitación, durante la precipitación y al final de la técnica de aglomeración esférica; para esto se utilizó un potenciómetro marca HANNA modelo HI 8424, verificado a 4.0, 7.0 y 10.0, con buffers certificados. La CE se midió al inicio y al final del proceso, empleando para ello un conductímetro marca LAMOTTE verificado a 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

5.2.2.5 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula se analizó en el Laboratorio de Microscopía de la ENCB-IPN, en un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), marca JEOL modelo 5800LV, utilizando para ello las muestras recolectadas en la fase de precipitación con FeCl_3 , las

cuales se depositaron en portamuestras de acero inoxidable y se secaron a aproximadamente 95°C, cuidando de no destruirlas (Fig. 31).

Ya en el equipo de MEB, fueron recubiertos con una película de oro de 15 nm de espesor con el fin de crear una superficie homogénea y conductora. Esta preparación 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 (Fig. 30).



Figura 31. Depósito de los precipitados en el porta muestras

Las muestras ya preparadas se colocan sobre un soporte de platino y se introducen en una columna de vacío herméticamente cerrada (Fig. 32). Se hace pasar un haz de electrones hacia la superficie de la muestra a diferentes ángulos (Fig. 33), emitiendo una serie de señales que después son transformadas a imagen, obteniéndose así las micrografías.



Figura 32. Preparación de las muestras con baño de oro



Figura 33. Cámara de vacío del MEB

5.2.3 Diseño de optimización para la remoción de As

El objetivo de esta etapa del estudio es comprobar el funcionamiento y eficacia de la TAE en muestras de agua provenientes de acuíferos que abastecen a comunidades mineras. La selección de las localidades se realizó por antecedentes de altas concentraciones de arsénico, reportados en la bibliografía.

5.2.3.1 Diseño estadístico

Se utilizó un diseño de superficie de respuesta central compuesto para estudiar los efectos del pH inicial en un rango óptimo y el tiempo de oxidación, así como para optimizar la respuesta, en la remoción de As_{tot} .

El diseño central compuesto constó de un factorial 2^2 , cuatro puntos estrella y dos repeticiones en el centro. Los experimentos previos al diseño experimental permitieron elegir los niveles del diseño los cuales se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Niveles del diseño experimental central compuesto

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
pH	7.4	7.6
Tiempo de oxidación (h)	1	4

Para la creación y análisis del diseño central compuesto se utilizó el paquete de cómputo estadístico STATGRAPHIC CENTURION*. El diseño fue aleatorio, sin réplica ni formación de bloques. Para el análisis fue necesario hacer una transformación de los datos de la variable de respuesta con el fin de normalizarlos.

Se realizó un análisis de varianza, análisis de efectos estimados, un ajuste de modelo de superficie de respuesta. Así como la optimización del proceso. Se tomó un nivel de significancia del 5%.

5.2.3.2 Remoción del arsénico

Una vez optimizados los parámetros de pH y tiempo de oxidación para la remoción de As_{tot} , en los modelos, se estudió bajo estos parámetros la remoción de As_{tot} de las muestras de agua subterránea, aplicando el diseño experimental Central compuesto. El desarrollo experimental fue similar al realizado en las muestras modelo, con excepción de la fase de oxidación. Las muestras fueron previamente acondicionadas, para su inclusión en la TAE.

5.2.3.3 Caracterización del agua tratada

Los elementos que se analizaron al final de la TAE fueron: As, Ca, Fe y Na; los tres últimos elementos se midieron para que no hubo remanentes por la adición de FeCl_3 , NaOH y CaCl_2 . Igual que en el caso de la caracterización inicial del agua, se realizaron digestiones previas al agua resultante del tratamiento.

5.3 Remoción de Arsénico por la TAE empleando saponinas como SSA

Una vez obtenidas las evidencias de la eficacia de la TAE en la remoción de arsénico (con Oleato de Sodio), se procedió al desarrollo experimental sustituyendo la SSA comercial por los extractos de saponina.

5.3.1 Modelos de agua

Al igual que en la hidrofobización con Oleato de Sodio, la parte experimental inició con estudios en modelos de agua.

5.3.1.1 Establecimiento del Desarrollo experimental

Las etapas experimentales fueron las mismas que se emplearon en los estudios con oleato de sodio (inciso 4.2.1.1).

5.3.1.2 Diseño de los modelos de agua

El diseño experimental consistió en un diseño factorial 3x3 (Tabla 16), las variables fueron:

Tabla 16. Parámetros del diseño experimental

Concentración de Arsénico	Dosis de extracto		
	2 g/g contaminante	1 g/g contaminante	0.5 g /g contaminante
2 ppm			
1 ppm			
0.5 ppm			

Las soluciones modelo se prepararon con agua bidestilada (Hycel), utilizando estándar certificado de As (III) de 1000 mg/L (Perkin Elmer).

Los resultados de los estudios de la etapa 4.2.2.3 confirmaron que para la remoción de As por la TAE no es necesaria la oxidación de las especies de As, por lo que en esta etapa ya no se considera.

5.3.1.3 Desarrollo de la TAE en modelos de agua

El sistema de agitación, las sustancias empleadas y las fases de la TAE, se describieron en punto 4.2.2.4, variando solamente los valores de los parámetros de operación (Tabla 17).

Tabla 17. Condiciones de operación de la TAE en modelos de agua con extractos de saponina como SSA.

Fases	pH	Agitación		Sustancia	Dosis
		ν (rpm)	t (min)		
Precipitación	7.6	300	20	FeCl ₃	32 mg / mg de As
Hidrofobización	--	300	30	Extracto de saponinas	0.5, 1 y 2 mg/mg de contaminante
Humectación	--	300	15	n-Heptano	6.3 μ L/ mg de contaminante
Aglomeración	--	300	90	CaCl ₂ [1M]	10 μ L/ mg de contaminante

5.3.2 Aplicación de la TAE en muestras reales

5.3.2.1 Muestreo

El muestreo se realizó en 5 sitios de las comunidades El Cedral y Matehuala del Acuífero Cedral-La Paz-Matehuala SLP (Fig. 34). Los muestreos fueron en tomas proveniente de los pozos de extracción, de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001. Las muestras fueron acidificadas con HNO_3 (JT Baker, grado metal traza), y trasladadas al laboratorio en refrigeración.



Figura 34. Sitios de muestreo en SLP. Segunda etapa

5.3.2.2 Análisis de las muestras de agua

De manera similar al muestro de la primera etapa, en campo se midió pH, conductividad, temperatura y el cloro residual y en el laboratorio se analizaron los metales pesados y arsénico por espectrofotometría de AA, utilizando el mismo equipo Perkin Elmer, con las condiciones especificadas en la Tabla 16.

5.3.2.3 Desarrollo de la TAE

Para la remoción de As en las muestras de agua subterránea se utilizaron las condiciones definidas en los modelos (Tabla 17).

El sistema de agitación fue el mismo que se estuvo utilizado en las etapas anteriores (Fig. 26).

5.3.2.4 Determinación de los porcentajes de remoción.

Se analizaron las concentraciones finales por espectrofotometría de AA de: As, Ca, Cu y Fe. En el caso del cadmio fue porque se incluyó en el cálculo de la carga contaminante, por estar presente en el agua tratada; el Ca y el Fe se analizaron para determinar si hay concentración residual de estos elementos, por exceso de ellos en las reacciones.

6. RESULTADOS

6.1 Obtención y caracterización de saponinas

6.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta de *Agave durangensis*.

El área de estudio fue un cuadrante de aproximadamente 1.5 Ha., estuvo limitada por el par de coordenadas: 23°59'26.2" N, 104°22'31"W y 23°59'33.7" N, 104°22'36.3"W, con una altitud máxima de 1982 msnm. El tipo de suelo en esa área fue de tipo arenoso y se encontró vegetación asociada compuesta principalmente por *Prosopis* sp., *Acacia* sp. y *Dasyllirion* sp.



Figura 35. Tipo de vegetación en sitios de colecta

6.1.2 Colecta de material foliar.

Se colectaron de manera sistemática hojas de individuos adultos. Las dimensiones de las plantas de *Agave durangensis* se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18. Dimensiones de plantas y especímenes colectados

Característica	Cantidad (cm)
Altura	78.25±23.686
Dimensión de hojas:	
longitud	54.795±16.130
anchura parte media	18.3±4.401
Longitud de espina terminal	4.2±1.10

6.1.3 Preparación del material foliar.

El secado del material foliar se efectuó en un tiempo de 3 a 4 días a la temperatura especificada anteriormente, se comprobó por el alcance de peso constante.

6.1.4 Preparación de extractos.

El rendimiento obtenido con respecto al extracto etanólico de material foliar de *Agave durangensis* fue de 17.22%. Esto muestra la factibilidad del proceso de maceración empleado en la extracción, el cual permite la reducción de costos de operación, al evitar el uso de otro proceso de extracción (Soxhlet, exhaustiva, etc.). Este rendimiento está comprendido dentro del intervalo (12.3 a 29.17) reportado por Da-Silva et al. (2002) para *Agave attenuata* y por Debnath et al. (2010) para *Agave sisalana*.

6.1.5 Caracterización de extractos por HPLC-DAD.

6.1.5.1 Identificación preliminar de saponinas

1.2. En la Tabla 19 se presentan los resultados de las pruebas de identificación preliminar.

Tabla 19. Resultados de la identificación preliminar de saponinas

Prueba	Evidencia	Resultado
Espuma	Formación de espuma	Positivo
Liebermann-Burchard	Solución azul-verde	Positivo

En esta tabla se puede observar que el extracto etanólico de las hojas de *Agave durangensis* dió respuesta a la prueba de espuma, permaneciendo ésta por mas de media hora, mientras que la reacción correspondiente a la prueba colorimétrica de Liebermann-Burchard desarrolló una solución azul-verde típica de las saponinas esteroidales, de acuerdo a lo señalado los autores Blunden (1978) y Hostettmann et al. (1995); esta coloración se debe a la reacción de oxidación entre el anhídrido acético y el ácido sulfúrico que causa la acetilación de los grupos OH de las saponinas esteroidales, por lo que el color azul verde desarrollado en este tamizaje fitoquímico sugiere la presencia de saponinas esteroidales en el extracto etanólico del material foliar de *Agave durangensis*.

6.1.5.2 Identificación de saponinas por HPLC

En el perfil cromatográfico para extractos de tejido foliar *Agave durangensis* se detectaron cuatro figuras de compuestos de saponinas mediante la comparación del perfil del extracto de *Agave durangensis* (Fig. 37), con el perfil del estándar de referencia (Fig. 36). El método de HPLC/DAD permitió la detección de saponinas debido a que las condiciones del gradiente empleado cubre un amplio espectro de polaridades en el cual fue posible que el patrón de glicosidación de las saponinas fuera diluido, aunque originalmente fue desarrollado para el análisis de fenoles, de acuerdo a lo que reportan Campos et al. (1997) y Almaraz et al. (2008).

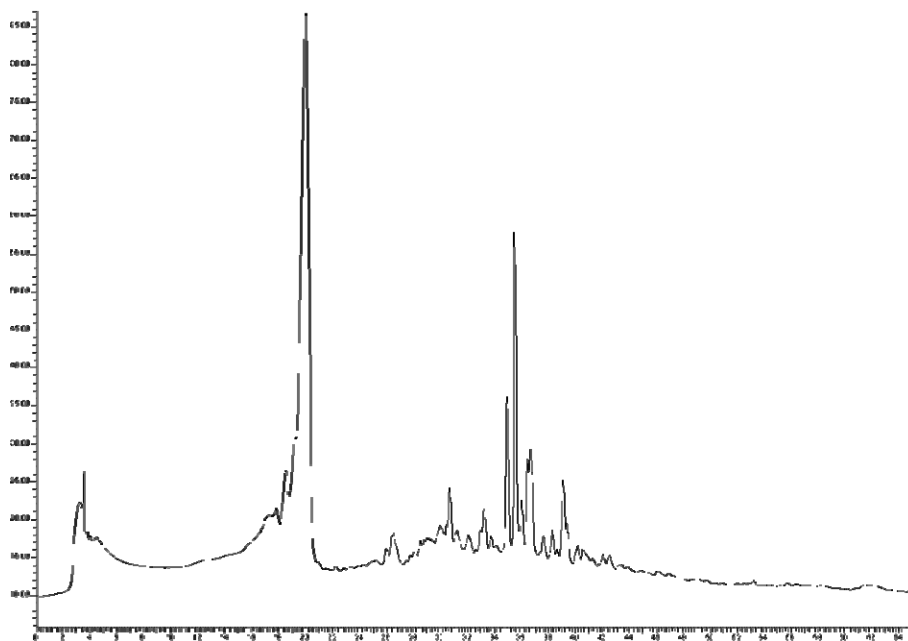


Figura 36. Perfil cromatográfico del estándar de saponina registrado a 260 nm
(Método de Gradiente: Acetonitrilo-Agua)

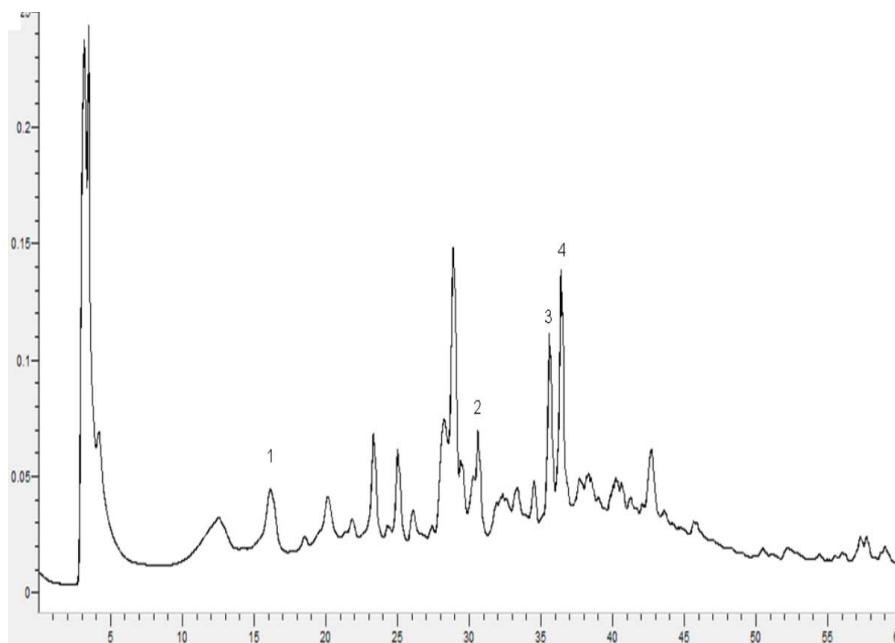


Figura 37. Perfil cromatográfico de extractos de material foliar de *Agave durangensis*
a 260 nm (Método de Gradiente: Acetonitrilo-Agua)

La detección de las cuatro saponinas de *Agave durangensis* se observó en tiempos de retención de 25 a 38 minutos (20.156, 30.628, 35.57 36.402), lo cual coincide con los intervalos de tiempos de retención que reportaron para saponinas esteroidales, en condiciones similares, Lamidi et al., en 1995 (6 saponinas para *Nauclea diderrichii*), Lin & Wang en 2006 (10 saponinas para *Glicine max* L.) y Mi-Jeong & Jimwoong en 2005 (2 saponinas para *Polygonatum*).

Los espectros analizados con Detector de arreglo de diodos (DAD), se presentan en las Figs: 38-42.

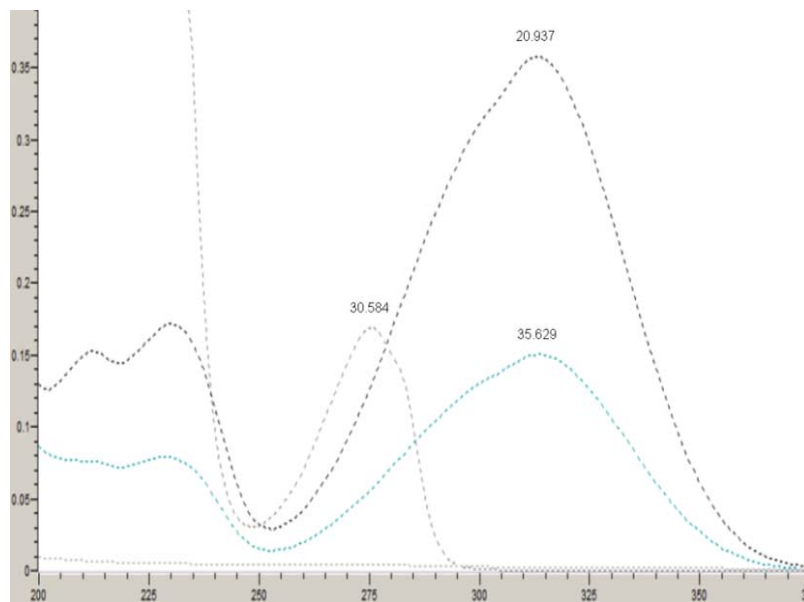


Figura 38. Espectros UV del estándar de saponinas

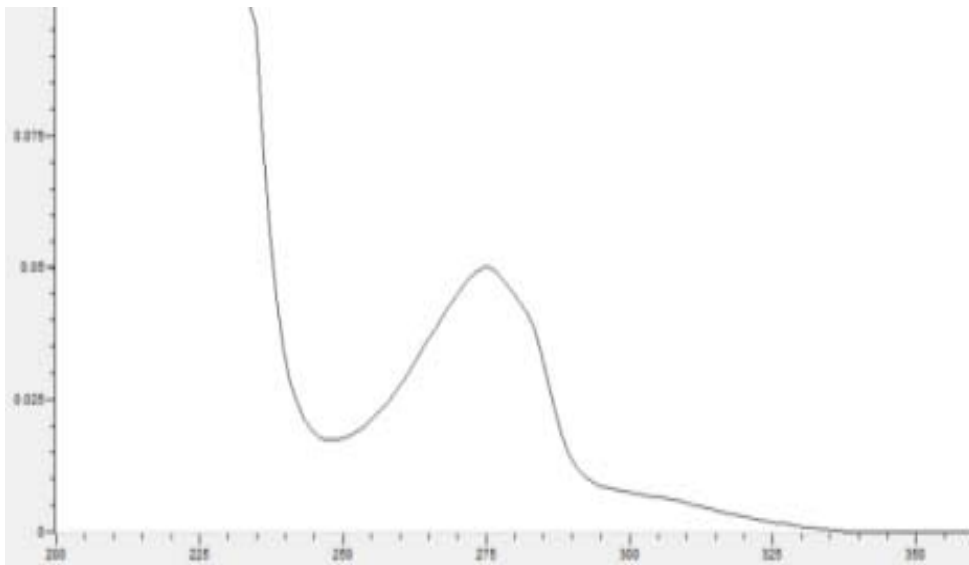


Figura 39. Espectro UV de la saponina 1 (RT: 20.156; λ : 275 nm)

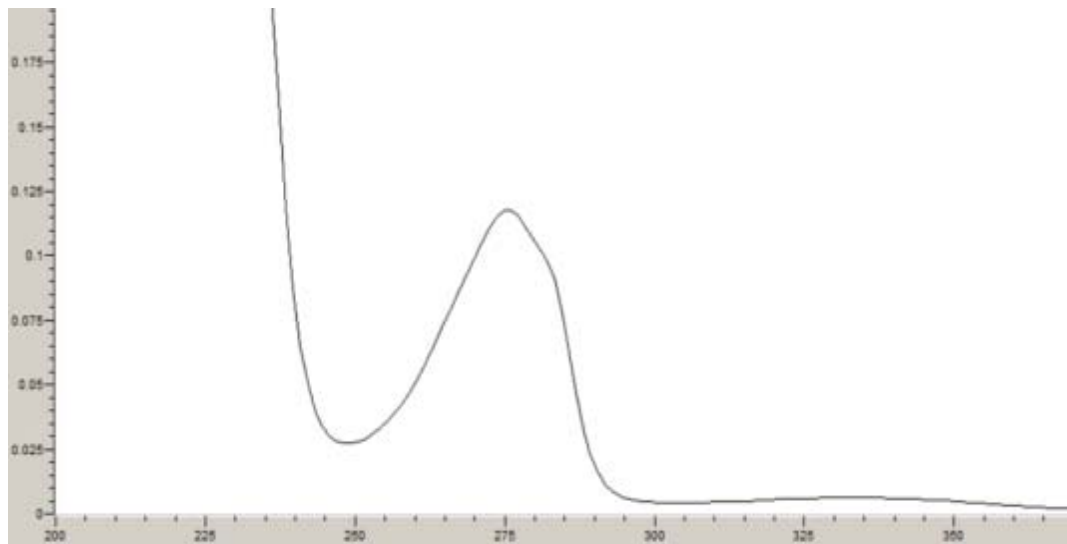


Figura 40. Espectro UV de la saponina 2 (RT: 30.628 ; λ : 275 nm)

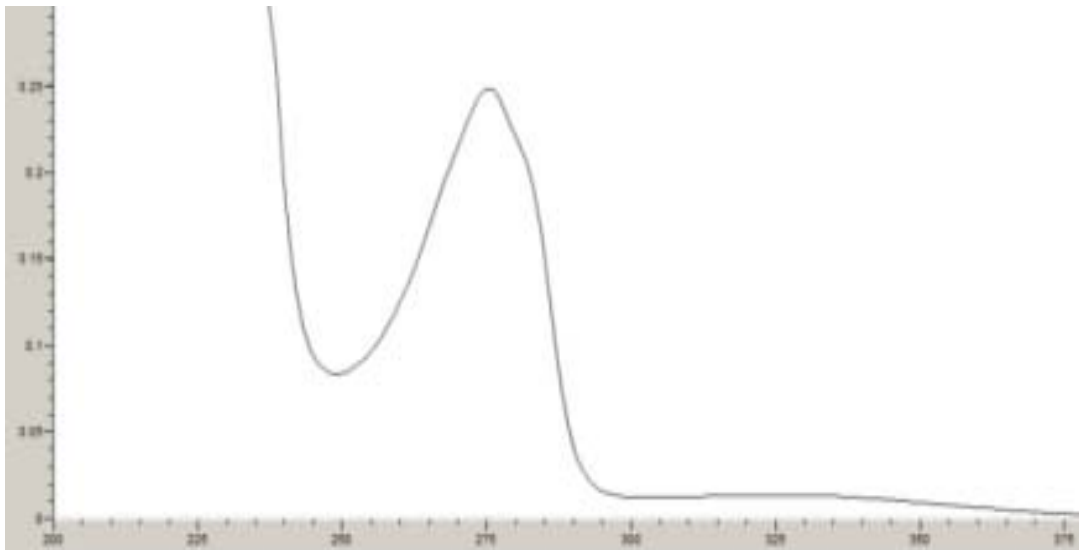


Figura 41. Espectro UV de la saponina 3 (RT: 35.57; λ : 275 nm)

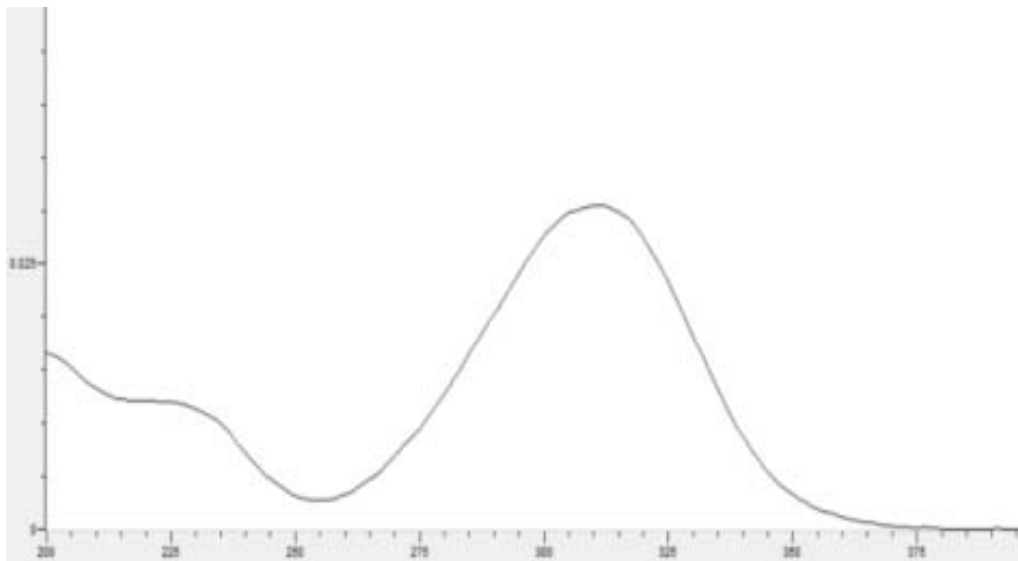


Figura 42. Espectro UV de la saponina 4 (RT: 36.402; λ : 315 nm)

La comparación de tiempo de retención y espectros UV de las saponinas de *A. durangensis* con los espectros del estándar permitió identificar las saponinas como: agavósido A, agavósido B y agavósido H; la saponina detectada en el perfil cromatográfico (Fig. 39) con el número 4 no coincide con los espectros del estándar, debido a que no es constituyente del mismo. Este número de saponinas coincide con el observado para *Agave macroacantha*, mayor que el de *A. Cantala* (2; Pant et al., 1987), y menor que los reportados para *A. sisalana*, (5; Eskander, et al, 2009) *A. brittoniana* (6; Orestes et al., 2008) y *A. americana* (10; Bodeyco & Kintya, 1975).

En la Tabla 20 se muestran la media y la desviación estándar de 10 muestras de las concentraciones de las saponinas detectadas en el *Agave durangensis*, expresadas en peso seco.

Tabla 20. Concentraciones de saponinas de *Agave durangensis*

Compuesto	Concentración (mg/g)
Saponina 1	1.138±0.021
Saponina 2	3.472±0.035
Saponina 3	1.175±0.028
Saponina 4	0.380±0.059
	6.165±0.143

La suma de las concentraciones de saponinas fue de 6.165±0.143 mg/g en peso seco (Tabla 21), correspondiendo al 6.3% del extracto etanólico, este porcentaje se encuentra

dentro del intervalo reportado para otras agaváceas fuente de saponinas, tal como los obtenidos por DaSilva (2000), Pinos-Rodríguez, e al. (2009) y Hernández, et al. (2005).

6.2 Remoción de Arsénico por la TAE empleando Oleato de Sodio como SSA

6.2.1 Muestreo de pozos.

En total fueron 6 los sitios muestreados en la primera etapa. Los resultados del análisis de EAA se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Caracterización de las muestras de agua subterránea para As y metales pesados

No.	T (°C)	pH	CE (mS/cm)	Concentración (mg/L)					
				As	Fe	Zn	Cd	Cr	Ca
1	21	9.35	2.40	70.93	<0.05	<0.01	0.003	21.70	468.10
2	22	8.30	2.80	25.62	<0.05	<0.01	0.004	25.20	568.20
3	25	6.80	1.07	8.28	<0.05	<0.01	0.009	19.01	331.70
4	37	-	5.87	3.79	1.54	3.76	0.003	50.23	581.50
5	-	6.70	-	0.53	<0.05	<0.01	0.002	42.92	256.80
6	-	7.00	-	0.33	<0.05	<0.01	0.005	70.41	336.40

Se encontraron concentraciones de As, Cr, Fe y Ca superiores a los LMP establecidos en agua destinada al uso y consumo humano establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 (modificada en 2006). En los casos del As y del Cr, todas las muestras se encontraron

fuera de norma (superior a 0.025 y 0,05 mg/L respectivamente), sus valores máximo y mínimo de As fueron 0.33 y 70.93 mg/L, siendo los mayores los correspondientes a los sitios Cerrito Blanco y Las Palmas; el Cr se encontró en el intervalo de 19.01 a 70.41 mg/L, con concentraciones mayores en Mina El Pilar y en el pozo Fuente San Isidro; el sitio contaminado con Fe fue también Mina El Pilar, con 1.54 mg/L (LMP: 0.3 mg/L); el Ca en los sitios Las Palmas y Mina El Pilar se encontró en 568.20 y 581.50 mg/L respectivamente (LMP: 500 mg/L).

Los sitios que presentan estas altas concentraciones de elementos tóxicos se ubican en las poblaciones de Matehuala y Villa de la Paz (comunidades mineras), lo que también fue observado por Diaz-Barriga (1999), Monroy, et al. (2002) y Razo, et al (2003), que asocian la presencia de estos elementos a la actividad minera que se ha desarrollado desde hace 200 años, combinada con los factores climáticos.

El conocimiento de las concentraciones de los elementos metálicos presentes en el agua es importante debido a que en la aplicación de la TAE se considera la carga de los contaminantes que puedan tener influencia en el proceso, como un total en los cálculos de los valores de los parámetros.

6.2.2 Modelos de agua

Los modelos se establecieron considerando un valor intermedio entre las concentraciones más altas encontradas en el acuífero en estudio; esta concentración inicial fue de 50 mg/L.

Los resultados de la optimización de la remoción de As en modelos de agua se detallan en los subíndices siguientes.

6.2.2.1 Pruebas de oxidación

La Figura 43 ilustra el comportamiento de la concentración final de As total, asociada al tiempo de oxidación.

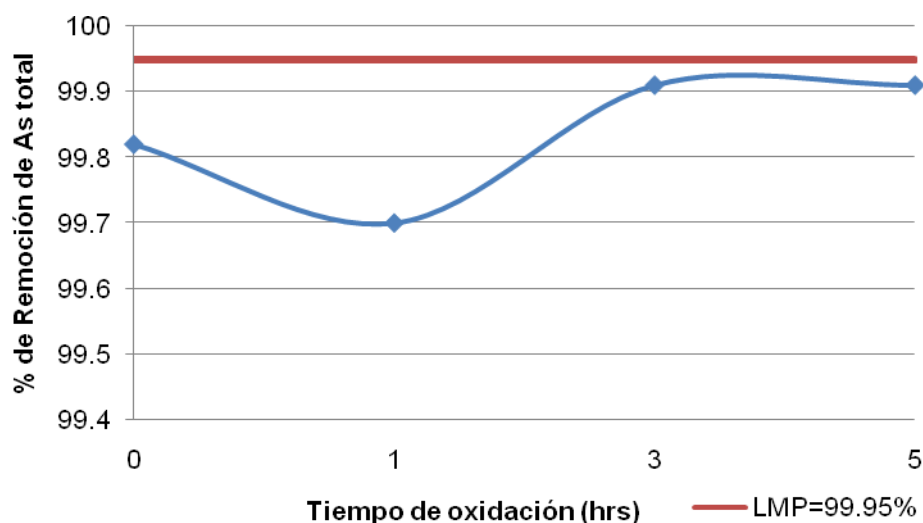


Figura 43. Comportamiento de la Oxidación en la remoción de As

Las pruebas preliminares de oxidación mostraron que en el comportamiento de la concentración final de As total asociada al tiempo de oxidación, hay un valor que no sigue la tendencia a esperar, esto se presentó debido a que no se había logrado un control en el pH del sistema, el cual es fundamental para los procesos fisicoquímicos. También se observa que aunque los porcentajes de remoción fueron altos (>99.8), no se alcanza a remover el As a concentraciones bajo norma, aún así son superiores que los reportados por Castro de Esparza 2004 (Tabla 2), donde la mayor remoción con cloruro férrico como coagulante fue de 90-95 a pH ácidos.

6.2.2.2 Desarrollo de la TAE.

El diseño de superficie de respuesta correspondiente a un diseño factorial 2^2 con cuatro puntos estrella y dos repeticiones en el centro, condujo a 10 tratamientos, los resultados se pueden observar en la Tabla 22.

Al desarrollar los experimentos de acuerdo al diseño central compuesto de superficie de respuesta, se observan remociones de 99.99% con concentraciones de 0.005 mg/L, a

valores de pH de 7.55 y 7.63; los tiempos de oxidación no presentaron una tendencia con respecto a la remoción del As.

Tabla 22. Resultados con el diseño central compuesto de superficie de respuesta

Prueba	Diseño generado		Diseño obtenido		Concentración final mg/L	Remoción %
	Tiempo de oxidación	pH	Tiempo de oxidación	pH		
1	2.5	7.5	2.5	7.5	0.105	99.79
2	4	7.6	4	7.6	0.039	99.92
3	0.37868	7.5	0.41	7.55	0.005	99.99
4	2.5	7.5	2.5	7.5	0.229	99.54
5	1	7.4	1	7.41	0.242	99.52
6	2.5	7.64142	2.5	7.63	0.005	99.99
7	1	7.6	1	7.62	0.015	99.97
8	4.62132	7.5	4.62	7.5	0.046	99.91
9	4	7.4	4	7.39	0.098	99.8
10	2.5	7.35858	2.5	7.35	0.112	99.78

6.2.2.3 Tamaño de partícula

En la Fig. 44, se presentan micrografías de MEB a diferentes resoluciones, de las partículas coloidales obtenidas de la etapa de precipitación-adsorción. Este análisis confirmó la formación de coloides durante la etapa de precipitación; se encontraron poblaciones de partículas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de diámetros de 1 a 10 μm ; en la micrografía del lado derecho se aprecia que en la superficie coloidal se encuentran adsorbidas partículas de

menor tamaño, que pudiera suponer la presencia de As. El intervalo de pH en la formación de coloides fue de 7.4 a 7.6.

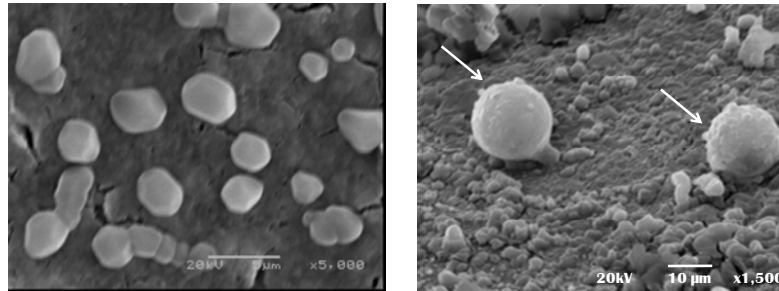


Figura 44. Imágenes MEB de precipitados coloidales de FeCl_3

6.2.3 Diseño de optimización para la remoción de As

6.2.3.1 Análisis estadístico

En la Fig. 45 se muestran los residuales para la concentración final (gráfico superior) y la transformación (residuales de la raíz cuadrada) de la concentración final (gráfico inferior).

El análisis de los gráficos de los residuales contra la respuesta predicha mostró un menor patrón de comportamiento en los datos transformados, lo que implicó que la varianza fuera mas estable y las conclusiones obtenidas mas consistentes, lo que coincide con lo reportado por Montgomery (2002).

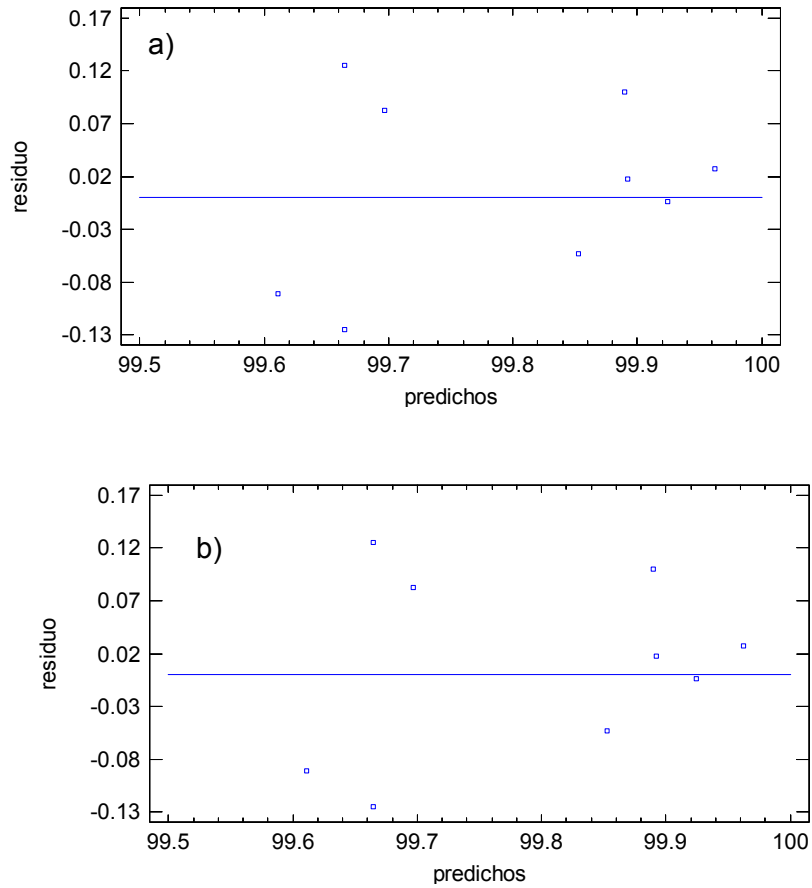


Figura 45. Gráfica de residuales para: a) Concentración final de As y
b) SQRT(Concentración final)

6.2.3.2 Análisis de Varianza

Los resultados del análisis realizado en el paquete estadístico STATGRAPHICS se presentan en la Tabla 23. El análisis de Pareto para los efectos estandarizados se presenta en la Fig. 46.

Tabla 23. Análisis de varianza para la SQRT (concentración final)

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:tiempo de oxidación	0.00148906	1	0.00148906	0.14	0.7235
B:pH	0.100696	1	0.100696	9.75	0.0355
AA	0.0242179	1	0.0242179	2.34	0.2005
AB	0.0127074	1	0.0127074	1.23	0.3296
BB	0.0273919	1	0.0273919	2.65	0.1788
Error total	0.0413208	4	0.0103302		
Total (corr.)	0.210565	9			

Efecto de la oxidación y el pH en la remoción de As:

El análisis de varianza mostró que el efecto del pH fue estadísticamente diferente de 0 con un nivel de significancia de 0.05; el tiempo de oxidación, la interacción pH-tiempo de oxidación y los efectos cuadráticos no tuvieron significancia estadística (Tabla 24). En el diagrama de Pareto (Fig. 46), se observa que el pH es el factor más importante y el tiempo de oxidación tiene el menor efecto sobre la remoción de arsénico.

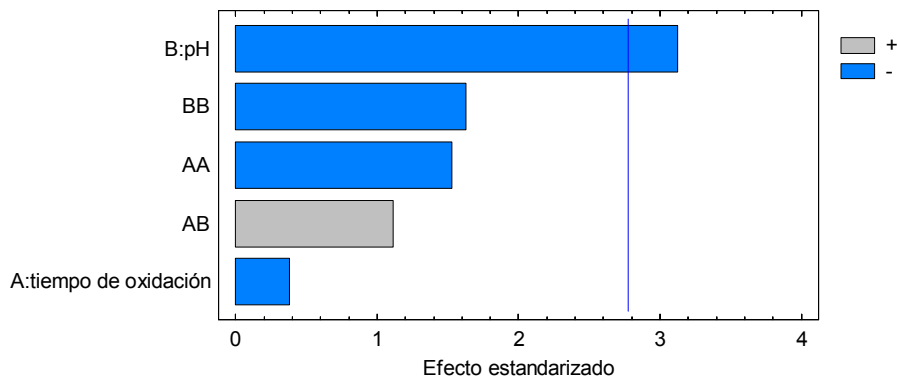


Figura 46. Efectos estandarizados en orden de importancia decreciente

Los resultados obtenidos en cuanto a la variación del pH, en un intervalo corto: de 7.35 a 7.63 (Fig. 47), muestran que esta variación fue determinante para la remoción de As, lo que coincide con McNeil (1997) quien encontró que en un proceso de coagulación con FeCl_3 , las interacciones As-Fe(OH)_3 en la superficie dependen enormemente de las variaciones de pH más que del estado de oxidación del As, lo cual es de gran importancia en la etapa previa de precipitación-adsorción de la TAE.

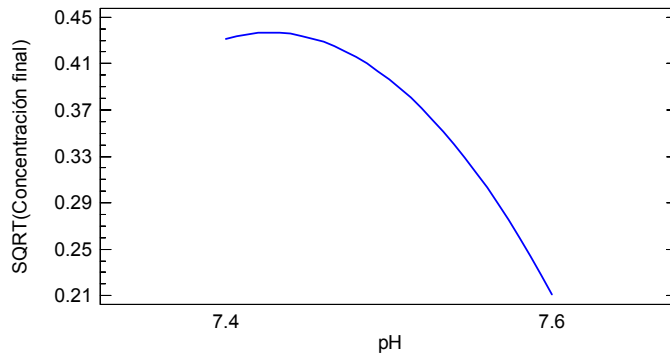


Figura 47. Efecto del pH sobre la SQRT (Concentración final)

6.2.3.3 Modelo de superficie de respuesta

El gráfico de superficie de respuesta se presenta en la Fig. 48. En este se muestra el área de remoción óptima. Los niveles óptimos se encuentran en valores iguales o menores a $\sqrt{0.025} = 0.15$; se puede apreciar que estos valores corresponden a los mayores niveles de pH para todos los tiempos de oxidación.

Esto confirma que el efecto de la interacción entre pH y el estado de oxidación del As, es significativa, y que si se opta por los valores mas altos de pH de los experimentos se puede omitir la oxidación del As(III) , pues la TAE también remueve esta especie en esos valores de pH.

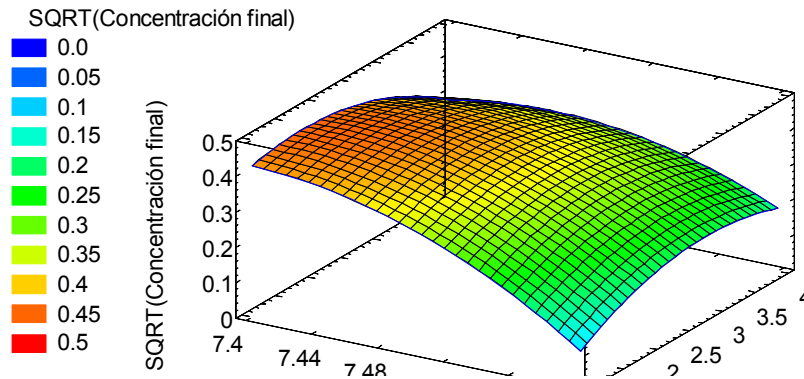


Figura 48. Modelo de Superficie de Respuesta para la SQRT (Concentración final)

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

$$\text{SQRT}(C_f) = \beta_0 + \beta_1 \text{pH} + \beta_2 t_{\text{ox}} + \beta_2 (\text{pH})^2 + \beta_4 (t_{\text{ox}})^2 + \beta_5 (\text{pH})(t_{\text{ox}}) \quad (\text{ec. 16})$$

Los valores de los coeficientes se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Coeficientes del modelo de superficie de respuesta

Coeficiente	Efecto
β_0	-409.304
β_1	111.207
β_2	-2.543
Coeficiente	Efecto
β_3	-7.547
β_4	0.032
β_5	0.359

La optimización de los parámetros para la remoción de As, de acuerdo al modelo obtenido en el análisis de superficie de respuesta, dio las condiciones para la remoción de este elemento en aguas reales.

6.2.4 Remoción de As en muestras reales

Una vez desarrollados los experimentos bajo condiciones de optimización se presentaron las siguientes remociones de As para los modelos de agua (Tabla 25); los porcentajes de remoción para As van de 99.94 a 99.96%. Se puede observar que las concentraciones de As en el agua tratada están dentro de los LMP que marca la normatividad mexicana para el agua destinada al uso y consumo humano, a diferencia de las bajas eficiencias reportadas por Castro de Esparza en 2004 y Yunhai en 2008 (<90% y 45%, respectivamente)

Tabla 25. Remociones de As en una solución modelo

Experimento	As _{tot} (mg/L)	Remoción (%)
R1	0.022±0.003	99.96
R2	0.029±0.001	99.94

R: réplica

Las muestras de agua subterránea que se sometieron a la TAE bajo los parámetros fisicoquímicos óptimos fueron la de Cerrito Blanco y el hotel Las Palmas, con concentraciones As_{tot} de 70.93 y 25.62 mg/L respectivamente. Como se mencionó anteriormente los cálculos para las dosis de sustancias que intervienen en la TAE incluye la dosis total de contaminantes. Los resultados se presentan en la Tabla 26.

Tabla 26. Remociones de As en muestras de agua subterránea

Muestra	Experimento	As _{tot} (mg/L)	Remoción (%)
Cerrito Blanco	R1	0.004±0.002	99.99
	R2	0.021±0.004	99.97
Hotel las palmas	R1	0.004±0.001	99.98
	R2	0.004±0.001	99.98

Al igual que para los modelos de agua, las concentraciones finales de reportaron por debajo de los LMP de la normatividad mexicana. Aparentemente las interacciones entre compuestos químicos presentes en las muestras de agua subterránea favorecieron la remoción de As bajo los parámetros fisicoquímicos óptimos de la TAE.

6.2.5 Características finales del agua subterránea

En la Tabla 27 se observan las condiciones del agua subterránea al inicio y al final de la técnica de aglomeración esférica.

En general la TAE fue eficiente en la remoción del As y de los metales predominantes, logrando eficiencias de remoción del 99.99% para As y Cr y del 87% para Ca, con valores de concentración de los elementos analizados, dentro de las especificaciones de las NOM-001-ECOL-1996 y NOM-127-SSA1-1994, con excepción del Na de acuerdo a esta última norma, lo cual también fue observado por Proal et al., (1997)

Tabla 27. Características del agua subterránea antes y después de la TAE

Parámetro	Condiciones iniciales		Condiciones finales		LMP *
	Cerrito Blanco	Hotel	Cerrito Blanco	Hotel	
pH	8.15	7.81	7.61	7.13	6.5-7.0
CE (mS/cm)	2.40	2.80	10.15	9.62	-
As (mg/L)	70.93	25.62	< 0.002	< 0.002	0.025
Cr (mg/L)	21.70	25.20	< 0.005	< 0.005	0.05
Ca (mg/L)	468.10	568.20	61.11	119.87	500.0
Fe (mg/L)	< 0.05	< 0.05	0.066	0.056	0.30
Na (mg/L)	--	--	210.33	172.53	200.0

(LMP de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994, modificada en 2006)

6.2.6 Formación de aglomerados

La formación de aglomerados de As en modelos presentaron dimensiones de 0.01 a 0.1 cm de diámetro (Fig. 49). En el caso de las muestras de agua subterránea se encontraron tamaños máximos de aglomerados de hasta 1 cm.

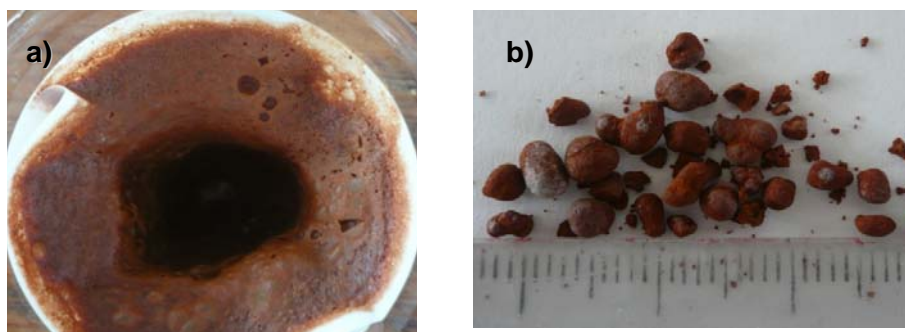


Figura 49. Formación de aglomerados: (a) Lodo proveniente de coagulación-filtración (b) aglomerados de As obtenidos en la TAE.

Los residuos sólidos aglomerados de la TAE contienen en forma encapsulada a los contaminantes tóxicos (Fig. 49), a diferencia de los lodos generados en los procesos convencionales de remoción, que representan volúmenes considerables de desechos tóxicos y que requieren de tratamientos previos a su disposición. En la siendo ésta una de las principales desventajas de su uso (Tabla 3).

En la Fig. 50 se presenta de manera esquemática la formación y crecimiento de los aglomerados a lo largo de la TAE. Las dimensiones de los aglomerados obtenidos se ubicó en un intervalo de 0.01 a 0.1 cm para los modelos de agua; mientras que para las muestras alcanzaron dimensiones de hasta 1 cm. Coincidentemente Proal (1997), Cruz (1997), Gonzales (2003) y Antuna (2008), obtuvieron aglomerados estables de hasta 0.5 cm, aplicando la TAE para la remoción de diversos metales pesados.

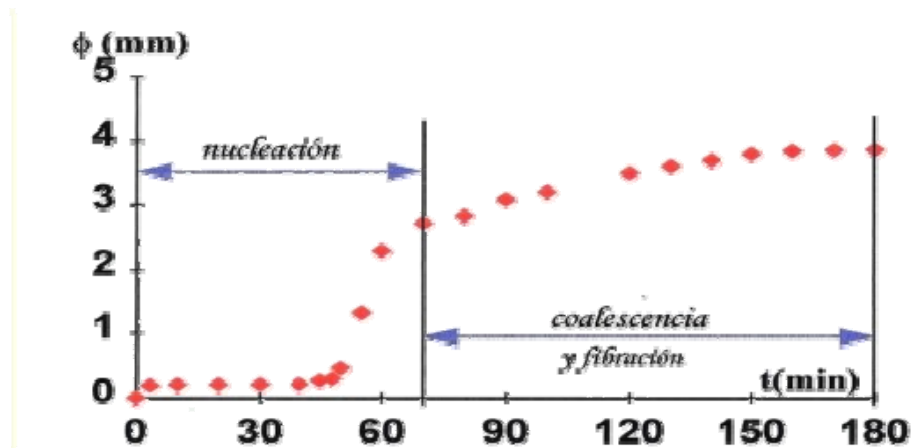


Figura 50. Fases de la formación de aglomerados

6.3 Remoción de As por la TAE empleando extractos de saponinas como SSA

6.3.1 Modelos de agua

En la Tabla 28 se muestran los resultados del análisis de las muestras de agua correspondiente a la segunda etapa

Tabla 28. Caracterización de muestras de agua. Segunda etapa

Concentración (mg/L)									
No.	As	Ca	Cd	Cu	Cr	Pb	Fe	Mn	Ni
	0.162	37.700	<0.001	0.028	0.007	0.006	0.230	<0.001	0.003
2	0.127	22.550	<0.001	0.031	0.007	0.011	0.345	<0.001	0.001
3	1.975	124.500	Nd	0.021	0.009	0.004	0.300	<0.001	0.001
4	0.704	119.500	<0.001	0.020	0.008	0.013	0.325	<0.001	0.001
5	0.657	120.500	<0.001	0.020	0.009	0.006	0.350	<0.001	0.002
LMP*	0.025	500	0.005	2.0	0.05	0.01	0.3	0.15	ne

NOM-127-SSA1-1994 (modificada en 2006)

En esta segunda etapa del muestreo se presentaron concentraciones a niveles diferentes a la primera etapa, sin embargo esto permitió experimentar a niveles bajos de concentración la TAE, situación que no se había reportado anteriormente. La concentración de As fue de 0.127 a 1.975, por lo que en todos los sitios de muestreo estuvo fuera de especificaciones de la norma para agua potable (NOM-127-SSA1-1994); los demás elementos se encontraron por debajo de los LMP, excepto el Pb en dos sitios y el Fe en tres sitios.

Los resultados obtenidos de la remoción de As, de acuerdo al diseño factorial 3x3, sustituyendo el oleato de sodio por el extracto de saponina en la fase de hidrofobización se presentan en la Tabla 29.

Tabla 29. Porcentajes de remoción de As en soluciones modelo

Concentración de Arsénico	Dosis de extracto		
	2 g/g contaminante	1 g/g contaminante	0.5 g/g contaminante
2 mg/L	99.80	99.71	99.83
1 mg/L	99.29	99.43	99.56
0.5 mg/L	99.33	98.99	99.30

Se puede observar que para todas las dosis de SSA estudiadas, se obtuvo la mejor remoción con la concentración inicial mayor de As. Con la dosis de 0.5 g/g de contaminante y la concentración mayor de As (2mg/L) se obtuvo la mejor remoción; sin embargo cabe mencionar que en todos los casos la concentración residual fue menor al LMP.

6.3.3 Tamaño de partícula

En la Fig. 51 se muestran las imágenes MEB de las partículas coloidales de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La dimensión de las partículas se encontró en un intervalo de 1 a 8 μm , coincidiendo con lo observado, para otros elementos metálicos, por Proal (1997), Cruz (1997), Gonzalez (2003) y Antuna (2008).

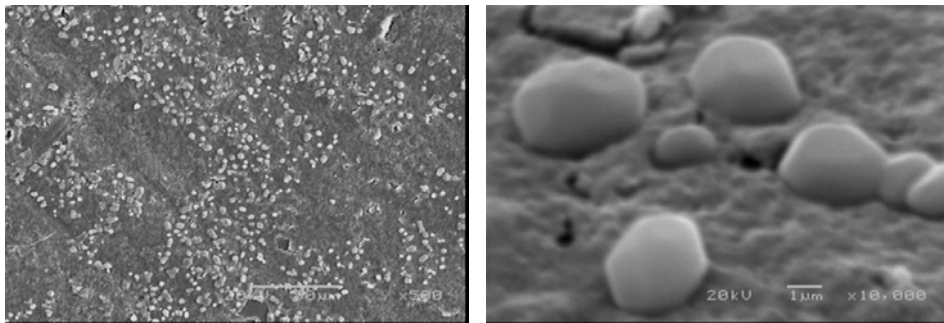


Figura 51. Imágenes MEB de precipitados coloidales de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

6.3.4 Análisis estadístico

El análisis de residuales se presenta en la Fig. 52 y los resultados del análisis de varianza en la Tabla 30.

En este caso no fue necesaria la transformación de los residuales, debido a que no se presentó un patrón aparente en la distribución de los residuales ni datos aberrantes, por lo que se pudieron manejar directamente para su análisis estadístico.

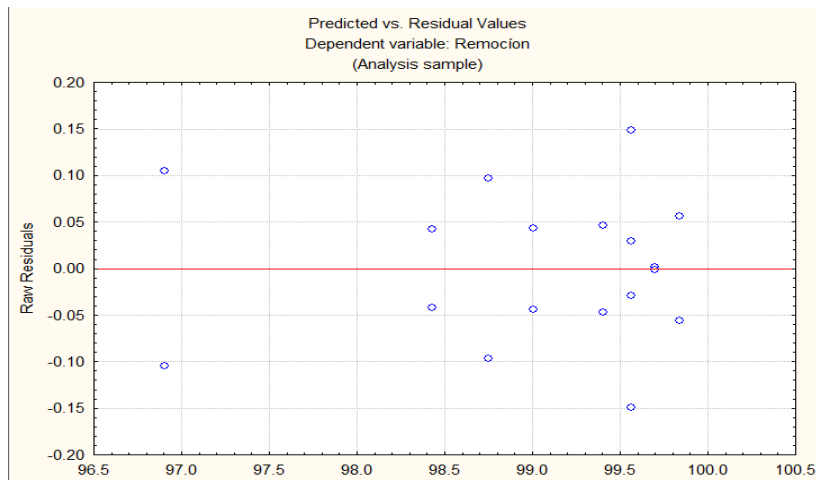


Figura 52. Gráfica de residuales para la concentración final de As

En este análisis se estudiaron las variables Dosis de SSA y Concentración final de As. Se observó que tal como se comprueba en la práctica, existe una correlación entre la dosificación de la SSA y la concentración de As en el agua a tratar.

Tabla 30. Análisis de varianza (concentración final)

Descriptive Statistics (Removal)						
	Valid N	Mean	Median	Minimum	Maximum	Std.Dev.
Removal	18	99.01883	99.38750	96.80000	99.89800	0.896287

Univariate Tests of Significance for Removal Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
	SS	DF	MS	F	p
Intercept	176485.1	1	176485.1	15166223	0.000000
As	6.4	2	3.2	276	0.000000
Extract	4.3	2	2.2	185	0.000000
As*Ext	2.8	4	0.7	61	0.000002
Error	0.1	9	0.0		

Tabla 30b. Comparaciones LSD

LSD test; variable (Removal) Homogenous Groups, $\alpha = .05000$										Error:
Between MS = .01164, df = 9.0000										
	As	Removal		1	2	3				
1	5	98.24650		****						
2	10	99.10733			****					
3	20	99.70267				****				

LSD test; variable (Removal) Homogenous Groups, $\alpha = .05000$										Error:
Between MS = .01164, df = 9.0000										
	Extract	Removal		1	2	3				
3	20	98.40733		****						
2	10	99.04500			****					
1	5	99.60417				****				

LSD test; variable (Removal) Homogenous Groups, $\alpha = .05000$										Error:
Between MS = .01164, df = 9.0000										
	As	Extract	Removal	1	2	3	4	5	6	7
3	5	20	96.90500				****			
2	5	10	98.43000					****		
6	10	20	98.75150						****	
5	10	10	99.00450							****
1	5	5	99.40450	****						
9	20	20	99.56550	****	****					
4	10	5	99.56600	****	****					
8	20	10	99.70050		****	****				
7	20	5	99.84200			****				

El modelo de superficie se ilustra en la Fig. 53, se muestra también el modelo matemático con los valores de los coeficientes β .

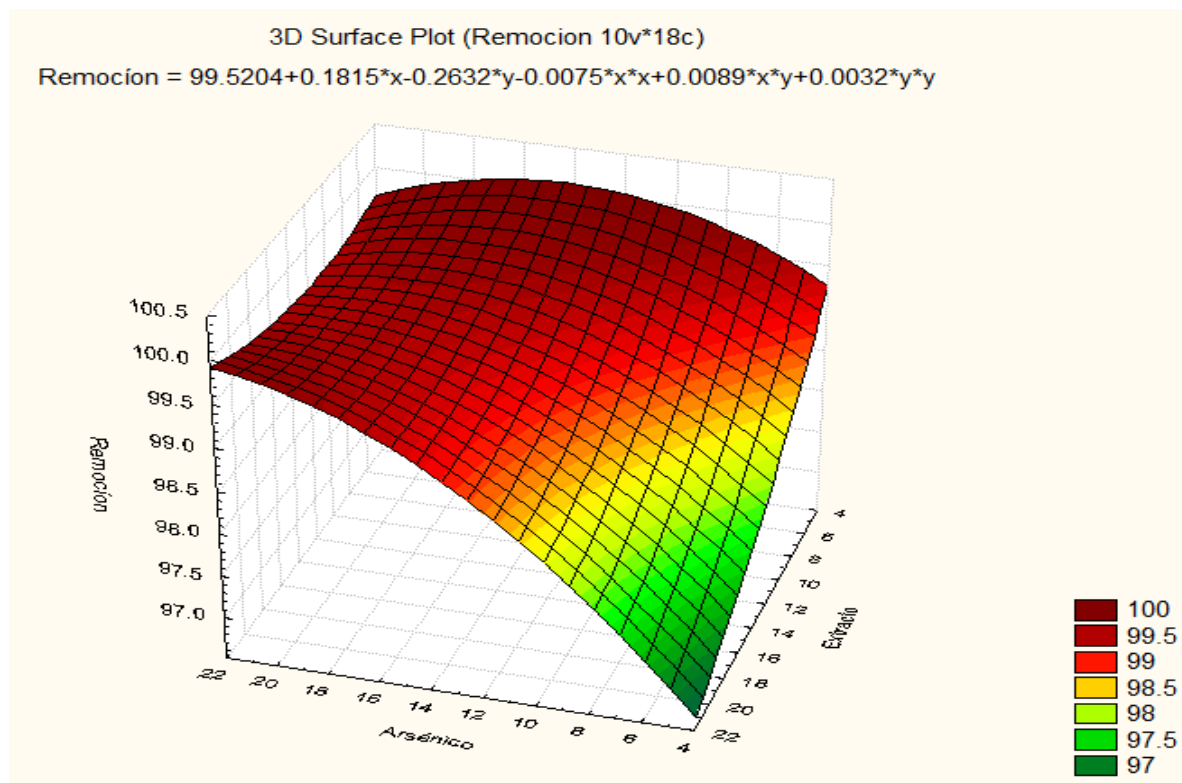


Fig. 53. Modelo de superficie de respuesta del desarrollo experimental de la TAE, con extractos de saponina como SSA.

5.3.5 Remoción de As en muestras reales

La concentración inicial y final del As, Ca, Cu, Fe, así como el porcentaje de remoción se presentan en la Tabla 31.

Tabla 31. Resultados del tratamiento con la TAE de agua subterránea con extracto de saponinas como SSA.

Elemento	Conc inicial mg/L	Conc Final mg/L	% remoción	LMP NOM – 127-SSA1-1994
As	1.975	0.002	99.92	0.025
Ca	124.5	0.051	99.96	500.0
Cu	0.021	nd	99.99	2.0
Fe	0.3	< 0.001	99.87	0.3

Los porcentajes de remoción alcanzados con los datos optimizados para As fueron superiores al 99.9%, lo que dio como resultado concentraciones de este elemento por debajo a los LMP de las normas oficiales mas estrictas para calidad del agua. El seguimiento que se hizo al Ca y al Fe sugieren que las cantidades empleadas del cloruro férrico (en la precipitación) y del cloruro de calcio (en la fase de coalescencia y fibración) fueron las adecuadas, puesto que aún cuando están presentes en concentraciones altas en el agua antes del tratamiento, se encuentran en cantidades traza al final del mismo (Tabla 33), lo que también fue observado por Proal (1997), en diferentes sistemas.

Los aglomerados formados se presentan en la Fig. 54. Se puede apreciar que los aglomerados formados presentaron diámetros aproximados de 2 a 4 mm.



Figura 54. Formación de aglomerados de As obtenidos en la TAE

La eficacia de hidrofobización de los extractos de saponina, comparados con el oleato de sodio, se manifiesta en forma directa en las eficiencias de remoción del As (Tabla 32), puesto que si no se realizara el cambio de naturaleza hidrofílica a hidrofóbica de los coloides, éstos tenderían disolverse de nuevo, tal como ocurre en la técnica de Coagulación, lo que lleva por supuesto a porcentajes de remoción no óptimos.

Tabla 32. Comparación de la eficiencia de remoción de As de la TAE, con las SSA utilizadas en la fase de hidrofobización.

Parámetro	Oleato de sodio		Extracto de Saponina		LMP *
	Modelo	Pozo	Modelo	Pozo	
pH	7.63	7.81	6.70	7.60	6.5-7.0
Conc. Inicial As (mg/L)	50	25.62	2.0	1.975	0.025
Conc. Final As (mg/L)	< 0.002	< 0.002	0.003	0.002	0.025
As (%)	99.96	99.98	99.83	99.92	--

(LMP de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994, modificada en 2006)

Es obvia la propiedad surfactante de los extractos de saponina obtenidos del material foliar de *Agave durangensis*, lo que también fue observado por Homes & Nygaard (1993), para otras agaváceas como yuca y *Agave americana*.

7. CONCLUSIONES

7.1 Obtención y Caracterización de saponinas

Las colectas de *Agave durangensis* se realizaron en la Sierra El Registro. La preparación de los extractos etanólicos permitió rendimientos superiores al 17%, del material foliar.

Los extractos etanólicos dieron positivo para saponinas esteroidales en las pruebas de identificación preliminar, lo que se confirma con los perfiles obtenidos por HPLC/DAD, con el método de gradiente acetonitrilo: agua.

Se observó la resolución de cuatro saponinas en el extracto etanólico del tejido foliar de *Agave durangensis*, en el intervalo de tiempos de retención (RT) de 25 a 38 minutos del análisis.

Los espectros de las saponinas presentan una forma característica, diferente de las formas estructurales de los fenoles. Tres saponinas del extracto etanólico se identificaron como: Agavoside A, Agavoside B y Agavoside H.

La concentración de cada saponina detectada en el tejido foliar de *Agave durangensis* se encontró en el intervalo de 0.380 a 3.4704 mg/g de peso seco, y la cantidad total: 6.165 mg/g, estuvo dentro de los valores reportados para especies de plantas con altos contenidos de saponinas.

Debido a su contenido de saponinas el *Agave durangensis* puede ser una fuente importante de estos compuestos, lo que representará un aprovechamiento del material foliar de esta especie, que se queda como desecho en el proceso de jimado que se realiza para la elaboración de mezcal.

7.2 Remoción de As por la TAE empleando Oleato de Sodio como SSA

7.2.1 Modelos de Agua

Los datos de pH en las muestras colectadas en el acuífero Cedral-La Paz-Matehuala estuvieron en el intervalo de 6.7 a 9.35; la concentración de As se encontró, en todas las muestras, arriba de los LMP de la norma NOM-127-SSA1-1994.

Se obtuvieron partículas coloidales de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a partir de FeCl_3 , de acuerdo a la reacción:



Los diámetros de las partículas, determinados por MEB, estuvieron en un intervalo de 1 a 10 μm . El modelo que determinó la eficiencia de remoción fue:

$$\text{SQRT}(C_f) = -409.304 + 111.207x - 2.543y - 7.547x^2 + 0.032y^2 + 0.359xy$$

Las fases de precipitación y de hidrofobización fueron fundamentales para el establecimiento de las condiciones óptimas de la remoción de As por la TAE.

El pH de experimentación en la remoción de As cercano a la neutralidad (7.3-7.6) favoreció la adsorción del As(III) y del As(V), así como de radicales de compuestos arsenicales, encontrando las mejores remociones pH cercanos a 7.6. Los mejores porcentajes de remoción fueron de 99.97 a 99.99.

7.2.2 Muestras de agua subterránea

Los modelos de agua a concentración de As de 50 mg/L, estudiados con oleato de sodio como SSA, permitieron establecer los intervalos de estudio óptimos para las muestras de agua proveniente del acuífero Cedral-La Paz-Matehuala.

El proceso de oxidación no influye en la adsorción de iones en la superficie de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Se lograron remociones de As 99.98% y de Cr de 99.99% en muestras de agua subterránea con FeCl_3 como agente precipitante a un pH de 7.63.

Los parámetros fisicoquímicos óptimos de la técnica de aglomeración esférica: velocidad de agitación, tiempo de agitación y dosis de agente hidrofobizante, humectante e iniciador demostraron excelente eficiencia en la remoción de As y otros elementos presentes en el agua

Las concentraciones residuales de As, Cr, Fe, Ca, Na, así como el pH, finalizaron en el agua tratada bajo las especificaciones para el agua destinada al uso y consumo humano.

El residuo sólido generado presenta la ventaja de tener una estructura esférica y volumen mínimo, lo cual lo hace de fácil disposición.

La técnica de aglomeración esférica es una opción económica y viable para poderse utilizar en la remoción de As en agua subterránea.

7. 3 Remoción de As por la TAE empleando Saponinas como SSA

7.3.1 Modelos de agua

Los parámetros obtenidos en la primera parte del estudio, fueron adecuados para modelos de agua de concentraciones bajas de As (0.5, 1.0 y 2.0).

Las concentraciones de As en las muestras reales de la segunda etapa fluctuaron entre 0.127 a 1.975 mg/L.

El tamaño de las partículas coloidales se encontró entre diámetros de 1.0 a 8.0 μm . El modelo de superficie de respuesta obtenido fue:

$$R = 99.5204 + 0.1815x - 0.2632x^2 + 0.0089xy + 0.0032y^2$$

Las condiciones óptimas de operación en esta etapa fueron: 0.5 g del extracto de saponinas por gramo de contaminante, para la concentración mas alta del As (2.0 mg/L). El porcentaje de remoción alcanzado fue de 99.83.

7.3.2 Muestras reales

La utilización del extracto de saponinas como SSA, aplicado en la TAE, permitió remociones de As de 99.92 %, con las condiciones óptimas de operación a valores de pH de 6.7. Con estos porcentajes se obtuvieron concentraciones finales en el agua tratada menores a los LMP.

Al igual que en el caso del Oleato de Sodio, la hidrofobización con extracto de saponinas permitió también la remoción de los demás elementos presentes en las muestras (Ca, Cu y Fe).

El extracto de saponinas no genera presencia de Na residual en el agua tratada, a diferencia del Oleato de Sodio.

El poder surfactante del extracto de saponinas de *Agave durangensis* se considera que es mayor que los utilizados en trabajos anteriores en la misma TAE, ya que la dosis óptima es menor a las reportadas para otras SSA, con otros elementos.

Los aglomerados generados por la TAE representan menor problema de disposición que los grandes volúmenes de lodos de algunas otras tecnologías.

Las concentraciones residuales obtenidas para As, sugiere que la TAE compite en eficiencia de remoción con técnicas de membrana y de intercambio iónico.

En términos de estabilidad coloidal lo aglomerados que se formaron no muestran ninguna tendencia a disolverse en agua lo que nos indica que la neutralización de cargas se llevó a cabo de buena manera por la dosis de CaCl_2

La utilización de esta SSA de origen natural disminuye los costos de operación de la TAE, lo que justifica más su aplicación y escalamiento para la remoción de As.

Este estudio contribuye a la solución de la problemática presentada a nivel mundial por la contaminación de agua con arsénico, logrando disminuir su concentración a niveles por debajo de los LMP, utilizando extractos de material foliar de *Agave durangensis*.

8. RECOMENDACIONES

Estudiar modelos que incluyan As, Cd y Pb, principales contaminantes provenientes de jales mineros.

Estudiar otras especies de Agavaceas presentes en la región y residuos foliares de *Agave tequilana*.

Investigar la influencia de la velocidad de agitación, en la eficiencia de remoción.

Estudiar el escalamiento de la TAE a nivel planta piloto, para su aplicación ya sea en comunidades mineras (concentraciones altas de contaminantes), o en acuíferos con problemática de concentraciones de arsénico y metales pesados superiores a la normatividad para agua potable.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Almaraz-Abarca, N., Campos, M. G., Delgado-Alvarado, E. A., Ávila-Reyes, J. A., Herrera-Corral, J., González-Valdez, L. S., Naranjo-Jiménez, N., Frigerio, C., Tomatas, A. F., Almeida, A. J., Vieira A. & Uribe-Soto, J. N. (2008). Pollen flavonoid/phenolic acid composition of four Species of *Cactaceae* and its taxonomic significance. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 3, 534-543.
2. Ahmed M. H.M., 2010. Preparation and evaluation of sulphonamide nonionic surfactants. *Grasas y aceites*, 61 (1), pp: 7-15.
3. Alvarado P. A. I., 2009. Remoción de arsénico y cromo en agua subterránea por la técnica de aglomeración esférica. Tesis de posgrado. CIIDIR-IPN Durango, México.
4. Antuna D. M. 2008. Remoción de metales pesados cadmio y níquel en modelos de soluciones acuosas por la técnica de aglomeración esférica. Tesis de posgrado. CIIDIR-IPN Durango, México.
5. Bano, N., 1985. *Phytochemical studies on saponins and sapogenins of Guaiacum officinale*. Thesis, University of Karachi: Pakistan.
6. Becher P., 1957, "Emulsions: Theory and Practice", Reinhold, Reprint 2º Ed., R. Krieger Pub.
7. Becher P., 1967, en "Non-Ionic Surfactants", M. J. Schick Ed., Ch. 15, Marcel Dekker.
8. Bhattacharya P., Welch A., Stollenewerk K., McLaughlín M., Bundschuh J. y Panaulah G., 2007. Arsenic in the environment: Biology and chemistry. *Science of the total environment* 10. pp: 10-13.
9. Bio-Botanica® Inc. www.bio-botanica.com
10. Blunden G., Yi Y., Jewers K., 1978. Steroidal sapogenins from leaves of Agaveae species, *Phytochemistry* 17, pp. 1923-1925.
11. Bundschuh J., Farias B., Martin R., Storniolo A., Bhattachary P., Cortes J., Bonorino G., Albouy R., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province *Applied Geochemistry* 19. pp: 231–243.

12. Campos, M. G., Markham, K. R., & Mitchell, K. A. (1997). An approach to the characterization of bee pollens via their flavonoid/phenolic profiles. *Phytochemical Analysis* 8, 181-185
13. Carabias J., Landa R., 2005. Agua, medio ambiente y sociedad: hacia la gestión integral de los recursos hídricos en México. Primera edición. Universidad Autónoma de México, 15-19, 30-31
14. Cardiel, P., 2009. Remoción de arsénico en modelos de soluciones acuosas por la técnica de aglomeración esférica. Tesis de posgrado. CIIDIR-IPN Durango, México.
15. Castro de Esparza M. L., 2005. Remoción de arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos. Hojas de divulgación técnica. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. 96, p: 2-5
16. Castro de Esparza, M. L. 2004. Arsénico en el agua de bebida de América latina y su efecto en la salud pública. Hojas de divulgación OPS/CEPIS. ISSN: 1018-5119. HDT – CEPIS No. 95.
17. Cebrián M.E., Albores A., Aguilar M., Blakely E., 1983. Chronic arsenic poisoning in the north of Mexico *Hum Toxicol.* 2(1):121-33.
18. Chávez S. M., 2010. Evaluación del riesgo por la presencia de contaminantes en el acuífero del Valle del Guadiana, Durango. Tesis de posgrado. CIIDIR-IPN Durango.
19. CNA 2008. Estadísticas del Agua en México. Comisión Nacional del Agua. Primera edición 2008. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. pp. 24-46.
20. CNA 2007. Estadísticas del agua en México. Comisión Nacional del Agua. <http://www.cna.gob.mx/conagua/Default.aspx>
21. CNA, 2005. Lo que se dice del agua. Comisión Nacional del Agua. Talleres Gráficos de México, primera edición. México. pp 23-74.
22. CNA, 2005. Sinopsis del estudio de prospección geohidrológica y caracterización hidrogeoquímica en el acuífero Valle del Guadiana, Dgo. Comisión Nacional del Agua. Informe.
23. Colunga-García M. P. & Zizumbo-Villarreal D., 2007. El tequila y otros mezcales del centro-occidente de México: domesticación, diversidad y conservación de germoplasma. In: P. Colunga-GarcíaMarín, L. Eguiarte, A. Larqué S. & D. Zizumbo-

Villarreal (Eds.); "En lo ancestral hay futuro: del tequila, los mezcales y otros agaves". pp: 113-131. México DF:CICY-CONACYT-CONABIO-INE. ISBN: 968-6532-19-6 /452.

24. CONABIO, 2006. Mezcales y diversidad, 2ª. Ed. Comisión Nacional para el Conocimiento y el Uso de la Biodiversidad, México.
25. Cruz L., 1997. Remoción de metales pesados en modelos de agua residual por la técnica de aglomeración esférica. Tesis de posgrado. Facultad de Estudios Cuautitlán, UNAM, México.
26. D'Ambrosio M. C. 2005. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. IIº Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea y IVº Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, pp: 25-28.
27. Díaz-Barriga, F. 1999. Metodología de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados. CEPIS/OPS/OMS. OPS/CEPIS/PUB/99.34. Lima Perú. pp. 23-42.
28. DOF, 2009. Acuerdo por el que se da a conocer la ubicación geográfica de 371 acuíferos del territorio nacional, se actualiza la disponibilidad media anual de agua subterránea de 282 acuíferos, y se modifica, para su mejor precisión, la descripción geográfica de 202 acuíferos. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales. Diario oficial de la federación. Viernes 28 de agosto de 2009.
29. DOF, 2000. Modificación a la norma oficial mexicana NOM 127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación, 22 de noviembre de 2000.
30. DOF, 1996. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaria de medio ambiente, recursos naturales y pesca. México.
31. Eckenfelder, W. Jr. 1989. Industrial Water Pollution Control, European Commission, pp. 89-109. 2002. Project ENV.E.3/ETU/2000/0058 Heavy Metals in Waste. Final Report.
32. Fernandez A.L., 2005. Fitoquímica del *Agave salmiana*. Tesis. Universidad de las Américas. Puebla
33. García, G. 2001. Exposición a metales pesados en la ciudad de Torreón Coahuila. Presentación de un caso. Universidad Juárez del Estado de Durango. Dirección General de Salud Ambiental. Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios. Documento Técnico: La Salud del niño y el Ambiente. México.

34. García-Mendoza A., 2007. Los agaves de México. *Ciencias*. 87, pp. 14-87.
35. García-Mendoza A., 2002. Distribution of Agave (Agavaceae) in Mexico. *Cactus and Succulent Journal*. 74, pp. 177-178.
36. García-Mendoza A. & Galván R., 1995. Riqueza de las familias Agavaceae y Nolinaceae en México. *Bol. Soc. Bot. Méx.* 56, pp. 7-24.
37. Gentry, H. S., 1982. *Agaves of Continental North America*. The University of Arizona Press. Tucson. 670 pp.
38. Ghoghari A.M., Rajani M., 2006. Densitometric determination of hecogenin from Agave americana leaf using HPTLC. *Chromatographia*. 64, pp. 113-116.
39. Gloxhuber C., Künstler K., 1992. Anionic surfactants: biochemistry, toxicology, dermatology. *Surfactants science series*. Edit. Marcel Dekker Inc. New York.
40. Goesele W. , 1990. Feststoffbildung durch Kristallisation und Faellung. *Chem. Ing. Tech.*, 62(7), pp 544-552.
41. Gonzalez E. M., Galván V. R., Lopez E. I. L., Reséndiz R. L., Gonzalez E. M. S., 2009. Agaves, magueyes, lechuguillas y noas del estado de Durango y sus alrededores. CONABIO, México.
42. Gonzáles M., 2003. Remoción de metales pesados Zn⁺², Mn⁺² y Fe⁺² por el método de aglomeración esférica en modelos de agua residuales. Escuela de Ciencias Biológicas. IPN, México.
43. Granados-Sánchez, D., 1999. *Los Agaves en México*. México. Universidad Autónoma de Chapingo.
44. Gomez-Camirero A., Howe P., Hughes M., Kenyon E., Lewis D.R., Moore M., Ng J., Aitio A., Becking G., 2001. Arsenic and arsenic compounds *Environmental Health Criteria* 224. International Programme on Chemical Safety IPCS-WHO. pp. 406.
45. Goyer, R. A., H. V. Aposhian, K. G. Brown, K. P. Cantor, G. P. Carlson, W. R. Cullen, G. P. Daston, B. A. Fowler, C. D. Klaassen, M. J. Kosnett, W. Mertz, R. J. Preston, L. M. Ryan, A. H. Smith, M. E. Vahter and J. K. Wiencke. *Arsenic in drinking water*. Washington, DC, National Research Council. 1999. p: 310.
46. Guha M.D.N., Santra de A. B.K., Dasgupta J., Ghosh N., Roy B.K., Ghoshal U.C., Saha J., Chatterjee A., Dutta S., Haque R., Smith A.H., Chakraborty D., Angle C.R.,

- Centeno J.A. 1999. Chronic Arsenic Toxicity: Epidemiology, Natural History and Treatment. Book: Arsenic: Exposure and health effects, Edited by W.R. Chappell, C.O. Abernathy. Publisher: Elsevier. pp: 335-347
47. Homes J.T., Nygaard B.G., 1993. Crystalline saponin-containing complex, US Patent 5,017,562.
48. Hostettmann K., Marston A., 1995. Saponins (Chemistry and Pharmacology of Natural Products. Cambridge University Press. New York.
49. Huaming G., Stüben D., Berner Z., 2007. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. Applied Geochemistry. 22, pp: 1039–1051.
50. Hurtado-Jiménez R, Gardea-Torresdey JL., 2006. Arsenic in drinking water in the Los Altos de Jalisco region of Mexico [Arsénico en el agua potable de la región de Los Altos de Jalisco, México]. Rev Panam Salud Publica. 20(4) pp: 236-247.
51. INEGI, 2010. Comunicado número 249/10. 30 de julio 2010. Aguascalientes, Ags. México.
52. Kasper, D. L. MD., E. Braunwald, MD., A. S. Fauci, MD., S. L. Hauser, MD., D. L. Longo, MD., J. L. Jameson, MD, PHD. 2006. Harrison. Principios de Medicina Interna. 16ª Edición Volumen 1. Mc Graw Hill Interamericana Editores, SA de CV. pp 2839-2842
53. Kawashiwa Y., Handa T. and Takeuchi H., 1986. Spherical agglomeration of calcium carbonate disperse in aqueous medium containing sodium oleate powder. Technology 46. 61-66.
54. Kim Ch.M., Son K.H., Kim S.H., Kim H.P., 1991. Steroidal saponin contents in some domestic plants. Arch. Pharmacol Res. 14 (4), pp. 305-310.
55. Kim O.T., Kim M.Y., Hong M.H., Ahn J.C. and Hwang B., 2004. Simulation of asiaticoside accumulation in the whole plant cultures of *Centella asiatica* (L.) Urban by elicitors. Plant Cell Reports. 23 (5) pp: 339-344.
56. Kosarik N. & Cairns W. L., Gray C. C. N., 1987. Biosurfactans and Biotechnology Vol. 25. Marcel Dekker, Inc. New York. pp: 342.
57. Kurniawan T., Chan G., Lo W., Babel S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical engineering journal.
58. Lamidi M., Martin-Lopez T., Ollivier E., Crespin-Maillard E., Nze E.L., Balansard G., 1995. Separation of saponins and determination of quinovic acid 3-O- α -L-Rhamnopyranoside from

Nauclea diderrichii (de Wild) Merr. bark by high performance liquid chromatography. *Chromatographia*. 41, pp. 581-584.

59. Laurent B., 1993. Untersuchungen zur Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer durch Umfällung und Fällflockung. Diplomarbeit. Universität Karlsruhe. pp: 9-27.
60. Leal M.T. & Gelover S., 2002. Evaluación de la calidad del agua subterránea de fuentes de abastecimiento en acuíferos prioritarios de la región Cuencas Centrales del Norte. Anuario, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
61. Levine I. N. Fisicoquímica. Editorial Mc Graw Hill, 5ª ed. Madrid, España, 2004. 475-490
62. Lu Y., Yu K., Qu H.B., Cheng Y.Y., 2007. Development of an HPLC–UV–ELSD method for quantification of multiple components of a Chinese medicine made from *Radix salvia miltiorrhiza* and *Panax notoginseng*, *Chromatographia* 65, pp. 19-24.
63. Malik A., Khan Z., Mahmood Q., Nasreen S. y Bhatti A., 2009. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of hazardous materials*. 30;168 (1), pp:1-12.
64. Mangas A. S., 2009. Producción de saponinas triterpénicas en cultivos in vitro de *Centella asiatica*. Tesis, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona. España. pp: 7-45.
65. Marín R. 2003. Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: Tratamiento y control de calidad de aguas. Editorial Díaz de Santos, España. pp: 3-29, 140-148
66. Martínez, J., Silva, A. y Orta, T. 1995. Estudio de Efluentes de residuos peligrosos para recuperación. (INE) Sedesol, Instituto de Ingeniería, UNAM.
67. McNeil L. & Edwards M. (1997) Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. *Journal AWWA*, 89. pp: 75-78, 83-85
68. Mohan, D & Pittman, Ch, (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, pp: 2-3
69. Moreno, M. 2003. Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana. pp. 199-204 McGraw Hill. España
70. OMS, 2000a. El informe VISIÓN 21. Capítulo 1: Evaluación del Abastecimiento de Agua y el Saneamiento en el Mundo en 2000. Consejo de Cooperación para el Abastecimiento de Agua y el Saneamiento.

71. OMS, 2000b. El informe VISIÓN 21. Capítulo 2: Situación mundial. Consejo de Colaboración para el Abastecimiento de Agua y el Saneamiento.
72. Ortega-Guerrero, M.A., 2009. Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen del arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 26, núm I. pp. 143-161.
73. Ozlem G., Uc L., Ust U., Unda G., Mazza G., 2007. Saponins: Properties, Applications and Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47:231.
74. Perkin Elmer, 2000. Handbook of Atomic Absorption. USA
75. Price, M. 2003. Agua Subterránea. Limusa, 341 pp.
76. Proal N. J.B., 1997. Remoción de metales pesados de aguas residuales y municipales altamente contaminadas mediante la Técnica de Aglomeración Esférica. Tesis doctoral. ENCB, Instituto Politécnico Nacional, México.
77. Proal N. J.B., Martínez L. y Mueller M., 1997. Estudio sobre el tratamiento de aguas residuales industriales altamente concentradas en metales pesados bajo aglomeración esférica. *Journal of the mexican chemical society* 41. 51-50
78. Puga S., Sosa M., Lebgue T., Quintana C., Campos A., 2006. Heavy metals pollution in soils damaged by mining industry. *Ecología Aplicada*, 5(1,2). 149-155
79. Ramirez, J., 1995. Los magueyes plantas de infinitos usos. *Biodiversitas*. 3, pp:1-7.
80. Ravina L., 1993. Everything you want to know about coagulation & flocculation. Zeta-Meter, Inc. www.zeta-meter.com
81. Razo I., Carrizales L., Castro J., Díaz-Barriga F., y Monroy M., 2004. Arsénic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in México. *Water, Air and Soil Pollution* 52. pp: 129-152.
82. Rocha-Amador D, Navarro ME, Carrizales L, Morales R, Calderón J., 2007. Decreased intelligence in children and exposure to fluoride and arsenic in drinking water. *Cad Saude Publica*; 23 Suppl 4: S579-S587.
83. Rubingh D. N. & Holland P. M., 1990. Cationic surfactants, physical chemistry. *Surfactant Science Series*. Edit. Marcel Dekker Inc. New York

84. Sadowsky, Z., Polowszky, J., Jadzky E., Szubert A. 2004. Effect of polymer-Surfactant Interaction onto Spherical Agglomeration. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38, pp. 351-358
85. Salager J. L. 1998. Formulación HLB, PIT, R de Winsor. Cuaderno FIRP S210A. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de los Andes, Venezuela. pp: 15
86. Sastry, K.V. S. and Fuerstenau, D.W. 1973. Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization. *Powder Technology* 7, pp. 97-105.
87. Schindler P. W., Stumm W. 1987. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. In *Aquatic Surface Chemistry* (ed. W. Stumm). Wiley, New York, pp: 83-110.
88. Secretaría de Economía, 2001. NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de Metales por Absorción Atómica en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba.
89. Secretaría de Economía, 2000. NMX-AA-008-SCFI-2000. Determinación del Potencial de Hidrógeno en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba.
90. Secretaría de Economía, 2000. NMX-AA-093-SCFI-2000. Determinación de la Conductividad Eléctrica en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba.
91. Sherma V. and Sohn M., 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformation and remediation. *Environment international* 35. pp:746 -747.
92. Shukin E.D., Revinder P.A., 1972. *Progress surface Science*. Pergamon Press, 3. pp: 2-97.
93. Swiecky C., 2006. Epidemiología del hidroarsenicismo crónico regional endémico en la república argentina. Estudio colaborativo multicéntrico. Asociación Toxicológica Argentina. Secretaría del Ambiente y Desarrollo Sustentable. Argentina. p: 76.
94. Toral M.L., *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*. 1ª Edición. Edit. Urmo, España 1973. p: 304.
95. Valdes F.P. & Cabrera M.V.M., 1999. La contaminación por metales pesados en Torreón, Coahuila, México. En *Defensa del Ambiente*, A.C. Texas Center for Policy Studies, Primera Edición.

96. Vincken J.P., Hemg L., De-Groot A. and Gruppen H., 2007. Saponin, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*. 68(3) pp: 222-238.
97. Wanga Y., Shvartsev S. L., Su Ch., 2009. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: A case study at Datong, northern China. *Applied Geochemistry* 24. pp: 641–649.
98. Waychunas G.A., Rea B.A., Fuler C.C., and Davis J.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and absorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, pp: 2251-2269.
99. Welch A.H., Westjohn D.B., Helsel D.R., Wanta R.B., 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water*, 38 (4), pp:589-604.
100. William J.B., Iqbal M.J., Bollaerta M., Chickrisa N., Jamesa B., Higginbotham D.A., Murphy L., 2007. Ginseng modifies the diabetic phenotype and genes associated with diabetes in the male. *Phytomedicine*. 14, pp: 681-689.
101. Wanga Y., Shvartsev S.L., Su Ch., 2009. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: A case study at Datong, northern China. *Applied Geochemistry* 24, pp: 641–649.
102. Yu-Lan J., Ju-Hee K., Kyung-Taek O., Young-Ju K., Xiang-Lan P., Ro-Dong P., 2007. A new steroidal saponin, yuccalan, from the leaves of *Yucca smalliana*, *Arch. Pharmacol Res.* 30, pp: 543-546.
103. Yunhai W., Xuhong M., Maowu F y Minmin L. (2008). Behavior of Chromium and arsenic on activated carbon. *Journal of hazardous materials* 159. Elsevier. pp: 380-388.

ANEXOS

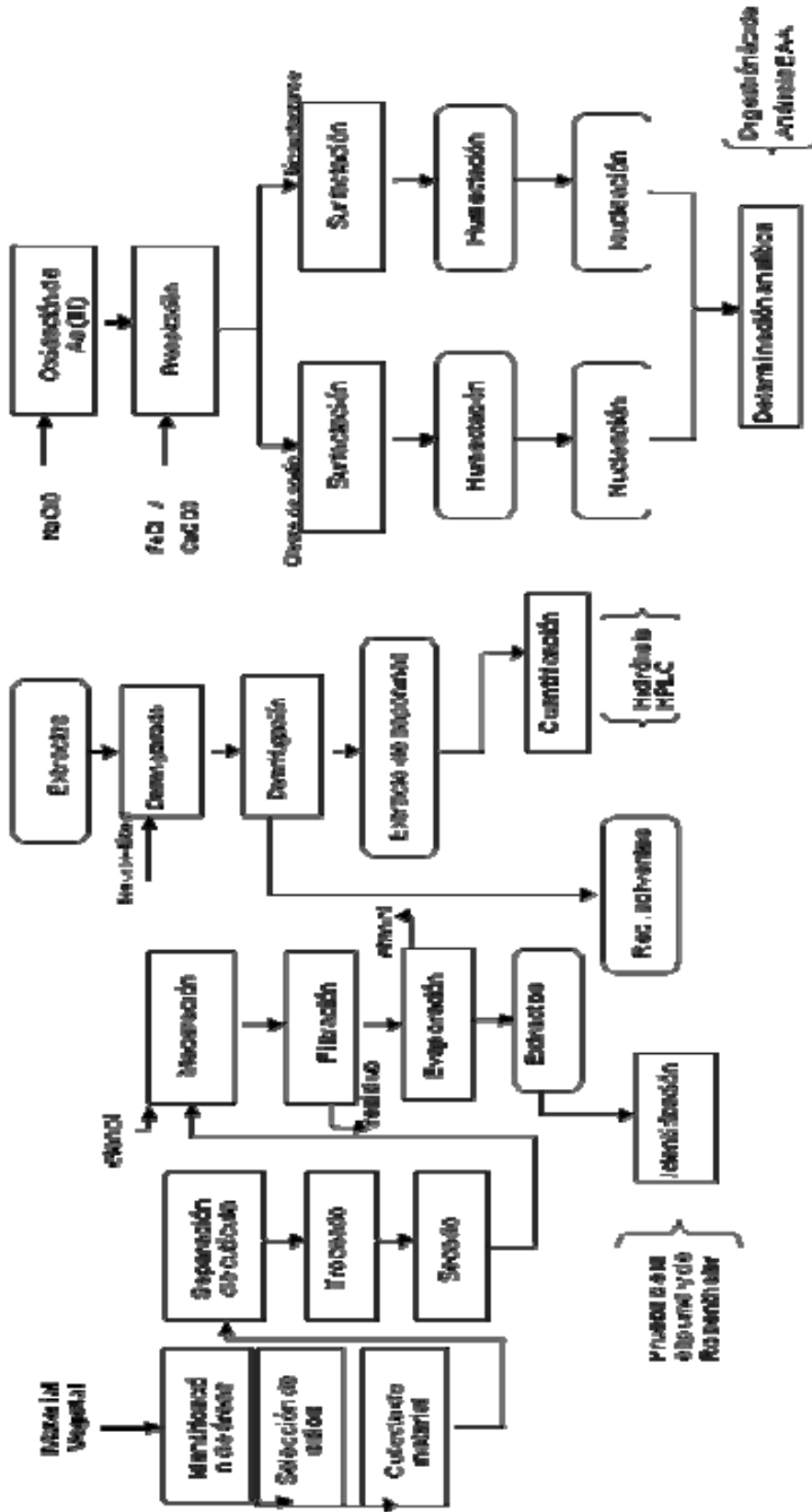
Anexo 1

Diagrama de flujo del proceso

DIAGRAMA DE FLUJO

Obtención de saponinas

Proceso de Aglomeración Esférica



Anexo 2

Oficios y Patente en registro

Durango, Dgo., a 25 de Julio de 2011

Dr. José Antonio Ávila Reyes

Director del CIIDIR-IPN Durango

Le solicitamos de la manera más atenta, tenga a bien iniciar las gestiones para el trámite de registro de la patente titulada: Remoción de arsénico mediante aglomeración esférica del sistema hidróxido férrico-oleato de sodio, ante las instancias correspondientes; cabe hacer mención que previamente se realizó el trámite de la solicitud de la búsqueda bibliográfica.

Le anexamos a la presente el escrito con la información del proceso a patentar.

Le agradecemos de antemano su valiosa y pronta ayuda y quedamos de Ud., para cualquier duda o comentario.

Atentamente



Dr. José Bernardo Proal Nájera



M. en C. Laura S. Gonzalez Valdez



75

Instituto Politécnico Nacional
Centro Interdisciplinario de Investigación
para el Desarrollo Integral Regional
Unidad Durango



OFICIO No. CD/311/11
., a 25 de Julio 2011

ING. J. CLEMENTE REZA GARCIA
DIRECTOR DE LA
UNIDAD POLITECNICA PARA EL
DESARROLLO Y LA COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL
MEXICO, D. F.

Con atención al documento de los CC. Dr. José Bernardo Proal Nájera y la M. en C. Laura Silvia González Valdez, profesores adscritos en este CIIDIR IPN UNIDAD DURANGO, solicito atentamente a usted llevar a cabo el REGISTRO DE LA PATENTE: Remoción de Arsénico Mediante Aglomeración Esférica del Sistema Hidróxido Férrico-oleato de Sodio.

Se envía información del proceso a patentar.

Sin otro particular, me es grato manifestarle mi disposición Institucional.

ATENTAMENTE
" LA TECNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA "

DR. J. ANTONIO AVILA REYES
DIRECTOR



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
CIIDIR
Unidad DURANGO
IPN

*aqd

REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE AGLOMERACIÓN ESFÉRICA DEL SISTEMA HIDRÓXIDO FÉRRICO-OLEATO DE SODIO

OBJETO DE LA INVENCION

Esta invención se enmarca en el campo del Tratamiento de Aguas de origen subterráneo y/o superficial, así como en el sector tecnológico de la protección al medio ambiente y en el sector salud, dada la grave influencia que causa la presencia de sustancias altamente tóxicas en el agua, tales como arsénico y metales pesados, en consumo de seres vivos.

ANTECEDENTES

El proceso de Aglomeración Esférica se ha aplicado en la precipitación de minerales, en la industria farmacéutica y en la elaboración de lacas y pinturas.

Esta técnica consiste en el desarrollo de cuatro etapas principales durante el proceso de generación de los aglomerados: 1) La precipitación del elemento contaminante bajo la adición de algún agente de precipitación. 2) El cambio de la afinidad del sistema soluto-solvente, en el caso de esta técnica; el paso de una relación hidrofílica entre el sistema soluto-solvente hacia una relación hidrofóbica del mismo, lo cual se consigue con la aplicación de sustancias tensoactivas selectivas, también llamadas agentes surfactantes. 3) La etapa de una correcta humectación de las partículas hidrofobizadas mediante la adición de sustancias no acuosas y 4) La etapa de crecimiento de aglomerados, propiamente dicha, inducida por la adición de soluciones iónicas que cambian la carga de la doble capa eléctrica.

Cada una de las cuatro etapas arriba descritas puede utilizar agentes de precipitación, de hidrofobización, de humectación y de neutralización de cargas, sin embargo los aquí estudiados potencializan la eficiencia de remoción para arsénico.

Un agente precipitante, para el caso del arsénico debe cubrir la necesidad de adsorberlo y formar partículas coloidales; el agente para la etapa de hidrofobización debe ser una sustancia de superficie activa aniónica, con longitud mínima de cadena hidrcarbonada de 12 átomos de carbono, debido a que en este intervalo se encuentra el máximo de actividad superficial.

y no deberá presentar competencia en los sitios de adsorción; El agente humectante debe ser no polar y con tendencia a extenderse sobre la superficie del líquido; el agente de aglomeración debe ser un electrolito que tenga la capacidad de neutralizar la carga de los sistemas coloidales.

La bibliografía internacional es amplia en la aplicación de sustancias especializadas con esas características, existe un amplio número de patentes, cada una en función de las sustancias utilizadas como agentes en cada una de las etapas antes mencionadas y el objetivo que cada una persigue es, en resumen, la eficiencia de la remoción del arsénico con respecto al cuerpo de agua, lo cual se determina por la concentración residual del elemento contaminante, una vez concluidas todas las etapas experimentales y que se basa en la aplicación de eficientes métodos de análisis, específicamente por la Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Es por ello que la adecuada selección de los distintos agentes químicos utilizados en la remoción del contaminante, constituye en sí un camino novedoso y será atractivo en la medida de que su eficiencia de remoción y costo de operación sean óptimos.

Existen tecnologías de remoción convencionales para arsénico, como es el caso de la coagulación-filtración, la adsorción en sistemas porosos, el intercambio iónico y el uso de membranas filtrantes; sin embargo al analizar cada una de ellas vemos que presentan desventajas que no las hace viables de aplicarse para las condiciones de países en vías de desarrollo, como México. En la coagulación-filtración, las eficiencias de remoción son bajas, se depende de la especie de arsénico presente y se generan grandes volúmenes de lodos residuales tóxicos (Merrill et al., 1987). La adsorción en sistemas porosos presenta la desventaja de la necesidad de regeneración del material adsorbente, llegando a constituir un residuo peligroso en volúmenes considerables una vez agotado dicho material; este material implica un alto costo, debido a que el que se emplea convencionalmente es de importación; su eficiencia de remoción depende de los compuestos presentes que pudieran estar compitiendo por los sitios de adsorción. La técnica de intercambio iónico, a pesar de que sus eficiencias de remoción son altas, tiene la desventaja de obstruirse con la presencia de sales en el agua, situación que se presenta en la mayoría de los acuíferos en nuestro país, lo que implica un alto costo de operación. Las técnicas de membrana tienen altas eficiencias de remoción, sin embargo en el proceso se desperdician grandes volúmenes de agua y su costo de operación es alto.

Como se puede apreciar, las tecnologías convencionales no han sido alternativa viable de solución en países en vías de desarrollo, por lo que la problemática del arsénico presente en el agua destinada al uso y consumo humano no se ha solucionado de manera favorable y la exposición crónica de la población a este contaminante se agrava con el tiempo, debido también al abatimiento de los mantos acuíferos.

La patente US2011/0094969A1, divulga la remoción de metales tóxicos de soluciones acuosas, específicamente de arsénico y metales pesados de soluciones acuosas y agua potable, utilizando geles de hidróxidos de sales y filtrando posteriormente a través de filtros de tierra diatomáceas, sin embargo los valores de pH que se manejan son alcalinos y las eficiencias de remoción son menores a 89%.

La patente US5.603.838, 1995 describe la remoción de arsénico por adsorción con óxido de lantano y óxido de alúmina-lantano, obteniendo niveles menores de 50 ppb de arsénico residual, sin embargo al ser un proceso de adsorción tiene la desventaja de la regeneración y agotamiento del material adsorbente, generando residuos peligrosos.

La patente US/2010/7,820,052 describe un método para la remoción de arsénico usando un adsorbente preparado con cenizas pretratadas con sulfato ferroso e hidróxido férrico, mencionando que se remueve arsénico desde 2400 ppb a niveles menores a 50 ppb. Para la remoción del arsénico trivalente se hace uso de luz ultravioleta, lo cual aumenta los costos de operación.

La patente US20050059549A1, presenta un proceso que se puede aplicar para la remoción de arsénico de agua potable mediante carbón activado, así como el método para la producción del adsorbente, a un costo bajo; sin embargo la competencia por los sitios de adsorción se pueden seguir presentando, al aplicarse en un agua con altos contenidos de fluoruros, fosfatos e hidróxidos, además de presentar generalmente pH ácidos.

La patente US6.132.623, describe un proceso para tratar aguas subterráneas que contienen arsénico utilizando un sólido consistente en hierro mezclado con arena, produciendo un coprecipitado de hierroarsénico en condiciones abióticas y anaerobias.

La patente US 2004/01108275 A1, presenta la remoción de arsénico del agua, con hidróxido férrico, el cual se genera mediante sales de hierro y compuestos de hidróxido, obteniendo eficiencias de remoción adecuadas (<10 ppb), de hasta 1900 galones, con una carga de adsorbente, mayo a la obtenida con el GEH (hidróxido férrico granular comercial). En esta patente el problema serían los altos volúmenes de material adsorbente agotado, con características tóxicas por la presencia del arsénico y de metales pesados.

En el caso de la presente invención, aplicamos un proceso mediante el cuál la eliminación de los contaminantes se da en un alto porcentaje, debido al uso adecuado y en las proporciones necesarias de sustancias químicas llegando a alcanzar un 99.99 % de eficiencia en la remoción de arsénico en aguas naturales subterráneas y superficiales, situación que no se ha reportado en la literatura, ni en patentes se han localizado procesos similares con los parámetros fisicoquímicos determinados en el presente estudio.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Se presenta un proceso para la remoción de arsénico mediante aglomeración esférica con un sistema hidróxido férrico-oleato de sodio, el cuál consta de las siguientes etapas;

Etapa 1- Precipitación-adsorción; en esta etapa se generan coloides de hidróxido férrico para que, al modificar el pH del agua a tratar, se adsorban la mayor cantidad de iones de arsénico presentes,

Etapa 2- Hidrofobización; en esta etapa se obtiene un cambio en la naturaleza fílica de los coloides a fóbica para evitar la redisolución de los contaminantes en el agua,

Etapa 3- Humectación; en esta etapa se inicia el proceso de unificación de los coloides mediante la integración de un agente humectante no polar a la solución de agua contaminada,

Etapa 4- Aglomeración; finalmente se presenta el crecimiento de los aglomerados, para lo cual es necesario estabilizar las cargas del sistema mediante una solución salina

BREVE DESCRIPCIÓN DE FIGURAS.

Figura 1. diagrama de bloques del proceso de remoción de arsénico, donde: E1 es la etapa de precipitación-adsorción, E2 es la etapa de hidrofobización, E3 es la etapa de humectación y E4 es la etapa de Aglomeración.

Figura 2. Muestra el comportamiento de la formación de aglomerados, a través de las cuatro etapas que conforman el proceso de remoción de arsénico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la actualidad existe un problema a nivel internacional con la presencia natural de arsénico en los mantos acuíferos, por disolución de los minerales presentes y el agotamiento del recurso, además de la contaminación de origen antropogénico, debida al uso de plaguicidas o pesticidas en las actividades agrícolas y la lixiviación provocada por los jales provenientes de actividades mineras.

Esto limita el uso del agua para actividades como el uso y consumo humano, debido a los efectos nocivos a la salud humana y al deterioro de los ecosistemas.

Esta invención presenta un proceso para la remoción de arsénico total del agua ya sea para uso potable o de procedencia de efluentes industriales.

Se fundamenta en el desarrollo de la precipitación-adsorción-hidrofobización de partículas coloidales de hidróxido férrico, en las cuales se adsorbe el arsénico independientemente de su estado de oxidación.

Consta de cuatro etapas que consisten en: E1) Precipitación-adsorción, E2) Hidrofobización, E3) Humectación y E4) Aglomeración.

Previamente se realizó oxidación del sistema para investigar si el proceso propuesto es limitante del estado de oxidación del arsénico presente. Se llevaron experimentos de aireación a tiempos de 0.30 a 5.0 h. Los resultados mostraron que la oxidación no es significativa en la remoción del arsénico independientemente del estado de oxidación.

A continuación se describen las etapas con sus características y condiciones de aplicación.

Precipitación-adsorción (E1): En esta etapa el objetivo es generar coloides de hidróxido férrico para que al modificar el pH se adsorban iones de arsénico presentes. Se lleva a cabo a temperatura de 17 a 28 °C, a velocidades angulares de 300 a 500 rpm, en matraces con deflexiones para contener 200 ml de solución de arsénico; para la generación de los coloides se empleó cloruro férrico y mediante el ajuste del pH a 7.3-7.6, se obtuvo el hidróxido férrico necesario para la adsorción, de acuerdo a la siguiente reacción:



En la tabla 1. se presenta las condiciones generales de operación de la etapa de precipitación.

Para confirmar la formación de coloides se realizó un estudio de Microscopía electrónica de barrido; las micrografías presentadas en el anexo 1, muestran las dimensiones de las partículas formadas, que van de 0.7 a 20 µm de diámetro, que confirma la formación de los coloides.

Tabla 1. Condiciones de operación de la etapa de precipitación

pH	Tiempo de agitación (min)	Reactivo	Dosis (g/g de contaminante)
7.3-7.6	20	Cloruro férrico	32

Hidrofobización (E2): El objetivo de esta etapa es cambiar la naturaleza fílica de los coloides a fóbica, mediante un agente tensoactivo: oleato de sodio, para evitar la redisolución de los contaminantes en el agua; esta etapa marca la diferencia de los procesos presentados en las patentes mencionadas, con respecto a este estudio; se realiza a temperatura de 17 a 28 °C, consecutivamente a

la etapa de precipitación-adsorción, a velocidad de agitación de 300 a 500 rpm. Las condiciones se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación de la etapa de hidrofobización

Tiempo de agitación (min)	Reactivo	Dosis (g/g de contaminante)
30	Oleato de sodio	2

Humectación (E3): El objetivo de esta etapa es iniciar el proceso de unificación mediante un agente humectante, en este caso se utiliza n-heptano; se realiza a temperatura de 17 a 28 °C y a velocidad de agitación de 300 a 500 rpm; las condiciones de operación se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de operación de la etapa de humectación

Tiempo de agitación (min)	Reactivo	Dosis (g/g de contaminante)
15	n-heptano	6.3 ml

Aglomeración (E4): En esta etapa se presenta el crecimiento de los aglomerados, para lo cual es necesario estabilizar las cargas de los coloides mediante una solución salina, empleando CaCl_2 ; las condiciones se presentan en la tabla 4, las condiciones de temperatura y velocidad de agitación son las mismas que las etapas anteriores.

Tabla 4. Condiciones de operación de la etapa de aglomeración

Tiempo de agitación (min)	Reactivo	Dosis (g/g de contaminante)
90	cloruro de calcio	10 ml

En la figura 2 se presenta el comportamiento de la formación de los aglomerados.

Los aglomerados formados encapsulan el arsénico contaminante en esferas sólidas; la aplicación de este proceso presenta la ventaja de concentrar el residuo en un volumen menor al generado por los lodos residuales de los tratamientos convencionales quedando el arsénico recuperado en la matriz del aglomerado.

El seguimiento de la eficiencia de remoción se realizó por espectrofotometría de absorción atómica, empleando la técnica de atomización con horno de grafito; como fuente de luz se utilizó lámpara de cátodo hueco unielemental; la longitud de onda fue de 193.7 nm, con límite de detección de 0.002 mg/l.

Con este proceso las eficiencias de remoción obtenidas fueron de 99.99 % de arsénico total, tanto en modelos de agua como en agua subterránea proveniente de acuíferos contaminados por la presencia de actividades mineras.

La aplicación de este proceso presenta la ventaja de concentrar el residuo en un volumen menor al generado por los lodos residuales de los tratamientos convencionales quedando el arsénico recuperado en la matriz de los aglomerados.

Ejemplo 1:

Se describe un ejemplo demostrativo, mas no limitativo, de la presente invención, sin que se limite en lo particular el alcance de nuestra invención dados los datos presentados.

Para la etapa de precipitación-adsorción

Condiciones iniciales: Se preparó una solución de arsénico de 50 ppb, como modelo de estudio a un pH inicial de 1.15. La temperatura ambiente fluctuó entre 17.4 y 21.1 °C; el volumen de la solución modelo fue de 250 ml y la concentración inicial de arsénico de 49.98 ± 0.02 mg/l.

ETAPA 1: Precipitación-adsorción: La dosis de FeCl_3 fue de 32 g/g de As; se adicionó NaOH hasta un pH de 7.3 y se llevó a agitación a 300 rpm durante 20 min.

ETAPA 2.- Hidrofobización: Sin parar la agitación del sistema, se adicionó por cada g de arsénico, 2 de oleato de sodio marca Sigma Chemical, se continuó la agitación por 30 min.

ETAPA 3.-Humectación: Se adicionó 6.3 ml de n-Heptano por gramo de arsénico, sin parar la agitación de 300 rpm por otros 15 min.

ETAPA 4.- Aglomeración: Se dosificó una cantidad de 10g de CaCl_2 por gramo de arsénico para estabilizar el sistema y lograr el crecimiento de los aglomerados, continuando la agitación por otros 90 min más.

Posteriormente se filtró en papel #2, para separar los aglomerados del agua tratada y medir la concentración residual de arsénico por espectrofotometría de absorción atómica.

Los resultados obtenidos muestran concentraciones de arsénico de 0.010 a 0.018 mg/l, con eficiencias de remoción de 99.99% en promedio.

Ejemplo 2:

En este ejemplo descriptivo se utilizó como muestra agua proveniente de un acuífero contaminado por actividades mineras, con concentraciones de 70.93 mg/l. Además del arsénico presente, se consideró la carga de contaminantes total en la Tabla 5 se presentan estos resultados.

Condiciones iniciales: La temperatura ambiente fue de 20 a 28 °C; el pH inicial fue de 1.11 a 1.15 y la carga de contaminante para los calculos de dosificación fue de 97.63 mg/l.

ETAPA 1.- Precipitación-adsorción: La dosis de FeCl₃ fue la misma que para el modelo descrito en el ejemplo 1, correspondiendo a 4.88 ml de FeCl 0.1M para la carga total de contaminante; el pH se llevó a 7.6 con NaOH 1M; el sistema se mantuvo en agitación a 300 rpm durante 20 min.

ETAPA 2.- Hidrofobización: Se adicionaron 72.53 ml de Oleato de sodio marca Sigma Chemical, de acuerdo a la relación presentada en el ejemplo 1, continuando con la agitación de 300 rpm, durante 30 min.

ETAPA 3.- Humectación: Se adicionó 1.87 ml de n-Heptano por la carga de contaminante mencionada anteriormente, sin parar la agitación de 300 rpm por otros 15 min.

ETAPA 4.- Aglomeración: Se dosificó una cantidad de 2.97 ml CaCl₂ 0.1M equivalente a la proporción mencionada en el ejemplo 1, y se siguió con la agitación de 300 rpm durante otros 90 min.

Posteriormente se filtró en papel #2, para separar los aglomerados del agua tratada y medir la concentración residual de arsénico por espectrofotometría de absorción atómica.

Los resultados obtenidos muestran concentraciones de arsénico de 0.008 a 0.022 mg/l de arsénico, con eficiencias de remoción de 99.99% en promedio.

En la tabla 5 se muestran las concentraciones residuales de los contaminantes presentados en la muestra tratada.

Tabla 5- Condiciones del agua antes y después del tratamiento con el proceso de remoción de arsénico total mediante aglomeración esférica el sistema hidróxido férrico-oleato de sodio

Muestra	As (mg/l)	Ca (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)
Sin tratar	70.93	468.10	0.005	21.70	0.05
Tratada	0.002	61.11	0.002	0.005	0.066
LMP	0.025	500	0.005	0.05	0.30

Límite Máximo Permisible (LMP) de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para la remoción de arsénico mediante aglomeración esférica el sistema hidróxido férrico-oleato de sodio, el cuál consta de las siguientes etapas;

Etapas 1- Precipitación-adsorción; en esta etapa se generan coloides de hidróxido férrico para que, al modificar el pH del agua a tratar, se adsorban la mayor cantidad de iones de arsénico presentes,

Etapas 2- Hidrofobización; en esta etapa se obtiene un cambio en la naturaleza fílica de los coloides a fóbica para evitar la redisolución de los contaminantes en el agua.

Etapas 3- Humectación; en esta etapa se inicia el proceso de unificación de los coloides mediante la integración de un agente humectante no polar a la solución de agua contaminada,

Etapas 4- Aglomeración; finalmente se presenta el crecimiento de los aglomerados, para lo cual es necesario estabilizar las cargas del sistema mediante una solución salina

2.- El proceso de la reivindicación 1, donde la etapa 1 se lleva a cabo a una temperatura de 17 a 28 °C, a velocidades angulares de 300 a 500 rpm, preferentemente en matraces con deflexiones para contener 250 ml de solución acuosa de arsénico en concentraciones de 20 a 100 mg/l.

3.- El proceso de la reivindicación 1, donde en la etapa 1, el As en todos sus estados de oxidación, se adsorbe y coprecipita en las partículas coloidales de Fe(OH)₃ obtenido de una reacción de FeCl₃ con NaOH 1M a un pH de entre 7.3 a 7.6, en una relación de 32 g de FeCl₃ por cada gramo de contaminante y agitando la solución a una velocidad constante de 300 rpm preferentemente, durante 20 minutos.

4.- El proceso, con base a la reivindicación 3, donde el hidróxido férrico necesario para la etapa de Precipitación y adsorción de As presente en la solución, se obtiene de acuerdo a la siguiente reacción: $As_{Tot} + FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3-As_{Tot} + 3Na^+ + 3Cl^-$

5.- El proceso de la reivindicación 1, donde las partículas formadas en le etapa 1 van de 0.7 a 10 µm de diámetro, con lo que se corrobora la formación de los coloides con la ayuda de un estudio de Microscopía electrónica de barrido bajo las siguientes condiciones

pH	Tiempo de agitación (min)	Reactivo	Dosis (g/g de contaminante)
7.3-7.6	20	Cloruro férrico	32

6.- El proceso de la reivindicación 1, donde en la etapa 2, donde para obtener el cambio de la naturaleza fílica de los coloides de la solución se logra gracias al empleo de un agente tensoactivo, preferentemente Oleato de Sodio, durante un tiempo de agitación de entre 25 y 35 minutos a una dosis 2 g/g de contaminante, esto se hace con la finalidad de evitar la redisolución de los contaminantes en el agua.

7.- El proceso de la reivindicación 1, donde en la etapa 3 la humectación de los coloides hidrofobizados se obtiene al añadir un volumen óptimo de 6.3 ml de n-heptano por cada gramo de contaminante presente en el agua y continuando con la agitación durante 15 minutos; además, se prefiere el uso del n-heptano ya que es un alcano insoluble en agua que se adsorbe sobre los coloides y que propicia el correcto mojado de los sistemas hidrofóbicos.

8.- El proceso de la reivindicación 1, donde la etapa 4 se caracteriza por la nucleación y crecimiento de los aglomerados a dimensiones desde 5 hasta 8 mm de diámetro, mediante la adición de un volumen de 10 ml de CaCl₂ por cada gramo de contaminante y agitando por 90 min, una vez finalizado este tiempo ya no hay más crecimiento de aglomerados; además el calcio actúa redistribuyendo las cargas de los sistemas hidrofóbicos y reaccionando con iones libres que pudieran interferir en el proceso; finalmente, al neutralizar los sistemas hidrofóbicos éstos están en posibilidad de atraerse y unirse.

9.- El proceso con base en la reivindicación 9, donde los aglomerados formados encapsulan el arsénico en forma de esferas de cuerpo sólido, la aplicación de este proceso presenta la ventaja de concentrar el residuo en un volumen menor al generado por los lodos residuales de los tratamientos convencionales, donde finalmente queda el arsénico recuperado en la matriz del aglomerado permitiendo que el agua que ha sido tratada quede libre en un 99.99% de As.

10.- El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque permite aumentar la eficiencia de remoción del As y de los contaminantes metálicos presentes en el agua en un 99.99%, a niveles de concentraciones altas presentes en agua subterránea provocada por actividades mineras, además se puede emplear este proceso para aguas de origen subterráneo contaminadas con As y metales pesados provenientes de cualquier otra actividad.

RESUMEN

La presente invención se refiere a un proceso para la remoción de arsénico total del agua ya sea para uso potable o de procedencia de efluentes industriales.

Se fundamenta en el desarrollo de la precipitación-adsorción-hidrofobización de partículas coloidales de hidróxido férrico, en las cuales se adsorbe el arsénico independientemente de su estado de oxidación.

Dicho proceso consta de cuatro etapas que consisten en: E1) Precipitación-adsorción, E2) Hidrofobización, E3) Humectación y E4) Aglomeración y tiene la particularidad de que elimina hasta en un 99.99% los contaminantes, permitiendo el uso del agua después de procesada para actividades humanas sin riesgo de que tengan afecciones secundarias.