



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
UNIDAD DURANGO.

DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA

EXTRACCIÓN DE BIOSURFACTANTES A PARTIR
DE *Agave lechuguilla* y *Agave tequilana* Y SU
APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS
SUBTERRÁNEAS DE ORIGEN MINERO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A:

M en C. Félix Alonso Alcázar Medina

DIRECTORES

Dr. José Bernardo Proal Nájera
Dra. Tzayhrí Gallardo Velázquez



Durango, Dgo.

Diciembre de 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 11:00 horas del día 10 del mes de Noviembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del: CIIDIR-IPN Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

“Extracción de biosurfactantes a partir de *Agave lechuguilla* y *Agave tequilana* y su aplicación en el tratamiento de aguas subterráneas de origen minero”.

Presentada por el alumno:

ALCÁZAR

MEDINA

FÉLIX ALONSO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	1	1	0	3	9	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA

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


Dr. José Bernardo Proal Nájera

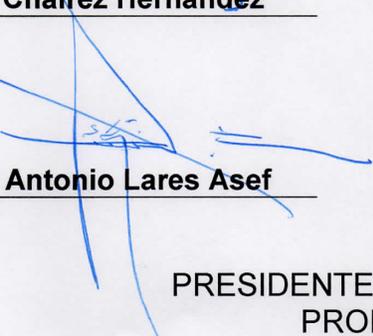
Director de tesis


Dra. Tzayhri Gallardo Velázquez

Directora de tesis


Dr. Isaias Cháirez Hernández


Dra. Norma Almaraz Abarca


Dr. Ismael Antonio Lares Asef


Dr. Ignacio Villanueva Fierro

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. José Antonio Avila Reyes


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



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

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

México, D.F. a 11 de Enero del 2012

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR Durango en su sesión ordinaria No. 1 celebrada el día 10 del mes de Enero conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

ALCÁZAR

MEDINA

FÉLIX ALONSO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro:

A	1	1	0	3	9	1
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA

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

Extracción de biosurfactantes a partir de *Agave lechuguilla* y *Agave tequilana* y su aplicación en el tratamiento de aguas subterráneas de origen minero

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

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

Dr. José Bernardo Proal Nájera y Dra. Tzayhri Gallardo Velázquez

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en: CIIDIR-IPN Unidad Durango

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

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

Directores de Tesis

Dr. José Bernardo Proal Nájera

Aspirante

Dra. Tzayhri Gallardo Velázquez

Presidente del Colegio

Félix Alonso Alcázar Medina
M. en C. Félix Alonso Alcázar Medina

Dr. José Antonio Avila Reyes

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



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día **10** del mes de **Noviembre** del año **2014**, el que suscribe **Félix Alonso Alcázar Medina** alumno del Programa de **Doctorado en Ciencias en Biotecnología**, con número de registro **A110391**, adscrito al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. José Bernardo Proal Nájera** y de la **Dra. Tzayhri Guadalupe Gallardo Velázquez** y cede los derechos del trabajo titulado **“Extracción de biosurfactantes a partir de *Agave lechuguilla* y *Agave tequilana* y su aplicación en el tratamiento de aguas subterráneas de origen minero”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones alonso_alcazar@live.com.mx, joseproal@hotmail.com y gtzayhri@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Félix Alonso Alcázar Medina
FÉLIX ALONSO ALCÁZAR MEDINA

El Presente estudio se desarrolló en la Central de Instrumentación del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección del y el Dr. José Bernardo Proal Nájera y la Dra. Tzayhrí Gallardo Velázquez.

CONTENIDO

INDICE	i
INDICE DE FIGURAS	ix
INDICE DE CUADROS	xv
Resumen.	1
Abstract.	2
I. INTRODUCCIÓN	3
II. ANTECEDENTES	5
II.1 Recursos Hídricos	5
II.1.1 Disponibilidad del Agua Dulce en el Mundo.	6
II.1.2 Disponibilidad del Agua en México.	8
II.1.3 Extracción de Agua Subterránea.	11
II.1.4 Agua Subterránea y su Intensidad de Uso.	11
II.1.5 Calidad del Agua.	12
II.1.5.1 Parámetros Físicos.	14
II.1.5.2 Parámetros Químicos.	15
II.1.5.3 Parámetros Biológicos.	16
II.1.5.4 Breves consideraciones acerca de la calidad del agua.	16
II.1.6 Contaminación del agua.	17
II.1.7 Metales pesados en Agua subterránea.	18
II.1.7.1 Toxicidad de los metales Pesados.	20
II.1.7.2 Plomo (Pb ²⁺).	20
II.1.7.3 Cobre (Cu ²⁺).	21
II.1.7.4 Cromo (Cr ³⁺).	22
II.1.7.5 Níquel (Ni ²⁺).	23
II.1.7.6 Zinc (Zn ²⁺).	23
II.1.7.7 Manganeso (Mn ^{2+,3+,7+})	24
II.1.7.8 Cadmio (Cd ²⁺)	25
II.2 Tratamiento de Aguas Subterráneas Contaminadas con Metales Pesados.	25
II.2.1 Precipitación con Hidróxidos.	26
II.2.2 Precipitación con Sulfuros.	26
II.2.3 Precipitación Química Combinada con otros Métodos.	27

II.2.4 Precipitación de Metales Pesados con el uso de Agentes Quelantes.	28
II.2.5 Intercambio Iónico.	28
II.2.6 Adsorción.	29
II.2.6.1 Adsorbentes de Carbón Activado.	30
II.2.6.2 Nanotubos de Carbono Adsorbente.	30
II.2.6.3 Adsorbentes de Bajo Costo.	30
II.2.6.4 Bioadsorbentes.	31
II.2.7 Filtración de Membrana.	32
II.2.7.1 Ultrafiltración.	32
II.2.7.2 Ósmosis Inversa.	33
II.2.7.3 Nanofiltración.	33
II.2.7.4 Electrodiálisis.	34
II.2.8 Coagulación y Floculación.	34
II.2.9 Tratamiento electroquímico.	35
II.3 Tópicos Selectos de los Sistemas coloidales.	37
II.3.1 Concentración Efectiva.	39
II.3.2 Carga en los Sistemas Coloidales.	42
II.3.3 La Doble Capa Eléctrica.	43
II.3.4 Estabilidad Coloidal.	46
II.3.5 Repulsión Electrostática.	48
II.3.6 Potencial Zeta.	52
II.4 Técnica de Aglomeración Esférica.	54
II.4.1 Antecedentes de la Aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica.	54
II.4.2 Mecanismos de la Técnica de Aglomeración Esférica para la Remoción de Metales Pesados.	57
II.4.2.1 Etapa de Precipitación de Iones Metálicos en Solución.	57
II.4.2.2 Etapa de Hidrofobización.	58
II.4.2.3 Sustancias de Superficie Activa.	59
II.4.2.4 Tensión Superficial y Actividad Superficial.	61
II.4.2.5 Etapa de Humectación.	69

II.4.2.6 Etapa de Aglomeración.	74
II.5 Agaves.	75
II.5.1 Descripción morfológica de los agaves.	75
II.5.2 Distribución de los agaves.	75
II.5.3 Usos de los agaves.	76
II.5.4 <i>Agave lechuguilla</i> Torrey (lechuguilla).	78
II.5.5 <i>Agave tequilana</i> Weber.	79
II.6 Saponinas.	81
II.6.1 Usos y aplicaciones de las saponinas.	83
II.6.2 Técnicas de Extracción.	83
II.7 Métodos Analíticos empleados en la Técnica de Aglomeración Esférica.	85
II.7.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).	85
II.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido.	87
II.8 Métodos Estadísticos.	87
III. JUSTIFICACIÓN	89
IV. OBJETIVOS: GENERAL Y PARTICULARES	91
V. MATERIALES Y MÉTODOS	93
V.1 Obtención de los extractos y determinación de la presencia de saponinas.	95
V.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta.	95
V.1.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta de <i>A.</i> <i>lechuguilla</i> .	95
V.1.1.2 Ubicación y selección de los sitios de colecta de <i>A.</i> <i>tequilana</i> .	96
V.1.2 Colecta de material foliar.	96
V.1.3 Preparación de material foliar.	97
V.1.4 Preparación de extractos.	98
V.1.5 Determinación de presencia de saponinas en los extractos por HPLC- DAD.	99
V.2 Muestreo de aguas cercanas a comunidades mineras.	100
V.2.1 Análisis de las muestras de agua.	100

V.3 Determinación del tamaño de partícula de los hidróxidos de metal precipitados, por microscopia electrónica de barrido.	101
V.4 Aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica (TAE) para la remoción de metales pesados.	101
V.4.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE.	104
V.4.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante.	105
V.4.1.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	105
V.4.1.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	105
V.4.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante	106
V.4.1.2.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	106
V.4.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE.	106
V.4.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante.	107
V.4.2.1.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	107
V.4.2.1.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	108
V.4.2.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante.	108
V.4.2.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como	109

<i>biosurfactante</i> e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	
V.4.3 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE.	109
V.4.3.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante.	110
V.4.3.1.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	110
V.4.3.1.2 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de Calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	110
V.4.3.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante.	111
V.4.3.2.1. Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	111
V.4.3.2.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	112
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	113
VI.1 Obtención de los extractos y determinación de la presencia de saponinas.	113
VI.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta.	113
VI.1.2 Preparación de extractos.	113
VI.1.3 Determinación de presencia de saponinas en los extractos por HPLC-DAD.	113
VI.2 Muestreo de aguas cercanas a comunidades mineras.	119
VI.2.1 Análisis de las muestras de agua.	119

VI.3 Determinación del tamaño de partícula de los hidróxidos de metal.	120
VI.4 Aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica (TAE) para la remoción de metales pesados.	122
VI.4.1 Remoción de cobre en modelos acuosos.	123
VI.4.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante.	123
VI.4.1.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	123
VI.4.1.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	130
VI.4.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante.	137
VI.4.1.2.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	137
VI.4.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE.	144
VI.4.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante.	145
VI.4.2.1.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	145
VI.4.2.1.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH) ₂] como agente precipitante.	155

VI.4.2.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante.	162
VI.4.2.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$ como agente precipitante.	162
VI.4.3 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por TAE.	168
VI.4.3.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante.	169
VI.4.3.1.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	170
VI.4.3.1.2 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante e hidróxido de Calcio $[Ca(OH)_2]$ como agente precipitante.	175
VI.4.3.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante.	179
VI.4.3.2.1 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.	179
VI.4.3.2.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de <i>A. tequilana</i> como biosurfactante e hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$ como agente precipitante.	184
VI.4.3.3 Comparación de la aplicación de los extractos lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de metales pesados presentes en aguas reales, utilizando hidróxido de sodio como agente de precipitación.	187

VI.4.3.3.1 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Plomo.	188
VI.4.3.3.2 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Cobre.	189
VI.4.3.3.3 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Cromo.	190
VI.4.3.3.4 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Níquel.	191
VI.4.3.3.5 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Zinc.	192
VI.4.3.3.6 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Manganeso.	193
VI.4.3.3.7 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Cadmio.	194
VI.4.4.1 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de metales pesados presentes en aguas reales, utilizando hidróxido de calcio como agente de precipitación.	196
VII. CONCLUSIONES	197
VIII. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS	202
XI. BIBLIOGRAFÍA	203

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Reservas de agua dulce en el mundo por región.	6
Figura 2 Promedio de la Huella Hídrica per cápita (m ³ /cápita/año).	8
Figura 3 Balance de agua en México.	9
Figura 4 Grado de presión sobre los recursos hídricos por región hidrológico-administrativa.	10
Figura 5 Intensidad del uso de agua por región hidrológico-administrativa	12
Figura 6 Capa interfásial alrededor de una partícula que ilustra el concepto de la fracción volumétrica efectiva. (Cosgrove, 2010).	40
Figura 7 Esquema simple de la doble capa eléctrica alrededor de la partícula.	41
Figura 8 Ejemplos de empaquetamiento máximo de estructuras ordenadas observadas en sistemas coloidales altamente repulsivos.	42
Figura 9 Superposición de las dobles capas eléctricas en partículas adyacentes.	43
Figura 10 Representación esquemática de la estructura de la doble capa en la interfase sólido/electrolito de acuerdo con el modelo de SGC.	44
Figura 11 Esquema de la interfaz del electrolito SiO ₂ en presencia de iones específicamente adsorbidos.	45
Figura 12 Fuerzas de London entre átomos en dos partículas coloidales adyacentes.	47
Figura 13 Ejemplos de una curva de interacción de potencial total para dos sistemas de carga estabilizada.	50
Figura 14 Interacción de fuerzas entre pares de partículas coloidales que muestran interacciones repulsivas fuertes e interacciones atractivas fuertes y débiles.	52
Figura 15 Curva de interacción neta, formada por la resta de la curva de atracción a partir de la curva de repulsión.	53

Figura 16	Modelo de partícula coloidal hidrofobizada.	59
Figura 17	Representación esquemática de la concentración de algunas propiedades físicas de un surfactante que forma micelas.	62
Figura 18	Ejemplos de tensoactivos de poliol. De arriba a abajo: un glucósido de alquilo, una glucamida de alquilo, y el acetal etílico de un éster de ácido graso de la glucosa.	69
Figura 19	Angulo de contacto en la línea trifásica del sólido, líquido y vapor.	70
Figura 20	Balance de equilibrio de fuerzas para las tensiones de la partícula líquida sobre una superficie sólida.	71
Figura 21	Humectación tal como se describe para diferentes valores de Angulo de contacto.	72
Figura 22	Adhesión sólido-líquido y la cohesión. La adhesión es la separación del sólido del líquido. Cohesión es la separación del líquido de la propia.	73
Figura 23	Fases de crecimiento durante la técnica de aglomeración esférica.	74
Figura 24	Esqueletos de aglicona (A) espirostano esteroideal, (B) furostano esteroideal, y (C) saponinas triterpénicas. R = grupo azúcar.	82
Figura 25	Sitio de muestreo en el Municipio de Cuencamé, Durango.	95
Figura 26	Sitio de muestreo en el Municipio de Arandas, Jalisco.	96
Figura 27	Poblaciones nativas y colecta en campo de <i>A. lechuguilla</i>	97
Figura 28	Poblaciones cultivadas y colecta en campo de <i>A. tequilana</i>	97
Figura 29	Secado del material foliar y preparación de los extractos.	98
Figura 30	Pruebas preliminares de presencia de saponinas en <i>A. lechuguilla</i> y <i>A. tequilana</i>	98
Figura 31	HPLC con detector de arreglo de diodos	99
Figura 32	Espectrofotómetro de absorción atómica	101
Figura 33	Depósito de los precipitados en el porta muestras	102
Figura 34	Preparación de las muestras con baño de oro	102

Figura 35a	Perfil cromatográfico del estándar de <i>Quillaja Saponaria</i> , registrado a 260 nm (Método de gradiente: Acetonitrilo - Agua)	114
Figura 35b	Perfil cromatográfico de extractos de <i>Agave lechuguilla</i> Torr., registrado a 260 nm (Método de gradiente: Acetonitrilo - Agua)	115
Figura 36a	Espectros UV de saponinas (RT: 33.135; 35.321; 36.157) presentes en el estándar de glicosido de sapogenina (<i>Quillaja Saponaria</i>).	115
Figura 36b	Espectros UV de saponinas (RT: 34.4117; 36.9343; 38.6797) presentes en el extracto de lechuguilla (<i>Agave lechuguilla</i> Torr.).	116
Figura 37a	Perfil cromatográfico de extractos de registrado a 260, presentes en el estándar de glicosido de sapogenina (<i>Quillaja Saponaria</i>).	117
Figura 37b	Perfil cromatográfico de extractos de <i>Agave lechuguilla</i> Torr., registrado a 260 nm (Método de gradiente: Acetonitrilo - Agua)	117
Figura 38a	Espectros UV de saponinas (RT: 30.415; 35.314; 36.238; 38.049) presentes en el estándar de glicosido de sapogenina (<i>Quillaja Saponaria</i>).	118
Figura 38b	Espectros UV de saponinas (RT: 34.338; 38.299) presentes en el extracto de lechuguilla (<i>Agave tequilana</i> sp.)	118
Figura 39	Micrografías de Cu (OH) ₂ por Microscopia Electrónica de Barrido, obtenida a T° 22°C, pH=8.0 y agitación constante $\omega=600$ rpm.	121
Figura 40	Micrografías de Pb (OH) ₂ por Microscopia Electrónica de Barrido, obtenida a T° 22°C, pH=9.0 y agitación constante $\omega=600$ rpm.	121
Figura 41	Superficie de respuesta para la remoción de Cu (II) en modelos de agua.	129
Figura 42	Relación de concentración inicial de Cu (II) en agua contra dosis de extracto, obtenida a pH inicial = 8.0, T°=22°C y agitación constante de 600 rpm.	129

Figura 43	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Cu (II), respectivamente, en modelos acuosos por aglomeración esférica para el Modelo 1.	134
Figura 44	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por aglomeración esférica para el Modelo 1.	134
Figura 45	Superficie de respuesta para la concentración residual de Cu (II) en (ppm), en modelos acuosos.	136
Figura 46	Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca ⁺² (ppm) en modelos acuosos.	137
Figura 47	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Cu (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el Modelo 1.	141
Figura 48	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por aglomeración esférica para el Modelo 1	142
Figura 49	Superficie de respuesta para la concentración residual de Cu ⁺² (ppm) en modelos acuosos.	143
Figura 50	Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca ⁺² (ppm) (ppm). Modelos acuosos	144
Figura 51	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Pb (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el diseño factorial de bloques al azar 5x3x2.	152
Figura 52	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el diseño factorial de bloques al azar 5x3x2.	152
Figura 53	Superficie de respuesta para la concentración residual de Pb ⁺² (ppm) para ambas dosis de calcio 10:1 (derecha) y 20:1 (izquierda), en modelos acuosos.	153
Figura 54	Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca ⁺² (ppm) para ambas dosis de calcio 10:1 (derecha) y 20:1 (izquierda) en modelos acuosos.	155

Figura 55	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Pb (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.	159
Figura 56	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.	159
Figura 57	Superficie de respuesta para la concentración residual de Pb ⁺² (ppm) en modelos acuosos.	160
Figura 58	Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca ⁺² (ppm) en modelos acuosos.	161
Figura 59	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Pb (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.	165
Figura 60	Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.	166
Figura 61	Superficie de respuesta para la concentración residual de Pb ²⁺ (ppm) en modelos acuosos.	167
Figura 62	Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca ⁺² (ppm) en modelos acuosos.	168
Figura 63	Superficies de respuesta para la remoción de Pb (II) en aguas reales dosificando dos extractos diferentes, <i>A. lechuguilla</i> (derecha) y <i>A. tequilana</i> (izquierda).	188
Figura 64	Superficies de respuesta para la remoción de Cu (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; <i>A. lechuguilla</i> (derecha) y <i>A. tequilana</i> (izquierda).	189
Figura 65	Superficies de respuesta para la remoción de Cromo en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; <i>A. lechuguilla</i> (derecha) y <i>A. tequilana</i> (izquierda).	190
Figura 66	Superficies de respuesta para la remoción de Ni (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; <i>A. lechuguilla</i> (derecha) y <i>A. tequilana</i> (izquierda).	192

- Figura 67 Superficies de respuesta para la remoción de Zn (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; *A. lechuguilla* (derecha) y *A. tequilana* (izquierda). 193
- Figura 68 Superficies de respuesta para la remoción de Mn (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; *A. lechuguilla* (derecha) y *A. tequilana* (izquierda). 194
- Figura 69 Superficies de respuesta para la remoción de Cd (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; *A. lechuguilla* (derecha) y *A. tequilana* (izquierda). 195

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1	Condiciones de pH durante la precipitación de cationes metálicos.	58
Cuadro 2	Principales usos de importancia socioeconómica y agroecológica de <i>Agave</i> spp.	77
Cuadro 3	Usos que se les da a varias especies de agave, productos y parte de la planta empleada.	78
Cuadro 4	Contenido de saponinas en diferentes especies vegetales.	81
Cuadro 5	Especificaciones del análisis por EAA.	101
Cuadro 6	Resultados de la pruebas preliminares aplicadas a los extractos.	114
Cuadro 7	Caracterización de las muestras de agua subterránea para As y metales pesados.	120
Cuadro 8	Remoción de Cu (II) por aglomeración esférica bajo el Modelo 1, utilizando <i>A. lechuguilla</i> como biosurfactante ($p < 0.05$).	125
Cuadro 9	Análisis de varianza para la remoción de Cu (II) en agua por aglomeración esférica.	127
Cuadro 10	Comparación de medias para la remoción de Cu (II) en agua por aglomeración esférica.	128
Cuadro 11	Remoción de Cu (II) por TAE con <i>A. lechuguilla</i> , bajo el Modelo 1 ($p < 0.05$).	132
Cuadro 12	MANOVA para residuales de Cu (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE para el Modelo 1.	133
Cuadro 13	Remoción de Cu (II) con <i>A. tequilana</i> por TAE, bajo el Modelo 1 ($p < 0.05$).	139
Cuadro 14	MANOVA para la residuales de Cu (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE para el Modelo 1.	140
Cuadro 15	Remoción de Pb (II) por TAE, mediante un diseño factorial 5x3x2, utilizando extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	147
Cuadro 16	MANOVA para la residuales de Pb (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE para el diseño factorial de bloques al azar 5 x 3 x 2.	150

Cuadro 17	ANOVA para la concentración residual de Pb (II) y Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el diseño factorial de bloques al azar 5 x 3 x 2.	151
Cuadro 18	Remoción de Pb (II) por aglomeración esférica bajo el Modelo 2, utilizando extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	157
Cuadro 19	MANOVA para los residuales de Pb (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE, bajo el Modelo 2.	158
Cuadro 20	Remoción de Pb (II) por TAE, bajo el Modelo 2, utilizando extracto de <i>A. tequilana</i> . ($p < 0.05$).	163
Cuadro 21	MANOVA para los residuales de Pb (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE, bajo el Modelo 2.	164
Cuadro 22a	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	170
Cuadro 22b	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	171
Cuadro 23	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	173
Cuadro 23	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	174
Cuadro 24	Características finales del agua tratada después de la remoción de metales pesados por TAE, mediante un diseño factorial 3 x 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	174
Cuadro 25a	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	175
Cuadro 25b	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	176
Cuadro 26a	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	177
Cuadro 26b	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	178

Cuadro 27	Características finales del agua después del tratamiento para la remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. lechuguilla</i> ($p < 0.05$).	179
Cuadro 28a	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	180
Cuadro 28b	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	181
Cuadro 29a	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	182
Cuadro 29b	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	182
Cuadro 30	Características del agua subterránea tratada por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	183
Cuadro 31a	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	185
Cuadro 31b	Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	185
Cuadro 32a	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	186
Cuadro 32a	Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	186
Cuadro 33	Características del agua subterránea antes y después de la aplicación de TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de <i>A. tequilana</i> ($p < 0.05$).	187

Resumen

El cobre, el plomo y los metales pesados son elementos potencialmente peligrosos presentes en el medio ambiente que pueden llegar a tener efectos negativos en la salud, debido a su tendencia de acumularse en los organismos vivos por lo que deben ser removidos del medio. El presente estudio fue orientado a obtener extractos ricos en saponinas provenientes del material foliar de *Agave lechuguilla* y *Agave tequilana*, que por su abundancia representan alternativas viables para su aprovechamiento, debido a su distribución y producción respectivamente, en la generación de extractos ricos en saponinas, para así evaluar su capacidad de remoción de cobre, plomo y metales pesados, al determinar los parámetros óptimos de remoción de los mismos, mediante el uso de la técnica de aglomeración esférica (TAE), aplicando distintas dosis de extracto de material foliar de *A. lechuguilla* y *A. tequilana* como biosurfactante, a una magnitud inicial de pH óptima para cada elemento (8.0 en el caso de cobre y 9.0 en el caso de plomo), y también optimizar los parámetros en el tratamiento de aguas reales (aguas subterránea obtenidas de un pozo), como la magnitud de pH (9.0, 10.0 y 11.0), aplicando igualmente distintas dosis de extracto y en todos los casos, a temperatura ambiente (22°C), una agitación constante de 600 rpm para el caso de modelos acuosos y para aguas reales. El efecto de la dosis de extracto de biosurfactante utilizado, la concentración inicial de contaminante (cobre y plomo) y su interacción, fue investigada en este trabajo. También se investigó, en el caso de aguas reales, el efecto de la magnitud de pH, el efecto de la dosis de extracto de biosurfactante y su interacción con los metales presentes en agua. Las concentraciones finales residuales se determinaron por absorción atómica, los porcentajes de remoción de cobre, plomo, y metales presentes en aguas reales, respectivamente, se encontraron en valores de hasta 99.95%, después del tratamiento, lo cual coincide en algunos casos con la Normatividad Mexicana para agua potable y en todos los casos con la Normatividad Mexicana para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; esto indica la viabilidad del uso de extractos de *A. lechuguilla* y *A. tequilana*, como biosurfactantes en la aplicación de la TAE para remoción de cobre, plomo en modelos acuosos y metales pesados presentes en aguas reales.

Palabras Clave: *Agaváceas, aglomeración esférica, biosurfactante, toxicidad, metales pesados, remoción.*

Abstract

Copper, lead and heavy metals are potentially hazardous elements in the environment that can have negative health effects, due to their tendency to accumulate in living organisms, so they should be removed from environment. The present study is aimed to the obtaining rich saponins extracts from the leaf material of *A. lechuguilla*, and *A. tequilana*, that, due to its abundance represent viable alternatives for its use in the production of these extracts due to its distribution and production respectively, thereby determining the optimum parameters for removal of copper, lead and heavy metals in aqueous models, and real waters (ground water drawn from a well) by using spherical agglomeration technique (SAT), using different doses of *A. lechuguilla* and *A. tequilana* extracts from foliar material as biosurfactant, and in the case of aqueous models an optimum pH initial magnitude for each element (8.0 in the case of copper and 9.0 in the case of lead), and for real waters the optimization parameters, were the pH magnitude (9.0, 10.0 and 11.0), different extract doses and in all cases, room temperature (22 °C), with constant stirring at 600 rpm. The effects of biosurfactant extract dose, the initial concentration of contaminant (copper and lead), and their interaction were investigated. We also investigated in the real waters case, the effect of the pH magnitude, the effect of the extract dose of biosurfactant and its interaction with the present metals in real waters. The final residual concentrations were determined by atomic absorption spectroscopy, the removal percentages of copper, lead, and metals present in real waters, respectively, were found in values up to 99.95%, after treatment, which in some cases coincides with the Mexican Norm for drinking water and in all cases with the Mexican Regulations for wastewater discharges into national waters property; this indicates the feasibility of using extracts of *A. lechuguilla* and *A. tequilana*, as biosurfactants in the implementation of the SAT for removal of copper, lead and heavy metals present in real water.

Keywords: *Agavaceae, spherical agglomeration, biosurfactant, toxicity, heavy metals removal.*

I. INTRODUCCIÓN

El agua es el recurso natural más importante, así mismo es responsable del bienestar y desarrollo de la humanidad, por lo que su calidad y disponibilidad son factores limitantes para dichos propósitos. En general las actividades antropogénicas, ocasionan la presencia de sustancias que modifican las propiedades fisicoquímicas del agua, entre las que se incluyen la minería, el desarrollo industrial, el acelerado crecimiento poblacional, las características del subsuelo y algunos fenómenos naturales. Entre los principales contaminantes en el agua se encuentran los metales pesados como Cu, Pb Cd, Ni, Zn, Mn y Cr, los cuales en concentraciones elevadas afectan la calidad de los recursos hídricos, ocasionando problemas en el medio ambiente y a la salud pública. Actualmente, la generación de aguas residuales provenientes de jales de mina y la sobreexplotación de los mantos acuíferos, siguen siendo problemas que generan la afectación en la calidad de vida de la población y el equilibrio de los ecosistemas, por lo que es necesario implementar procesos que permitan mejorar la calidad del agua y acrecentar la disponibilidad del recurso.

El tratamiento de las aguas contaminadas representa una necesidad a nivel global, existen métodos tradicionales de tratamiento que se basan en procesos físicos, químicos o biológicos, los cuales, si bien ofrecen ventajas en su uso, también cuentan con ciertas desventajas, donde en el caso de la adsorción, la saturación de los materiales adsorbentes y los altos costos de regeneración de los mismos, representan las principales desventajas, asimismo lo son, en el caso de procesos químicos, la gran producción de lodos y los bajos rendimientos para algunos contaminantes metálicos, que no garantizan una eliminación completa de dichos compuestos. Por otro lado, existen métodos muy eficientes, pero los costos de operación representan una gran desventaja para su aplicación, sobre todo en los países pobres. Una alternativa es el uso de tecnologías basadas en procesos fisicoquímicos, entre las que se encuentra la Técnica de aglomeración esférica (TAE), la cual consta de cuatro etapas (precipitación, hidrofobización, humectación y aglomeración) y se fundamenta en el crecimiento de la fase sólida en un sistema coloidal microherógeno mediante la aglomeración de las partículas coloidales, esta técnica ha mostrado altas eficiencias de remoción en metales pesados; entre sus principales ventajas se encuentran los bajos costos de operación, debido a que

la cantidad de reactivos que se necesitan durante el proceso son mínimos, permite una fácil disposición de los residuos gracias a su estabilidad termodinámica, además ofrece la posibilidad de la utilización de agentes biosurfactantes de origen natural y con ello se logra el aprovechamiento integral de algunos residuos vegetales.

El objetivo de este estudio consistió en la obtención de extractos ricos en saponinas derivados del material foliar de *A. lechuguilla* y *A. tequilana*, evaluando su efecto en la etapa de hidrofobización de la Técnica de Aglomeración Esférica, utilizada para remover cobre y plomo en modelos acuosos, obteniendo parámetros óptimos, que a la postre fueron aplicados en la remoción de metales pesados, presentes en aguas reales (aguas subterráneas obtenidas de un pozo) mediante la misma técnica.

Para alcanzar dicho objetivo, el estudio fue dividido en varias etapas: La primera etapa consistió en analizar aguas subterráneas la comunidad de San José de Avino, Panuco de Coronado, Durango, que es una comunidad aledaña a una mina y partir de una base de referencia para realizar un diseño de experimentos adecuado orientado a la aplicación de la TAE.

Asimismo, una vez realizado el análisis que permitió definir la concentración a ser utilizada en los experimentos de modelos acuosos. En la segunda etapa, se llevó a cabo la determinación del tamaño de partícula de los hidróxidos de metal (cobre y plomo, en modelos acuosos) precipitados por microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de verificar que se tiene un tamaño coloidal (1-10 μm) que permite la aplicación de la TAE.

La tercera etapa fue la obtención y determinación de la presencia de saponinas, a partir del material foliar de *A. lechuguilla* y *A. tequilana*, los cuales fueron utilizados en la fase de hidrofobización de la TAE, para evaluar su eficiencia para la remoción, en modelos acuosos, de cobre y plomo respectivamente y posteriormente metales pesados, presentes en aguas reales por la TAE.

La cuarta y última etapa consistió en realizar y llevar a cabo un diseño experimental que permitiera encontrar y posteriormente aplicar, en la remoción de metales pesados presentes en aguas reales, los parámetros óptimos encontrados en modelos acuosos para cobre y plomo, respectivamente.

II. ANTECEDENTES

II.1 Recursos Hídricos

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida en el planeta. Los seres humanos dependemos de su disponibilidad no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y la continuidad de las actividades agrícolas e industriales (SEMARNAT, 2012); sin embargo, durante el siglo XX la población mundial se triplicó, mientras el uso del agua se multiplicó seis veces. El uso doméstico del agua, aunque esencial, es sólo una pequeña parte del total. A nivel mundial, la industria emplea aproximadamente el doble de agua que los hogares, sobre todo para la refrigeración en la producción de electricidad. Además se necesita mucha más agua para producir alimentos (cereales, frutas, carne) y mantener el entorno natural. (Cosgrove y Rijsberman, 2014). Muchos de los problemas que la humanidad enfrenta en el presente siglo están relacionados con la cantidad y/o calidad del agua (Schwarzenbach y col., 2010). El problema relacionado con la posibilidad de utilizar el agua es su grado de contaminación, ya que si no tiene la calidad adecuada puede agravar el problema de la escasez. Las aguas de los cuerpos superficiales y subterráneos se contaminan por las descargas, sin tratamiento previo, de aguas municipales e industriales, así como por los arrastres que provienen de las zonas que practican actividades agrícolas y pecuarias (SEMARNAT, 2012). Se estima que en el mundo existen alrededor de 1400 millones de kilómetros cúbicos de agua en el planeta, de los cuales solo el 2.5% corresponden a agua dulce (PNUMA-GEMS 2007). Del agua dulce existente en el planeta 30% corresponde a agua subterránea, 0.8 a Permafrost¹ y sólo el 0.4% a aguas superficiales y en la atmósfera. Si consideramos al agua dulce no congelada (31.2% del volumen de agua dulce total), la subterránea representa el 96%, agua que además resulta importante como abastecimiento para arroyos, manantiales y humedales, así como un recurso fundamental para satisfacer las demandas de agua de muchas sociedades en el mundo. Mientras que las aguas superficiales (lagos, embalses, ríos, arroyos y humedales) sólo retienen el uno por ciento del agua dulce no congelada; dentro de ellos, los lagos del mundo almacenan más de 40 veces lo contenido en ríos y arroyos (91 000 versus 2 120 km³) y aproximadamente nueve veces lo almacenado en los pantanos y humedales. Aunque el agua presente en la atmósfera equivale a un volumen significativamente

menor a la que se encuentra en los lagos, es muy importante por su papel en la regulación del clima (SEMARNAT, 2012).

II.1.1 Disponibilidad del Agua Dulce en el Mundo.

Las reservas de agua en el mundo consideran el volumen disponible total acumulado de agua subterránea y superficial. En la Figura 1, se presentan los volúmenes de las reservas mundiales de agua: Suramérica es la región con los mayores recursos hídricos renovables del planeta (cerca del 31.8% del total), seguida por Asia (28.9%) y Europa (13.9%); en contraste, la región de Centroamérica posee tan sólo el 1.5% de la reserva total mundial. La disponibilidad del agua de una región o país depende del balance de agua, esto es, del volumen que se recibe por precipitación y de lo que se pierde por la evaporación de los cuerpos de agua y por la evapotranspiración (SEMARNAT, 2012).

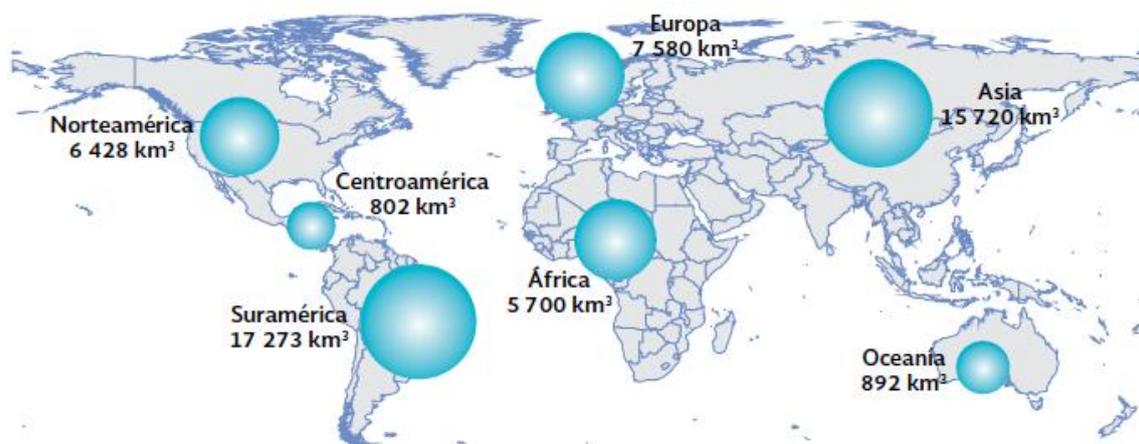


Figura 1.- Reservas de agua dulce en el mundo por región.

Nota: Para algunas regiones los valores no comprenden al 100% de los países que las conforman: África (98% de los países); Centroamérica (81% de los países); Europa (85% de los países) y Oceanía (31% de los países), (SEMARNAT, 2012).

A finales de 2011, el 89% de la población mundial tiene acceso a buenas fuentes de agua potable (agua entubada), y el 55% goza de la comodidad y los beneficios para la salud asociados a una red de agua corriente. Se estima que unos 768 millones de personas no tienen acceso a buenas fuentes (fuentes mejoradas) de agua potable en 2011, incluyendo 185 millones de personas, que utilizaron las

aguas superficiales para satisfacer sus necesidades de agua potable al día. La cobertura de agua potable en zonas urbanas se ha mantenido alta durante las últimas dos décadas, y en la actualidad sólo el 4% de la población urbana se basa en fuentes no urbanizadas. Sin embargo, a pesar de las altas tasas de cobertura de agua potable urbana, los problemas de calidad de servicio se mantienen, el suministro suele ser intermitente y esto aumenta los riesgos de contaminación. De los 2100 millones de personas que accedieron a partir de 1990, casi dos tercios, de 1300 millones, vivían en zonas urbanas. A finales de 2011, el 83% de la población sin acceso a una fuente mejorada de agua potable vive en zonas rurales. Más del 70% de los progresos mundiales realizados en el acceso a fuentes mejoradas de abastecimiento de agua de consumo se ha logrado mediante el acceso a agua potable por tubería. Más de dos tercios de los 1500 millones de personas que obtuvieron acceso a agua entubada en el hogar viven en las zonas urbanas (WHO, 2012). Debido a esta mejora en los servicios de acceso al agua, la extracción de agua dulce en el mundo ha crecido significativamente con objeto de abastecer a la agricultura, la generación de energía eléctrica y el consumo de una población cada vez más numerosa. A nivel mundial, el aumento en la extracción de agua fue de poco más de 50% en tan sólo 30 años (SEMARNAT, 2012), generando de esta manera una huella hídrica, la cual se define como el volumen total de agua que se utiliza para producir los bienes y servicios consumidos por los habitantes de un país (Chapagain y col., 2007). El tamaño de la huella hídrica global está determinada en gran medida por el consumo de alimentos y otros productos agrícolas (Figura 2). El gasto estimado de la agricultura con el uso total de agua (6390 Gm³/año) es aún mayor de lo que sugieren las estadísticas anteriores, debido a la inclusión del uso del agua verde (uso de agua en el suelo). Si se incluyen las pérdidas de riego, que se suman a nivel mundial hasta aproximadamente 1590 Gm³/año, el volumen total de agua utilizada en la agricultura se convierte en 7980 Gm³/año. Aproximadamente un tercio de esta cantidad es agua extraída para el riego; los cuatro principales factores directos que determinan la huella hídrica de un país son: el volumen de consumo (relacionado con el ingreso nacional bruto), patrón de consumo (por ejemplo, alta versus baja del consumo de carne), clima, y la eficiencia del uso del agua en prácticas agrícolas (SEMARNAT, 2012).

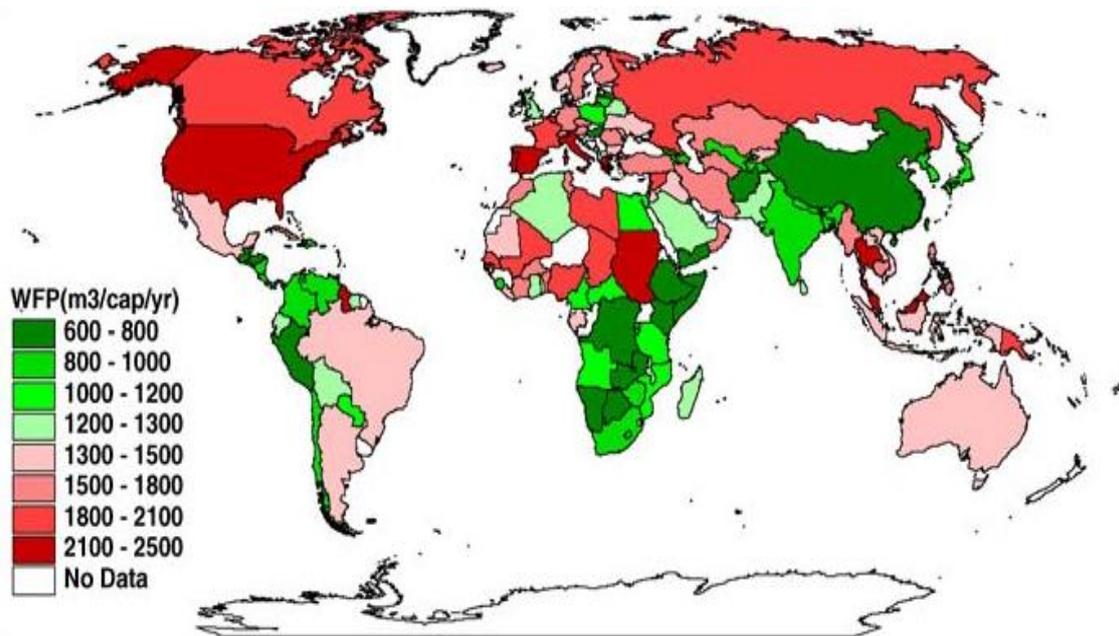


Figura 2.- Promedio de la Huella Hídrica *per cápita* (m³/cápita/año).

Nota: El color verde significa que la huella hídrica de la nación es igual o menor que el promedio mundial. Los países con rojo tienen una huella de agua más allá de la media mundial.

Fuente: Conagua, Semarnat. Atlas del Agua en México 2012. México. 2012.

II.1.2 Disponibilidad del Agua en México.

En México, la disponibilidad se ha reducido de manera considerable, en 1950 era de 7 742 metros cúbicos por año, pasando a poco menos de 11 mil en 1960 y a menos de 8 mil en 1970. En 2010, la disponibilidad por habitante fue de 4 090 metros cúbicos anuales (CNA, 2012). El volumen promedio de agua que se obtiene por precipitación cada año es de 1 489 kilómetros cúbicos; sin embargo de acuerdo con SEMARNAT en el 2012, la mayor parte, alrededor de 1089 kilómetros cúbicos (73.1%), regresa a la atmósfera por evapotranspiración, se reciben alrededor de 50 kilómetros cúbicos por importaciones de los ríos de las fronteras norte y sur y exporta 0.432 kilómetros cúbicos del río Bravo a los Estados Unidos, resultando en un balance general que muestra que la disponibilidad natural media de México es de 460 kilómetros cúbicos de agua en promedio al año (Figura 3).

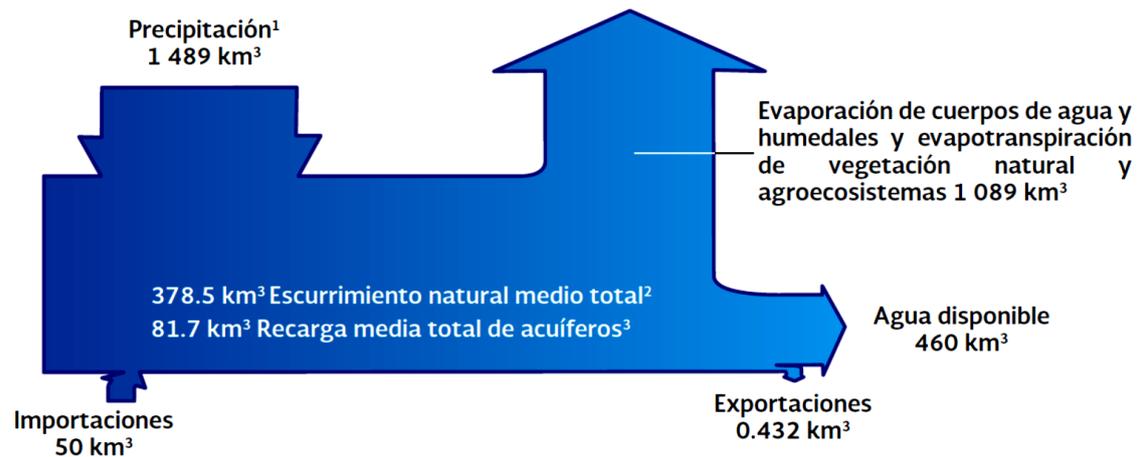


Figura 3.- Balance de agua en México (SEMARNAT, 2012)

Notas: ¹ La precipitación media anual se refiere al periodo 1971-2000. Los valores restantes son los reportados al 2009.

² Comprende el esguerrimiento natural medio superficial más las importaciones, menos las exportaciones procedentes de otros países.

³ La recarga natural de acuíferos reportada, más 9 km³ de recarga incidental conforman la recarga media total. Se entiende por recarga incidental a aquella que es consecuencia de alguna actividad humana como riego de jardines, fugas de agua en redes de distribución y alcantarillado, descargas de fosas sépticas e infiltraciones en canales de tierra y otros; que no cuenta con la infraestructura específica para la recarga artificial.

Fuente: Conagua, Semarnat. Atlas del Agua en México 2012. México. 2012.

La precipitación normal para el periodo 1981-2010 fue de 935.7 milímetros, volumen que se considera abundante (CNA, 2012). Sin embargo, resulta poco representativa la situación hídrica a lo largo del país, debido a que a nivel de las regiones Hidrológico-Administrativas existen diferencias notables en la precipitación anual, lo cual ocasiona que la disponibilidad de agua varíe de acuerdo a cada región, acorde con la Comisión Nacional del Agua (CNA), el centro, norte y noroeste del país concentran solo un 22% de los esguerrimientos, registrando una precipitación media anual menor a 500 mm, sin embargo, poseen el 77% de la población. De la misma manera que ocurre con la situación hídrica del país los valores nacionales per cápita pueden enmascarar situaciones de estrés hídrico a nivel regional. México presenta todo el espectro de categorías de disponibilidad de agua en sus regiones hidrológico-administrativas, que van desde la muy alta, alta, media, baja, muy baja, hasta la extremadamente baja, que es menor a 1 000 m³/hab/año (CNA, 2012). Al considerar a las regiones hidrológico-administrativas con disponibilidades muy bajas, resulta que más de 75 millones de habitantes en el

país (alrededor del 66% de la población nacional) se encontraban en situación de estrés hídrico en 2010, como es el caso de las regiones del norte del país (Baja California, Noroeste, Pacífico Norte, Río Bravo, Cuencas Centrales del Norte, Balsas y Lerma-Santiago-Pacífico), donde se extrae más del 40% del agua disponible naturalmente, considerado por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), como un fuerte grado de presión sobre los recursos hídricos (GPRH) tal como lo muestra la Figura 4. Estas condiciones han propiciado la sobreexplotación de los acuíferos e inclusive la necesidad de hacer uso del agua de otras cuencas para satisfacer las necesidades de la población.

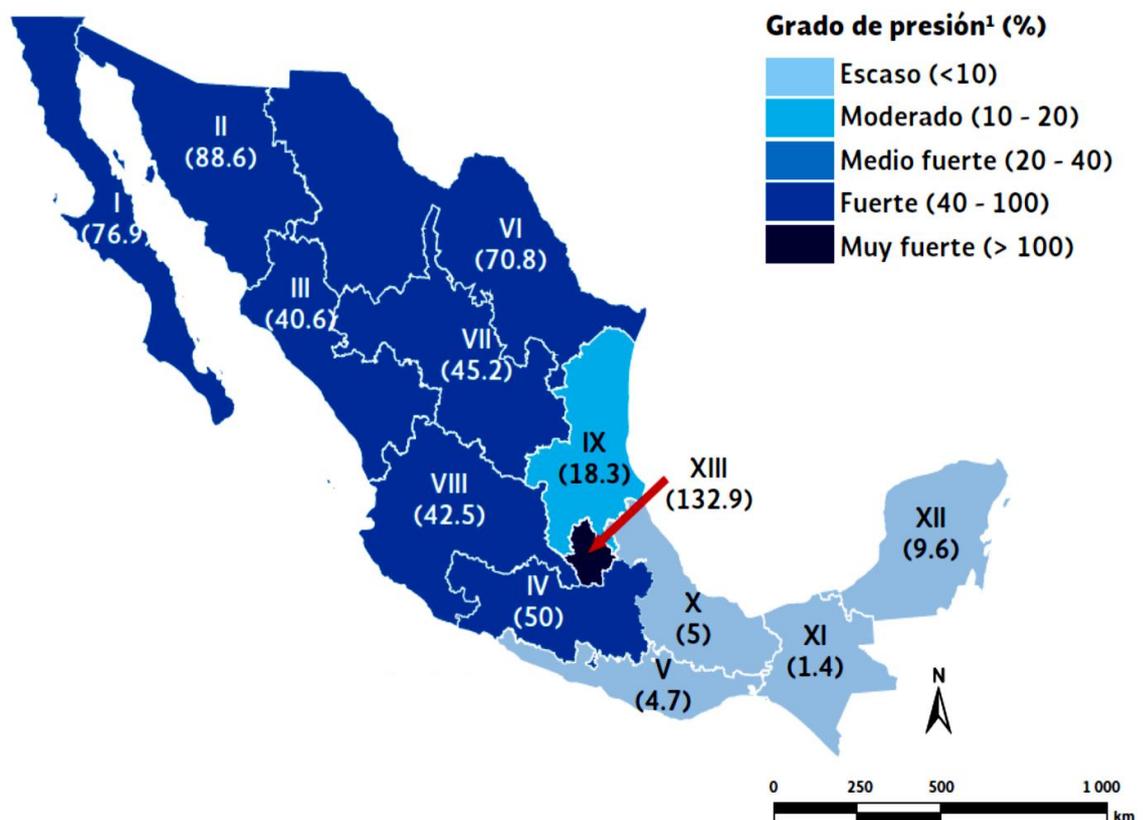


Figura. 4.- Grado de presión sobre los recursos hídricos por región hidrológico-administrativa.

Nota: I Península de Baja California; II Noroeste; III Pacífico Norte; IV Balsas; V Pacífico Sur; VI Río Bravo; VII Cuencas Centrales del Norte; VIII Lerma-Santiago-Pacífico; IX Golfo Norte; X Golfo Centro; XI Frontera Sur; XII Península de Yucatán; XIII Aguas del Valle de México.

¹ Las cifras entre paréntesis corresponden al grado de presión hidrológica sobre los recursos hídricos. (SEMARNAT, 2012)

II.1.3 Extracción de Agua Subterránea.

La extracción mundial de agua ha crecido de manera significativa, con el propósito de abastecer el consumo y las diversas actividades, de agricultura e industriales, de una población cada vez más numerosa. A nivel mundial, el aumento en la extracción de agua fue de alrededor de un 50% en 30 años, en el caso de México se tiene un comportamiento similar con un aumento en la extracción de un 17.4% en el periodo comprendido de los años 2000- 2010. Mayoritariamente el agua extraída en México se destina a actividades agropecuarias, en el año 2010, el 77% de la extracción fue utilizada para riego y actividades pecuarias y agrícolas, el 14% para uso doméstico e industrial y finalmente el 9% para la generación de energía eléctrica. Sin embargo existen diferencias con respecto a la proporción de agua superficial y subterránea que se utiliza en el interior del país, regionalmente los usos del agua presentan diferencias importantes. En 2010, en la región Pacífico Norte, el 93% del agua se destinaba a actividades agropecuarias, en tanto que en la región del Valle de México este uso alcanzaba apenas 49.5%, por otro lado en lo que respecta al agua para el abasto público, las regiones que proporcionalmente asignaron más agua fueron Aguas del Valle de México (44.9%), Península de Yucatán (20.7%), Pacífico Sur (24.4%) y Frontera Sur (21.1%), el agua destinada para uso industrial generalmente es menor al uso para abastecimiento público, excepto en las regiones Balsas con 32.7, Golfo Centro con un 22.8% y Península de Yucatán con 18.5% (SEMARNAT, 2012).

II.1.4 Agua Subterránea y su Intensidad de Uso.

El agua subterránea es un componente importante del ciclo hidrológico en la tierra, con dos roles básicos; en la naturaleza, como un factor clave en muchos procesos geológicos, y como una fuente de agua para suplir las necesidades humanas (Custodio, 2002). Uno de los aspectos más relevantes en el abastecimiento de agua para suplir dichas necesidades, es el adecuado uso del agua que reside en el control del volumen aprovechado, en ocasiones la demanda es muy intensa y debido a que el periodo de renovación de algunos acuíferos es muy largo, la demanda supera la recarga del acuífero y puede producir su sobreexplotación. Para el 2009, se presentaron valores de intensidad de uso en algunas regiones del Norte

del país muy altos, es decir, el agua utilizada excedió la recarga con valores superiores al 110% (Figura 5), cabe mencionar que entre 2004 y 2009, la intensidad de uso disminuyó para las regiones Golfo Norte en 37% y Noreste 17%. Asimismo algunos acuíferos de encuentran bajo condiciones de salinización en la zonas costeras, debido a la sobreexplotación en los mismos, lo que ocasiona que el nivel de agua subterránea disminuya y, en consecuencia, favorece la intrusión de agua de mar y en algunos casos la presencia de metales pesados, lo que disminuye la calidad del agua limitando así su uso (SEMARNAT, 2012; CNA, 2007).

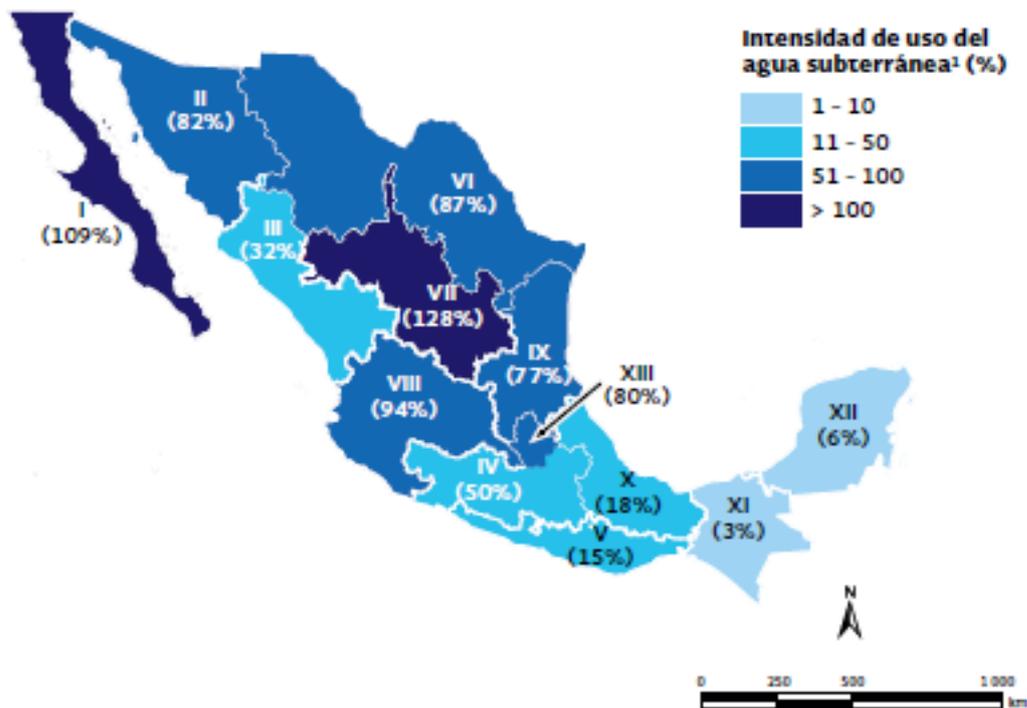


Figura 5. Intensidad del uso de agua por región hidrológico-administrativa.

Nota: Región hidrológico-administrativa:

I Península de Baja California; II Noroeste; III Pacífico Norte; IV Balsas; V Pacífico Sur; VI Río Bravo; VII Cuencas Centrales del Norte; VIII Lerma-Santiago-Pacífico; IX Golfo Norte; X Golfo Centro; XI Frontera Sur; XII Península de Yucatán; XIII Aguas del Valle de México.

Fuente: Conagua, Semarnat. Estadísticas del Agua en México. Edición 2011. México. 2011.

II.1.5 Calidad del Agua.

Como ya se mencionó anteriormente, la calidad de agua subterránea o superficial, está en función de influencias naturales, de las actividades humanas y de ambas en su conjunto. Sin la influencia de las actividades humanas la calidad del agua

estaría determinada por el desgaste de minerales del lecho rocoso, por los procesos atmosféricos de evapotranspiración y por la deposición de polvo y sal por el viento, por la lixiviación natural de materia orgánica y nutrientes del suelo, por factores hidrológicos que conducen al escurrimiento, y por los procesos biológicos que pueden alterar la composición física y química del agua. Como resultado; el agua en condiciones naturales contiene muchas sustancias disueltas y materia particulada no disuelta (Carr y Neary, 2008). Los minerales y sales disueltos son componentes necesarios de agua de buena calidad, ya que mantienen la salud y vitalidad de los organismos que dependen de su ecosistema (Stark, 2000). Por otra parte, el agua puede contener sustancias perjudiciales para la vida, donde se incluyen metales tales como plomo, cadmio y mercurio, pesticidas, toxinas orgánicas y contaminantes radioactivos. El agua proveniente de fuentes naturales, también puede contener organismos vivientes que son componentes integrales de los ciclos biogeoquímicos; sin embargo algunos de estos, como bacterias, hongos y virus, pueden ser dañinos para los humanos si están presentes en el agua utilizada para consumo (Carr y Neary, 2008).

La disponibilidad del agua y su composición química física y biológica afectan la capacidad de los ecosistemas acuáticos para mantener ambientes saludables. La calidad del agua necesaria para cada uso varía al igual que los criterios para evaluar la calidad del agua, y ésta es determinada por comparación con las características físicas y químicas de una muestra con las normas o estándares de calidad, mismas que están basadas en niveles de toxicidad aceptables evaluados científicamente para los seres humanos o los organismos acuáticos. De este modo, existen regulaciones que identifican las condiciones naturales de referencia, de los valores de concentración de las sustancias químicas, que no llegan a ser tóxicos para los seres humanos o los animales y que también son utilizadas como guía para la protección de la vida acuática (Robertson y col., 2006; Dodds y Oakes, 2004; Wickham y col., 2005), y otras normativas también establecen los límites para la composición física, química, y biológica de agua, destinadas a garantizar la calidad adecuada para las actividades recreativas, agrícolas o industriales, y llevarlas a cabo de manera segura.

La evaluación de la calidad del agua en México es realizada por medio de la Red Nacional de Monitoreo (RNM), misma que cuenta con 620 estaciones en ríos, lagos,

lagunas costeras y acuíferos. En cada estación se cuantifican parámetros físicos, químicos y biológicos necesarios para evaluar la calidad del agua. Los cuatro indicadores más utilizados son: la concentración de coliformes fecales, la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la concentración de fosfatos y de nitratos, debido a que están estrechamente relacionados con las principales fuentes de contaminación de las aguas en México (CNA, 2007). La Comisión Nacional del Agua (CNA); es la institución encargada en México de la administración de este recurso y determina los criterios para evaluar la calidad del agua, otras instituciones importantes en el país son la Secretaría de Salud y Asistencia y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), las cuales establecen los límites permisibles de todos los parámetros que el agua debe cumplir de acuerdo a su uso.

II.1.5.1 Parámetros Físicos.

La temperatura es uno de los parámetros importantes a medir por su efecto sobre la aceleración de las reacciones químicas, la reducción de la solubilidad de los gases, la amplificación de sabores y olores. El sabor y olor son propiedades subjetivas que son difíciles de medir; los malos olores y sabores son provocados por impurezas disueltas de naturaleza orgánica, como fenoles y clorofenoles (Tebbutt, 1998).

El agua pura es incolora, sin embargo cuando existe la presencia de algún color es debido al material en la solución o suspensión. Es posible que presente coloraciones debido a los ácidos orgánicos que se encuentran de forma natural sin ocasionar perjuicio en su calidad; sin embargo, el agua con algún color puede ser rechazada por razones de estética por los consumidores y por la industria, debido a que representa alguna modificación en su calidad. La turbidez es debida básicamente a la presencia de sólidos coloidales presentes en el líquido, esta misma puede deberse a partículas de arcilla, limo, vertidos de desechos de aguas residuales o industriales, o a la presencia de un gran número de microorganismos. Los sólidos presentes en la suspensión o en la solución, pueden ser orgánicos e inorgánicos, que se clasifican en sólidos disueltos totales (TDS), que son materiales

solubles y en sólidos suspendidos (SS), los cuales son partículas discretas que se puede medir mediante el filtrado (Tebbutt, 1998).

La conductividad eléctrica es la capacidad que tienen las sales orgánicas en solución (electrolitos) para conducir la corriente eléctrica. El agua pura no conduce la corriente, sin embargo con sales disueltas el agua tiende a conducir la corriente eléctrica, debido a que los iones cargados positiva y negativamente conducen la corriente, dicho valor dependerá de la cantidad de iones presentes y de la movilidad de los mismos (Romero, 2000). Entre mayor sea la cantidad de sales disueltas, mayor será la conductividad. La conductividad en agua se mide mediante instrumentos comerciales de lectura directa en $\mu\text{mho/cm}$ a 25°C , en unidades del sistema internacional $\mu\text{siemens/cm}$ en donde un mho equivale a un siemens (Romero, 2000)

II.1.5.2 Parámetros Químicos.

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

El potencial óxido-reducción (redox) regula el comportamiento de muchos compuestos químicos presentes en cuerpos naturales de agua. La reactividad, solubilidad y movilidad cíclica de elementos esenciales para los sistemas biológicos (Fe, S, N, C, P, y varios elementos metálicos) son afectados por cambios en el potencial redox. Al mismo tiempo, éste afecta la distribución y la actividad metabólica de microorganismos. La dureza es una propiedad del agua que evita la formación de espumas y está relacionada principalmente con iones metálicos como el Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} y Sr^{+2} . Estos metales están asociados con HCO_3^- , SO_4^{-2} , Cl^- y NO_3^- . Concentraciones altas de Na^+ y K^+ podrían ser negativas ya que tienden a producir alcalinidad (Henry y Heinke, 1999).

El oxígeno es un elemento importante para el control de la calidad de agua, su presencia es esencial para mantener la vida y el efecto de la disposición de residuos en el agua afecta el balance de oxígeno en el sistema (Romero, 2000), por ello es importante realizar la medición de oxígeno disuelto en agua.

El nitrógeno es un elemento importante de las reacciones químicas de los sistemas biológicos, es necesario que se encuentre en cantidades suficientes como nitrógeno orgánico, amoníaco (NH_3), nitritos (NO_2^-) o nitratos (NO_3^-).

Los cloruros son un indicador de contaminación por aguas residuales. Éstos son sales de ácido clorhídrico o metales combinados directamente con el cloro, son responsables del sabor salobre en agua (Tebbutt, 1998).

II.1.5.3 Parámetros Biológicos.

Los microorganismos, tienen funciones muy importantes en medios acuáticos, donde juegan un papel decisivo en los ciclos bioquímicos o nutricionales de las aguas, participando de manera porcentual en la producción de sustancias orgánicas, asimismo tienen una contribución muy importante en los procesos de remineralización, puesto que son capaces de actuar sobre los compuestos orgánicos naturales (y también sobre compuestos antropogénicos naturales) generando al final del proceso CO_2 y H_2O logrando de este modo la depuración del agua contaminada, sin embargo, en agua para consumo humano no deberá existir la presencia de estos microorganismos, ya que pueden tener un efecto patológico en el hombre. Los principales organismos presentes son las bacterias, hongos, protozoos, algas y virus (Marín, 2003).

II.1.5.4 Breves consideraciones acerca de la calidad del agua.

De este modo, la calidad del agua superficial o subterránea depende de múltiples factores, algunos de los cuales la reducen directa o indirectamente, mientras que otros pueden revertir los efectos de la contaminación y, por lo tanto, mejorarla. Entre los factores que reducen la calidad del agua destacan las descargas directas de agua o residuos sólidos provenientes de las actividades domésticas, agropecuarias

o industriales; la disposición inadecuada en el suelo de residuos sólidos urbanos o peligrosos puede ocasionar, indirectamente, que escurrimientos superficiales y lixiviados contaminen los cuerpos de agua y los acuíferos. Por otro lado, y actuando para mejorar la calidad del agua, se encuentra la capacidad natural de los ecosistemas acuáticos para descomponer o inmovilizar los contaminantes. Uno de los principales problemas, relacionado con la posibilidad de utilizar el agua es su grado de contaminación, ya que si no se tiene la calidad adecuada puede agravar el problema de la escasez, debido a la contaminación por las descargas, sin tratamiento previo, de aguas municipales e industriales, así como por los arrastres que provienen de las zonas que practican actividades agrícolas y pecuarias (SEMARNAT, 2012).

II.1.6 Contaminación del agua.

Cuando en el agua están presentes sustancias o partículas ajenas a ella, como productos químicos, residuos industriales o domésticos y microorganismos, que afectan sus características naturales y causan efectos nocivos en la flora y fauna, se considera como contaminada (González, 2003). Existen dos principales fuentes de contaminación, la natural y la ocasionada debido a actividades humanas; la primera se debe a la presencia de minerales en el subsuelo o en las aguas subterráneas, y la segunda se clasifica de acuerdo a su composición química en:

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

Entre los principales factores que generan contaminación se encuentran el aumento de la producción y el consumo excesivo de energía, el crecimiento de la

industria metalúrgica y el aumento en su producción, el aumento en el uso de los medios de transporte, terrestre, aéreo y marino, y el crecimiento de la cantidad de desechos que son tirados o incinerados. Los cuerpos de agua susceptibles a contaminación por desechos de fábricas y de los sistemas de drenaje de las ciudades, que son más afectados, son generalmente los ríos y los lagos, ya que se encuentran en las partes bajas de las cuencas. Entre los efectos nocivos más importantes derivados de la contaminación de agua, para organismos, poblaciones y ecosistemas se encuentran los siguientes (SEMARNAT, 2012):

- Afectaciones a la salud humana, manifestándose como intoxicaciones, enfermedades infecciosas y crónicas, y muerte debido a la presencia de metales pesados como el arsénico, mercurio, cadmio, níquel, etc., y la presencia de materia orgánica como bacterias hongos y virus (Carr y Neary, 2008).
- Alteraciones de ecosistemas cuyas consecuencias pueden ser erosiones, eutrofización, acumulación de compuestos dañinos persistentes y destrucción. Además de afectar el ambiente con la presencia de malos olores sabores y una apariencia física desagradable (SEMARNAT, 2012).

II.1.7 Metales pesados en Agua Subterránea.

La presencia de metales pesados en el agua subterránea es debida parcialmente a los procesos naturales, tales como actividad volcánica y erosión del suelo, estos se producen en la corteza terrestre y pueden quedar solubilizados en el agua subterránea debido al cambio del pH en el suelo (Mansour y Sidky, 2002; Hashim y col., 2011), pero en su mayoría es el resultado de desechos industriales (Mansour y Sidky, 2002), donde puede contaminarse con metales pesados provenientes de diversas fuentes, como son los lixiviados en vertederos, aguas residuales, lixiviados de los desechos de las minas, la eliminación de residuos líquidos en pozos profundos, debido a la infiltración en lagunas de desechos industriales o de vertidos industriales y fugas (Hashim y col., 2011). Diversas reacciones ácido/base, de precipitación/disolución, oxidación/reducción, o procesos de intercambio iónico, pueden influir en la especiación y la movilidad de los contaminantes metálicos (Allen y Torres, 1994). De este modo, la velocidad y extensión de estas reacciones dependen de factores tales como el, Eh, el pH, la complejación (formación de

complejos a partir de un átomo metálico central y los ligandos) con otros constituyentes disueltos, la capacidad de intercambio iónico de los materiales geológicos y el contenido de materia orgánica. Así mismo las características del flujo del agua subterránea son vitales en el transporte de contaminantes metálicos (Evanko y Dzombak, 1997).

En años recientes, se ha presentado una importante preocupación acerca de los problemas de la contaminación con metales pesados del agua subterránea debido a la acelerada urbanización e industrialización y a que dichos elementos se pueden acumular en plantas y animales que eventualmente pueden llegar a los humanos vía la cadena alimenticia (Singh y col., 2007), todo esto ocasionado por la imprudente disposición de productos químicos y metales pesados, residuos de la agricultura, las industria y la actividad minera, mismas que tienen un efecto adverso sobre la calidad del agua (Schwartz, 1977).

El plomo, cobre, mercurio, níquel y zinc, son considerados como los metales pesados más peligrosos, como ya se mencionó anteriormente, las fuentes principales provienen de efluentes domésticos e industriales, de la atmosfera, de escurrimientos y de la litósfera. Una vez que dichos metales pasan a través de los tratamientos de agua, regresan al medio ambiente donde es difícil removerlos debido a que no son biodegradables. Los metales se adsorben en el suelo y el arrastre los conduce a ríos o lagos, donde se lixivian a las aguas subterráneas (Mulligan y col., 2001). La contaminación del agua con metales pesados, como resultado de las actividades humanas, causa serios problemas ecológicos. Esta situación se ve agravada por la falta de procesos naturales para la eliminación de metales. Como resultado de esta situación, los metales se desplazan de un sector del medio acuático a otro, incluyendo la biota, a menudo con efectos perjudiciales. La acumulación de los metales en la biota ocurre a través de transferencia de la cadena alimentaria, lo que ocasiona un aumento de riesgo toxicológico para los seres humanos, como resultado de la adsorción y la acumulación, la concentración de metales en los sedimentos del fondo es mucho mayor que en la superficie del agua y esto a veces causa problemas de contaminación secundarios (Chapman, 1996).

II.1.7.1 Toxicidad de los metales Pesados.

La toxicidad de los metales pesados en el agua depende del grado de oxidación de un ion metálico dado, junto con las formas en que se produce, como regla, la forma iónica de un metal es la más tóxica, sin embargo la toxicidad se ve reducida si los iones están unidos en complejos. Los metales en aguas subterráneas pueden existir en formas disueltas, coloidales y suspendidas. La proporción de estas formas varía tanto para los diferentes metales, como para los cuerpos de agua. En consecuencia, la toxicidad y el potencial de sedimentación de los metales cambian dependiendo de su forma (Chapman, 1996). La evaluación de la contaminación por metales pesados es un aspecto importante para la mayoría de los programas que evalúan la calidad del agua, donde se incluyen metales como Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Cd, entre otros. A continuación se enlistan algunos de los riesgos a la salud y sus efectos tóxicos de los metales pesados.

II.1.7.2 Plomo (Pb²⁺).

En el organismo, el plomo inorgánico no se metaboliza, sino que se absorbe, se distribuye y se excreta directamente. La velocidad a que se absorbe el plomo depende de su forma química y física y de las características fisiológicas de la persona expuesta (edad y estado nutricional). Una vez en la sangre, el plomo se distribuye a través de la misma, en los tejidos blandos (riñón, médula ósea, hígado y cerebro) y el tejido mineralizado (huesos y dientes), en donde se puede encontrar hasta el 95% de la carga total. El desarrollo de una intoxicación por plomo, puede darse por una exposición que no represente una exposición aguda importante, dado que el organismo tiende a acumular este metal durante toda la vida y a liberarlo lentamente, por lo que aun con dosis pequeñas se puede producir, con el transcurso del tiempo, una intoxicación por plomo, pues de la carga corporal total de plomo depende el riesgo de efectos adversos. La secuencia de signos y síntomas asociados con la toxicidad del plomo son, para toxicidad leve; mialgia o parestesia, fatiga leve, irritabilidad, letargo, molestias abdominales ocasionales.

Los signos y síntomas asociados a una toxicidad moderada son los siguientes: artralgia, fatiga general, dificultad para concentrarse, agotamiento muscular,

temblor, cefalea, dolor abdominal difuso, vómitos, pérdida de peso, estreñimiento. Los signos y síntomas de toxicidad grave son: parálisis, encefalopatía, que puede producir de forma repentina convulsiones, alteraciones de la consciencia, coma y la muerte, ribete azul (gris azulado) en las encías, cólicos intermitentes o cólicos abdominales graves (Sunderman, 2001).

II.1.7.3 Cobre (Cu²⁺).

El cobre es un elemento esencial del metabolismo humano y no se retiene en el organismo. Maleable, dúctil y un excelente conductor del calor y la electricidad, su capacidad funcional se altera muy poco con la exposición al aire seco. La ingestión accidental de sales de cobre solubles generalmente es inocua, dado que la inducción del vómito libera de gran parte del cobre, puede existir un riesgo de toxicidad inducida por cobre en los siguientes casos: administración oral de sales de cobre, el cobre disuelto absorbido sistémicamente procedente del filamento de ciertos dispositivos intrauterinos y el cobre disuelto a partir de las conexiones utilizadas en equipos de hemodiálisis. El cobre añadido frecuentemente al pienso del ganado y las aves de corral se concentra en el hígado de estos animales y puede incrementar considerablemente la ingesta en humanos de este elemento al consumir este órgano. También se añade cobre en grandes cantidades, en comparación con la ingesta humana normal a través de la dieta, a diversos alimentos para animales domésticos que en ocasiones son consumidos por algunas personas. El empleo de estiércol de animales con dietas complementadas con cobre puede producir un exceso de cobre en las verduras y cereales cultivados en los terrenos abonados con este estiércol.

Cuando se beben aguas carbonatadas o zumos de cítricos que han estado en contacto con recipientes, cañerías, grifos o válvulas de cobre se puede producir irritación del tracto gastrointestinal, que pocas veces llega a ser grave.

Las sales de cobre son tóxicas, en la práctica esto sólo es cierto cuando las disoluciones se utilizan de forma incontrolada, con fines suicidas o como tratamiento tópico de áreas con quemaduras graves. Cuando se ingiere sulfato de cobre, también conocido como piedra azul o azul vitriolo, en cantidades del orden

de gramos, se producen náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible fallo renal; en raras ocasiones, se observan también convulsiones, coma y la muerte (Sunderman, 2001).

II.1.7.4 Cromo (Cr^{3+}).

El cromo elemental (Cr) no se encuentra como tal en la naturaleza; el único mineral de cromo importante es la espinela, cromita o piedra de cromo hierro, que es cromito ferroso (FeOCr_2O_3) y está ampliamente distribuida en la corteza terrestre, la cromita puede obtenerse de minas subterráneas o a cielo abierto, donde el mineral se tritura y se concentra. La aplicación más importante del cromo puro es el cromado de una gran variedad de equipos, asimismo es ampliamente utilizado en aleaciones con hierro y níquel para formar acero inoxidable, y con níquel, titanio, niobio, cobalto, cobre y otros metales para formar aleaciones con fines específicos.

Los compuestos con cromo en estado de oxidación Cr^{+3} son considerablemente menos peligrosos que los compuestos de Cr^{+4} . Los compuestos de Cr^{+3} no se absorben fácilmente en el aparato digestivo y pueden combinarse con proteínas de las capas superficiales de la piel, formando complejos estables. En ausencia de una sensibilización previa con compuestos de Cr^{+4} , los compuestos de Cr^{+3} no producen ulceraciones ni suelen producir dermatitis alérgicas.

Los compuestos de cromo en estado de oxidación Cr^{+4} se absorben rápidamente después de la ingestión o la inhalación. La captación a través de la piel intacta es menos conocida. Los efectos irritantes y corrosivos del Cr^{+4} se producen inmediatamente después de la absorción a través de la mucosa, que es muy rápida. La exposición profesional a los compuestos de Cr^{+4} puede producir irritación o corrosión cutáneo-mucosa, reacciones cutáneas de tipo alérgico o ulceraciones de la piel. En los órganos internos, puede producir necrosis tubular en los riñones y posteriormente necrosis renal, necrosis hepática difusa, cáncer de pulmón debido a la exposición intensa a los compuestos de Cr^{+4} (Sunderman, 2001).

II.1.7.5 Níquel (Ni²⁺).

El níquel es un elemento natural muy abundante. El níquel puro es un metal duro, blanco-plateado que puede combinarse con otros metales, tales como el hierro, cobre, cromo y zinc para formar aleaciones. El níquel es liberado a la atmósfera por industrias que manufacturan o usan níquel, sus aleaciones o compuestos. También es liberado a la atmósfera por plantas que queman petróleo o carbón, y por incineradores de basura.

El níquel liberado en desagües industriales termina en el suelo o en el sedimento, en donde se adhiere fuertemente a partículas que contienen hierro o manganeso. El níquel no parece acumularse en peces o en otros animales usados como alimentos. La exposición al níquel puede ocurrir a través del contacto de la piel con suelo, agua de baño o ducha o metales que contienen níquel, como también al tocar monedas o joyas que contienen níquel, y al tomar agua que contiene pequeñas cantidades de níquel.

El efecto adverso más común de la exposición al níquel en seres humanos es una reacción alérgica. La reacción más común es un salpullido en el área de contacto. Mientras que una exposición más prolongada provoca bronquitis crónica en caso de inhalación, y en caso de ingestión con agua contaminada con níquel se pueden experimentar dolores de estómago y efectos adversos en la sangre y en los riñones, en casos extremos donde se encuentran compuestos con altos niveles de concentración de níquel es razonable predecir que este es carcinógeno. (ATSRD, 2005).

II.1.7.6 Zinc (Zn²⁺).

El zinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Se encuentra en el aire, el suelo y el agua, y está presente en todos los alimentos. El zinc puro es un metal brillante blanco-azulado. Dicho metal entra al medio ambiente cuando cierta cantidad es liberada al ambiente por procesos naturales, pero la mayor parte proviene de actividades humanas tales como la minería, producción de acero, combustión de petróleo e incineración de basura. Se adhiere al suelo, sedimentos y a partículas de polvo en el aire. La lluvia y la nieve remueven las partículas de

polvo con zinc del aire. Dependiendo del tipo de suelo, algunos compuestos de zinc pueden moverse al agua subterránea y a lagos, arroyos y ríos, sin embargo la mayor parte de éste permanece adherido al suelo sin disolverse en el agua. La exposición al zinc ocurre cuando se ingieren pequeñas cantidades presentes en los alimentos y en el agua, al tomar agua contaminada o una bebida que se ha guardado en un envase metálico o agua que fluye a través de cañerías, que han sido revestidas con cinc para resistir la corrosión, al consumir demasiados suplementos dietéticos que contienen zinc.

Los efectos nocivos generalmente empiezan a manifestarse a niveles 10 a 15 veces más altos que los necesarios para mantener buena salud. La ingestión de grandes cantidades, aun brevemente, pueden causar calambres estomacales, náusea y vómitos. Si se ingieren grandes cantidades durante un período más prolongado, puede ocurrir anemia y disminución de los niveles del tipo de colesterol que es beneficioso, además puede ser posible que niveles altos de zinc ocasionen esterilidad (ATSRD, 2005).

II.1.7.7 Manganeso ($Mn^{2+,3+,7+}$).

El manganeso (Mn) es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre. Se encuentra en la tierra, los sedimentos, las rocas, el agua y los productos biológicos. El manganeso puede llegar al aparato digestivo a través de los alimentos o del agua contaminada. La velocidad de absorción puede influir el nivel de manganeso y hierro contenido en la dieta, el tipo de compuesto de manganeso, la edad y las deficiencias de hierro. Sin embargo, el riesgo de intoxicación por esta vía no es grande. La absorción de manganeso a través de la piel puede considerarse despreciable. La toxicidad de los distintos compuestos de manganeso depende del tipo de compuesto y del estado de oxidación. Cuanto menos oxidado esté el compuesto, mayor será su toxicidad. La intoxicación crónica por manganeso puede tener manifestaciones nerviosas, los síntomas tempranos de la enfermedad son: indiferencia y apatía, somnolencia, pérdida de apetito, cefalea, vértigo y astenia, pueden existir accesos de excitabilidad, dificultades para caminar y de coordinación, calambres y dolor de espalda, posteriormente se

desarrollan trastornos motrices, deterioro de la función renal y alteraciones del ritmo cardiaco (Sunderman, 2001).

II.1.7.8 Cadmio (Cd²⁺).

El cadmio es muy resistente a la corrosión y se utiliza para su electrodeposición en otros metales, especialmente el acero y el hierro. Los tornillos, las tuercas de seguridad, los pestillos y diversas partes de los aviones y vehículos de motor están tratados con cadmio con el fin de protegerlos de la corrosión. Algunas sales de cadmio son solubles en agua como el cloruro de cadmio, sulfato de cadmio y nitrato de cadmio, otras pueden llegar a ser más solubles por la interacción con los ácidos, la luz o el oxígeno. Es producido por el refinamiento del zinc y utilizado para la fabricación de pigmentos, pilas, recubrimientos de metales y plásticos industriales (ATSRD, 2005). El cadmio puede representar un peligro para el medio ambiente y en muchos países se han adoptado medidas legislativas para reducir su uso y la consiguiente dispersión ambiental de este metal.

La ingestión de bebidas contaminadas con cadmio en concentraciones superiores a 15 mg Cd/l produce síntomas de intoxicación alimentaria. Los síntomas son: náuseas, vómitos, dolor abdominal y, en ocasiones, diarrea. Las fuentes de contaminación de los alimentos pueden ser las cacerolas y sartenes recubiertos con esmalte a base de cadmio o soldaduras realizadas con cadmio que se utilizan en las máquinas expendedoras de bebidas calientes y frías. Los cambios asociados con la intoxicación crónica por cadmio pueden ser locales, debidos a la absorción de cadmio. Las alteraciones sistémicas incluyen lesiones renales, con proteinuria y anemia. En caso de exposición de larga duración, pueden producirse cálculos renales, insuficiencia renal, uremia, y en casos con un alto grado de exposición; osteomalacia dolorosa y enfisema pulmonar (Sunderman, 2001).

II.2 Tratamiento de Aguas Subterráneas Contaminadas con Metales Pesados.

La contaminación por metales pesados se ha convertido en uno de los problemas ambientales más serios hoy en día, por lo que deben ser removidos del agua para

proteger a las personas y al medio ambiente. El tratamiento de los metales pesados se hace de especial interés debido a su carácter recalcitrante y a su persistencia en el ambiente. En años recientes, han sido extensamente estudiados varios métodos para la remoción de metales pesados como por ejemplo; la precipitación química, el intercambio iónico, la adsorción y la filtración de membrana, la tecnología de tratamiento electroquímico, etc. (Fu y Wang, 2011). A continuación se describen brevemente, algunos de estos métodos de tratamiento de aguas, utilizados para remover metales pesados.

II.2.1 Precipitación con Hidróxidos.

Es la técnica más ampliamente usada para precipitar metales pesados en forma de hidróxidos metálicos, debido a su relativa simplicidad, bajo costo y fácil control del pH (Huisman y col., 2006). La solubilidad de la mayoría de los hidróxidos metálicos se minimiza en el rango de pH de 8.0-11.0, y se ha utilizado una amplia variedad para precipitar metales pesados presentes en agua (Baltpurvins y col., 1997). Los hidróxidos más utilizados son $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH . Los precipitados de metales anfóteros, mismos que pueden reaccionar como un hidrácido o como una base, como por ejemplo zinc y plomo, tienden a redisolverse si el pH varía más allá del pH óptimo de precipitación, en consecuencia, el pH debe ser estrictamente controlado (Chen y col., 2009). Para mejorar la precipitación con hidróxido de calcio, la ceniza proveniente de los hornos de fundición (fly ash) se utiliza como material "semilla". El tratamiento de ceniza e hidróxido de calcio combinados, incrementa el tamaño de partícula del precipitado y mejora significativamente la eficiencia de la remoción de metales pesados (Fu y Wang, 2011).

II.2.2 Precipitación con Sulfuros.

La precipitación con sulfuros resulta ser también un método efectivo para la remoción de iones de metales pesados. Una de las principales ventajas del uso de sulfuros para precipitar metales es que las solubilidades son significativamente menores que cuando se utilizan hidróxidos como agente de precipitación, además los precipitados con sulfuros no son anfóteros. De esta manera el proceso de

precipitación con sulfuros puede lograr un alto grado de eliminación de metal sobre un amplio rango de pH, en comparación con la precipitación con hidróxidos.

Los lodos de sulfuro de metal exhiben, también, mejor espesamiento y características de deshidratación que los correspondientes lodos de hidróxidos de metal (Özverdi y Erdem, 2006). Recientemente un proceso de precipitación con sulfuros ha sido desarrollado utilizando una bacteria reductora de sulfatos (SRB por sus siglas en inglés), misma que oxida a los compuestos orgánicos simples bajo condiciones anaerobias transformando a los sulfatos en sulfuros de hidrógeno (H_2S), sin embargo con el uso de esta técnica existen peligros potenciales, ya que frecuentemente los iones de metales pesados en condiciones ácidas y precipitantes sulfurosos, pueden provocar el desprendimiento de gases tóxicos de H_2S . Debido a esto, es esencial que el proceso de precipitación se desarrolle en condiciones neutras o básicas. Por otra parte, la precipitación con sulfuros tiende a formar precipitados coloidales que ocasionan ciertos problemas de separación, ya sea en el proceso de asentamiento o de filtración (Fu y Wang, 2011).

II.2.3 Precipitación Química Combinada con Otros Métodos.

Se ha demostrado que la precipitación química ha sido exitosa en combinación con otros métodos. González-Muñoz y col., (2006), reportaron el uso de la precipitación con sulfuros para recuperar iones de metales pesados como primer paso y la nano filtración como segundo paso, donde los resultados indican la precipitación exitosa del sulfuro metálico reduciendo la concentración de metales pesados, y la nanofiltración dio como resultado soluciones capaces de ser reutilizadas. Otro proceso utilizado es el de electro-Fenton y de precipitación química para reducir la demanda química de oxígeno (DQO) y la concentración de metales pesados (Ghosh y col., 2011). Otros trabajos indican la precipitación química en combinación con tratamientos de intercambio iónico, donde Papadopoulos y col., (2004), reportan el uso de esta combinación de procesos encontrando diferencias significativas entre la aplicación de los procesos por separado y en combinación, resultando esta última la de mayor porcentaje de remoción.

II.2.4 Precipitación de Metales Pesados con el Uso de Agentes Quelantes.

Como es sabido, los procesos químicos de precipitación convencionales son limitados y es difícil satisfacer la normatividad, que es cada vez más estricta, mediante la aplicación de procesos de precipitación para el tratamiento de aguas que contienen metales pesados. Una alternativa es utilizar agentes precipitantes quelantes con el fin de precipitar los metales pesados de los sistemas acuosos. Matlock y col., (2002), revisaron y examinaron la efectividad de tres precipitantes de metales pesados comerciales ampliamente utilizados, trimercaptotriazina, tiocarbonato de sodio/potasio y dimetil tiocarbonato de sodio. Dado que los agentes precipitantes comerciales de metales pesados hoy en día carecen de los sitios de enlace necesarios o el riesgo ambiental de ser utilizado con seguridad es alto, se hace imperativo diseñar nuevos y más efectivos agentes precipitantes para cumplir con los requerimientos de la normatividad.

La eliminación de metales pesados presentes en soluciones acuosas se ha llevado a cabo, tradicionalmente, por precipitación química debido a su simplicidad de proceso y bajo costo. Sin embargo, la precipitación química normalmente se adapta para tratar aguas residuales con alta concentración de iones de metales pesados y es ineficaz cuando la concentración del ión metálico es baja, lo que hace que la precipitación química no sea económica y pudiendo producir gran cantidad de lodo a tratar con grandes dificultades (Fu y Wang, 2011).

II.2.5 Intercambio iónico.

Los procesos de intercambio iónico han sido ampliamente utilizados para la remoción de metales pesados en agua, debido a su alta capacidad en el tratamiento, altas eficiencias de remoción, y a una rápida cinética (Kang y col., 2004). Las resinas de intercambio iónico, ya sean sintéticas o naturales sólidas, tienen la habilidad específica de intercambiar sus cationes con los metales, entre los materiales en los procesos de intercambio iónico, las resinas sintéticas son las más utilizadas, ya que son más eficaces para la remoción de metales pesados en solución (Alyüz y Veli, 2009). Sin embargo la absorción de los metales pesados por medio de resinas de intercambio iónico se ve significativamente afectada por ciertas

variables como el pH, la temperatura, la concentración inicial del metal y el tiempo de contacto, asimismo la carga iónica juega un papel muy importante en el proceso (Gode y Pehlivan, 2006).

Además de las resinas sintéticas, las zeolitas naturales, silicatos minerales de origen natural, han sido ampliamente utilizados para eliminar metales pesados de soluciones acuosas debido a su bajo costo y alta abundancia. Varios investigadores han demostrado que las zeolitas presentan buenas capacidades de intercambio catiónico de iones de metales pesados sometidas a diferentes condiciones experimentales (Motsi y col., 2009; Ostroski y col., 2009; Taffarel y Rubio, 2009). A pesar de que existen muchos informes sobre el uso de zeolitas y montmorilonitas como resina de intercambio iónico para eliminar los metales pesados en agua, su nivel de remoción es limitado en comparación con las resinas sintéticas, toda vez que la aplicación de zeolitas está en el nivel de experimentos de laboratorio, por lo que se requieren mejores resultados para la aplicación de zeolitas a una escala industrial.

Los procesos de intercambio iónico se han aplicado ampliamente para la eliminación de metales pesados de aguas residuales. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico deben ser regeneradas por reactivos químicos cuando se han agotado y la regeneración puede causar una grave contaminación secundaria, lo que es costoso, especialmente cuando se trata una gran cantidad de aguas residuales que contienen metales pesados, incluso en baja concentración, por lo que no se pueden utilizar en gran escala (Fu y Wang, 2011).

II.2.6 Adsorción.

La adsorción es un método efectivo y económico para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados. Ésta ofrece flexibilidad en el diseño y operación y, en muchos casos, ofrece un efluente tratado de alta calidad. Además, a veces los adsorbentes pueden ser regenerados debido a que mediante procesos de desorción adecuados, la adsorción es reversible (Fu y Wang, 2011). A continuación se mencionan algunos procesos selectivos de adsorción de metales pesados en agua.

II.2.6.1 Adsorbentes de Carbón Activado.

Los Adsorbentes de carbón activado se han utilizado extensamente en la remoción de metales pesados, su utilidad se deriva principalmente de la magnitud del macroporo y microporo y del área de contacto resultante (Jusoh y col., 2007). Actualmente el agotamiento de las fuentes basadas en carbón activado ha derivado en un incremento de los costos de la materia prima. Con la finalidad de avanzar en la investigación acerca de la adsorción de metales pesados, sin afectar la adsorción de los contaminantes, se ha considerado la opción del uso de aditivos y compuestos de carbón activado (Park y col., 2007), siendo de especial interés la búsqueda de fuentes abundantes y económicas de carbono, con el fin de convertir estos materiales carbonosos en carbón activado, y así lograr la remoción de metales pesados (Dias y col., 2007). Por ejemplo, se ha demostrado el uso de carbón activado proveniente de la corteza de eucalipto en la adsorción de un componente binario de Cu^{+2} y Pb^{+2} , donde las capacidades máximas de adsorción para Cu^{+2} y Pb^{+2} fueron 0,45 y 0,53 mmol/g, respectivamente (Kongsuwan y col., 2009).

II.2.6.2 Nanotubos de Carbono Adsorbente.

Los nanotubos de carbono (CNT's, por sus siglas en inglés) han sido ampliamente utilizados debido a sus excelentes propiedades y aplicaciones. Se ha demostrado que los nanotubos de carbono tienen un gran potencial para la remoción de metales pesados en agua como plomo, cadmio, cromo, cobre y níquel (Fu y Wang, 2011). Los mecanismos por los cuales la adsorción de los iones metálicos es llevada a cabo por los nanotubos es muy complicada y, al parecer, atribuible a atracciones electrostáticas, a fenómenos de adsorción-precipitación y a interacciones químicas entre los iones metálicos y la superficie de los grupos funcionales de los nanotubos de carbono (Rao y col., 2007).

II.2.6.3 Adsorbentes de Bajo Costo.

El carbón activado ha sido el adsorbente mayoritariamente utilizado, sin embargo es relativamente costoso. La búsqueda de adsorbentes de bajo costo y de una fácil disponibilidad para la remoción de metales pesados en agua, ha llegado a ser un

foco principal de investigación. Hasta la fecha, cientos de estudios sobre el uso de adsorbentes de bajo costo han sido publicados. Residuos agrícolas, subproductos y residuos industriales y sustancias naturales han sido estudiados como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados. Existen varias revisiones disponibles que discuten el uso de adsorbentes de bajo costo para el tratamiento de metales pesados de aguas residuales (Fu y Wang, 2011), asimismo se ha investigado el barro de colinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2[\text{H}_2\text{O}]$) para eliminar los iones de metales pesados Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} de las aguas, en donde la máxima adsorción se obtuvo a un tiempo de 30 min, lo cual es considerado un tiempo corto, además se obtuvo aproximadamente un 95% de remoción de plomo (Jiang y col., 2010).

II.2.6.4 Bioadsorbentes.

La bioadsorción de metales pesados en soluciones acuosas es un proceso relativamente nuevo, el cual ha demostrado ser muy prometedor. La mayor ventaja de la bioadsorción es la alta efectividad en la reducción de la concentración de metales pesados con el uso de bioadsorbentes económicos. Los procesos de bioadsorción son particularmente adecuados para el tratamiento de aguas residuales con metales pesados diluidos (Apiratikul y Pavasant, 2008). Los bioadsorbentes típicos pueden derivarse de tres fuentes: (1) Biomasa no viva, tales como corteza, lignina, camarones, krill, calamar, concha de cangrejo, etc.; (2) Biomasa de algas; (3) Biomasa microbiana, por ejemplo, las bacterias, los hongos y la levadura. Los bioadsorbentes presentan buenas características como; bajo costo y rápida adsorción. Desafortunadamente, estas investigaciones aún se encuentran en la fase teórica y experimental. Por otra parte, la separación de bioadsorbentes sería difícil después de la adsorción. La bioadsorción de metales pesados en soluciones acuosas es un proceso relativamente nuevo que ha demostrado ser muy prometedor para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales (Fu y Wang, 2011).

II.2.7 Filtración de Membrana.

Las tecnologías de filtración de membrana son prometedoras para la remoción de metales pesados debido a su alta eficiencia, su fácil operación y la ventaja de estar constituidas por materiales compactos. Los procesos de membrana para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas son: la ultrafiltración, la ósmosis inversa, la nanofiltración y la electrodiálisis (Fu y Wang, 2011), de las cuales se presenta, a continuación, una breve descripción.

II.2.7.1 Ultrafiltración.

La ultrafiltración (UF) es una técnica que trabaja a bajas presiones de transmembra para la remoción de materiales disueltos y coloidales, toda vez que el tamaño de poro de las membranas UF son más grandes que los iones metálicos disueltos, en forma de iones hidratados o como complejos de bajo peso molecular, estos iones pasan fácilmente a través de las membranas UF. Debido a ello y con la finalidad de obtener altas eficiencias de remoción, se han propuesto la ultrafiltración micelar mejorada y la ultrafiltración mejorada por polímero (MEUF y PEUF por sus siglas en inglés, respectivamente). La eficiencia de la MEUF depende de las características y concentraciones de los metales y surfactantes, el pH de la solución, la fuerza iónica y los parámetros relacionados a la operación de la membrana. La remoción de metales como Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} y Zn^{+2} en solución acuosa mediante el uso de surfactantes sintéticos aniónicos, mostró la completa remoción de los iones metálicos a excepción del Zn^{+2} . El material retenido por la membrana corresponde al surfactante y a los metales pesados, dado que el surfactante puede representar un gran parte de los costos de operación, se hace esencial el recuperar y reusar el surfactante tan económicamente como sea posible, y en el caso de que el surfactante junto con los metales pesados no sean dispuestos adecuadamente, se ocasionaría una contaminación secundaria (Fu y Wang, 2011).

La PEUF, ha sido también propuesta como un método factible para la separación de una gran variedad de metales pesados de sistemas acuosos, este método utiliza un polímero soluble en agua para acomplejar los iones metálicos. Las ventajas de PEUF incluyen la alta eficiencia de remoción, alta selectividad de unión y

concentrados de metal altamente condensados para su reutilización, etc. Hoy en día existe una gran cantidad de publicaciones en este tema, pero aún no se ha extendido ampliamente en la industria (Fu y Wang, 2011).

II.2.7.2 Ósmosis Inversa.

El proceso de ósmosis inversa (OI) consiste en una membrana semipermeable permitiendo al fluido, altamente purificado, pasar a través de ella, mientras el contaminante es rechazado. La Ósmosis inversa es un proceso capaz de remover del agua un amplio rango de especies disueltas, siendo responsable de más del 20% de la capacidad de desalinización del mundo (Shahalam y col., 2002), removiendo exitosamente iones metálicos y mostrando altas eficiencias tanto en laboratorio como a escala piloto, sin embargo su principal desventaja es el alto consumo de energía debido a las elevadas presiones de bombeo y la restauración de las membranas (Fu y Wang, 2011).

II.2.7.3 Nanofiltración.

La nanofiltración (NF) es el proceso intermedio entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa, además de enfocarse como una tecnología prometedora para el rechazo de los metales pesados como níquel, cromo, cobre y arsénico presentes en agua (Fu y Wang, 2011). Los beneficios de la nanofiltración provienen de la fácil operación, confiabilidad y un comparativamente bajo consumo de energía, así como una alta eficiencia de remoción de los contaminantes (Erikson, 1988).

Existen muchos reportes acerca de la remoción de metales pesados mediante el uso de membranas de nanofiltración y de ósmosis inversa. Por ejemplo, se ha reportado el uso de NF y OI para recuperar cobre a partir de residuos de varios procesos (Cséfalvay y col., 2009). Asimismo se ha estudiado el rendimiento de diferentes membranas de NF y OI en el tratamiento de los efluentes de metales tóxicos de la industria metalúrgica, en donde se reportó que el agua producida por NF y OI satisfizo la normatividad para su reúso, sin embargo las membranas de NF serían más adecuadas para la aplicación industrial a gran escala (Liu y col., 2008).

II.2.7.4 Electrodiálisis.

La electrodiálisis (ED) es otro proceso de membrana utilizado para la separación de iones a través de membranas eléctricamente cargadas de una solución a otra, utilizando campos eléctricos como fuerza impulsora. En la mayoría de los procesos de electrodiálisis se emplean membranas de intercambio iónico, que son clasificadas en 2 tipos básicos; las de intercambio catiónico y las de intercambio aniónico. Este proceso ha sido ampliamente utilizado para la producción de agua potable y de procesamiento de agua salobre y agua de mar, el tratamiento de efluentes industriales, así como la recuperación de materiales útiles a partir de los efluentes y la producción de sal (Sadzadeha y col., 2009).

La tecnología de filtración por membranas puede eliminar iones metálicos pesados con alta eficiencia, pero los problemas del alto costo, la complejidad del proceso, ensuciamiento de la membrana, así como su bajo flujo de permeado han limitado su uso en la eliminación de metales pesados (Fu y Wang, 2011).

II.2.8 Coagulación y Floculación.

Los procesos de coagulación y floculación seguidos por la sedimentación y la filtración, son también empleados para la remoción de metales pesados en agua, la coagulación es la desestabilización de los coloides al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados. Muchos coagulantes son ampliamente utilizados en el tratamiento convencional de aguas de desecho como el aluminio, sulfato ferroso y cloruro férrico, lo cual resulta en la remoción efectiva de partículas e impurezas mediante la neutralización de las cargas de las partículas, teniendo como resultado precipitados amorfos de hidróxidos metálicos (Fu y Wang, 2011). La coagulación es uno de los métodos más importantes para el tratamiento de aguas residuales, pero los principales objetivos de la coagulación son sólo los coloides hidrófobos y partículas en suspensión. Con el fin de eliminar metales pesados solubles y sustancias insolubles de manera eficiente por coagulación, se acopló un grupo de xantogenato de sodio a polietilenimina (Chang y Wang, 2007). Este nuevo tipo de coagulante genera un polielectrolito anfótero. Cuando el pH en el experimento fue

menor, las sustancias coloidales con cargas negativas pudieron ser coaguladas por dicho coagulante.

La floculación es la formación de puentes entre los flóculos y la unión de partículas en aglomerados grandes o grumos. Una vez que las partículas en suspensión floculan en partículas más grandes, éstas pueden ser removidas y separadas mediante filtración o flotación. Actualmente se utilizan varios tipos de floculantes como la poliacrilamida, sulfato poliférrico e hidroxiclорuro de aluminio (PAC) para el tratamiento de aguas, sin embargo se hace impráctico remover metales pesados directamente por medio de estos floculantes. Por lo tanto, en general, los procesos de coagulación y floculación no pueden tratar completamente los metales pesados presentes en agua, requiriendo, necesariamente, de otro tipo de procesos (Plattes y col., 2007).

Mediante el uso del proceso de floculación-coagulación en el tratamiento de metales pesados presentes en aguas residuales, los lodos producidos tienen una buena decantación y características de deshidratación, pero este método implica consumo de productos químicos y el aumento de volumen con la generación de lodos (Fu y Wang, 2011).

La flotación ofrece varias ventajas sobre los métodos más convencionales, tales como la alta selectividad del metal, alta eficiencia de eliminación, períodos bajos de detención, bajo costo de operación y la producción de lodos más concentrada (Rubio y col., 2002). Pero las desventajas implican altos costos de capital inicial, alto mantenimiento y costos de operación.

II.2.9 Tratamiento Electroquímico.

Los métodos electroquímicos implican el chapado del cátodo con iones metálicos, por lo que estos metales pueden ser recuperados en su estado elemental. Estos métodos implican una inversión importante de capital y un suministro costoso de electricidad, así que dichos tratamientos no han sido ampliamente aplicados. Sin embargo, con las estrictas regulaciones ambientales en cuanto a la descarga de aguas residuales, los procesos electroquímicos han recuperado su importancia en todo el mundo durante las últimas dos décadas (Wang y col., 2007).

La electrocoagulación (CE) implica la generación de coagulantes *in situ* por disolución eléctrica de iones, ya sea aluminio o hierro, a partir de electrodos de aluminio o de hierro. La generación de iones de metal tiene lugar en el ánodo, y el gas de hidrógeno se libera desde el cátodo, el cual puede ayudar a flotar las partículas floculadas fuera del agua (Chen, 2004).

Otro tratamiento electroquímico es la electroflotación (EF), que es un proceso de separación sólido/líquido que hace flotar a los contaminantes hacia la superficie del cuerpo de agua mediante pequeñas burbujas de gases de hidrógeno y oxígeno generados de la hidrólisis del agua. La electroflotación tiene un amplio rango de aplicaciones en la remoción de metales pesados (Fu y Wang, 2011). Se ha estudiado la aplicación de parámetros optimizados sobre la separación de algunos iones de metales pesados tales como hierro, níquel, cobre, zinc, plomo y cadmio. Estudios han demostrado que la tasa de remoción de metal puede alcanzar el 99% (Belkacem y col., 2008) mediante el empleo de la EF híbrida con electrodos de hierro con papel de filtro, pruebas a escala de laboratorio con micro y ultrafiltración fueron desarrolladas para obtener una eficiencia de remoción alta de níquel con y sin la introducción de oxígeno externo (Sun y col., 2009). Los resultados indicaron que con la hibridación de EF sin aireación seguida de microfiltración, y EF con aireación mejorada, seguida de sedimentación y filtración mecánica, el níquel y el hierro residual podrían cumplir con la norma de descarga de la industria de acabados metálicos.

La electrodeposición se ha aplicado por lo general para la recuperación de metales de aguas residuales. Es una tecnología "limpia" sin presencia de los residuos permanentes para la separación de metales pesados (Issabayeva y col., 2006). Se ha encontrado que es un método aplicable bajo las condiciones adecuadas (Oztekin y Yazicigil, 2006). Los procesos electroquímicos para la remoción de metales pesados en soluciones acuosas son considerados como eficientes y bien controlados, requieren menos productos químicos, proporcionan buenos rendimientos de reducción y producen menos lodos. Sin embargo, las tecnologías electroquímicas que implican una alta inversión de capital inicial y el costoso suministro de electricidad, limita su desarrollo (Fu y Wang, 2011).

La contaminación de metales pesados en el agua, en general, es uno de los problemas ambientales más importantes en todo el mundo, para cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, bajo un amplio rango de tratamientos y procesos, como los descritos anteriormente, se ha desarrollado de manera muy eficiente, para la remoción de metales pesados presentes en agua, la técnica de aglomeración esférica.

II.3. Tópicos Selectos de los Sistemas coloidales.

Un coloide es considerado como una partícula cuyas dimensiones se encuentran entre 10^{-9} y 10^{-6} m. Por tanto, las dimensiones lineales más que el número de átomos son las que definirán el rango del tamaño de partícula coloidal. En sistemas de más de una fase, la palabra superficie es utilizada en el sentido químico como un límite, que posee área, más no espesor. Químicamente, sin embargo, es una región en la cual varían las propiedades de una fase con respecto a las de la fase contigua, dicha transición ocurre sobre distancias de dimensiones moleculares al menos, de este modo la superficie de interés será la región dividida entre dos fases. Asimismo es evidente que un material más finamente dividido, tendrá una mayor área de superficie. Muchas propiedades interesantes de los coloides son el resultado de sus dimensiones, por ejemplo; las grandes áreas superficiales y las “energías libres superficiales”. La superficie específica (A_{sp}) de una sustancia está determinada como el radio del área dividida por la masa de un arreglo de partículas (Hiemenz y Rajagopalan, 1997). Asumiendo que las partículas son esferas uniformes, el área superficial específica está dada por la ecuación (1):

$$A_{sp} = A_{tot} / m_{tot} = (n 4\pi R^2_s) / [n(4/3)nR^3_s \rho] \quad (Ec. 1)$$

Donde:

A_{tot} = Área total

m_{tot} = Masa total

n = Número de esferas

R = Tamaño del radio

ρ = Densidad del material

Es importante mencionar la que difusión puede ser considerada como la fuerza impulsora subyacente de origen termodinámico, una manera muy general es definir la fuerza impulsora como el gradiente negativo de un potencial (Hiemenz y Rajagopalan, 1997). En el contexto de la difusión, las principales funciones y parámetros termodinámicos son el potencial μ_i y la energía libre de Gibbs parcial molal del componente de interés, de este modo, la magnitud de la difusión como fuerza impulsora puede describirse de acuerdo a la ecuación (2):

$$F_{dif} = -\frac{1}{N_A} \frac{\delta \mu_i}{\delta x} \quad (Ec. 2)$$

Donde:

F_{dif} = Fuerza de Difusión

N_A = Número de Avogadro

μ_i = Potencial químico

Esta fuerza (F_{dif}) es llamada, a menudo, fuerza termodinámica de difusión. Toda vez que μ_i es una cantidad molar, es necesario dividirla entre el número de Avogadro (N_A) para expresarla termodinámicamente en términos de la concentración de un componente dado, resultando la ecuación (3):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i C_i) \quad (Ec.3)$$

Donde:

a_i = Actividad del componente i

c_i = Concentración del componente i

γ_i = Coeficiente de actividad de i

Ya que el interés está enfocado a sistemas infinitamente diluidos, el coeficiente de actividad puede tomarse como la unidad, de ahí que substituyendo la ecuación (3) en la ecuación (2), resulta la ecuación (4):

$$F_{dif} = k_B T \frac{\delta \ln c_i}{\delta x} = -\frac{k_B T}{c_i} \frac{\delta c_i}{\delta x} \quad (Ec.4)$$

Donde:

k_B = Constante de Boltzman (R / N_A)

Bajo condiciones estacionarias, la fuerza será igual a la resistencia viscosa o arrastre lineal, de acuerdo con la ecuación (5):

$$F_v = f v \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

F_v = Fuerza viscosa que se opone al movimiento.

f = Constante de proporcionalidad también llamada factor de fricción

v = Velocidad en estado estacionario (para velocidades bajas)

De este modo, la magnitud de la velocidad de difusión será la ecuación (6):

$$v = \frac{k_B T}{f c} \frac{\delta c}{\delta x} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde se omite el subíndice i de la concentración del soluto c , ya que es ahora la única cantidad involucrada en la relación, asumiendo que el flujo (J) del material a través de una sección es igual al producto de su concentración por su velocidad de difusión, encontrando que la magnitud del flujo será dada por la ecuación (7):

$$J = c v_{dif}. \quad (\text{Ec. 7})$$

Combinando las ecuaciones (6 y 7) es posible obtener el coeficiente de difusión del soluto (D), relacionando de este modo el flujo a través de los límites de los gradientes de concentración (Hiemenz y Rajagopalan, 1997), ecuación (8):

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (\text{Ec. 8})$$

II.3.1 Concentración Efectiva.

La concentración de las partículas está dada por su número de densidad, en ausencia de fuerzas repulsivas de largo alcance, las partículas tenderán a agregarse. Con la finalidad de contrarrestar los efectos de las fuerzas de atracción, una capa puede ser adsorbida sobre las partículas. Mientras que el número de densidad de partículas permanece inalterado, el impacto en una superficie o capa adsorbida incrementa el volumen efectivo y la fracción volumétrica de las partículas.

Si la capa tiene un grosor (δ), entonces la fracción volumétrica efectiva (ϕ_{ef}) está dada por la ecuación (9):

$$\phi_{ef} = \phi \left(1 + \frac{\delta}{a}\right)^3 \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde el radio efectivo de la partícula está dado por $(a + \delta)$, como se muestra en la Figura 6.

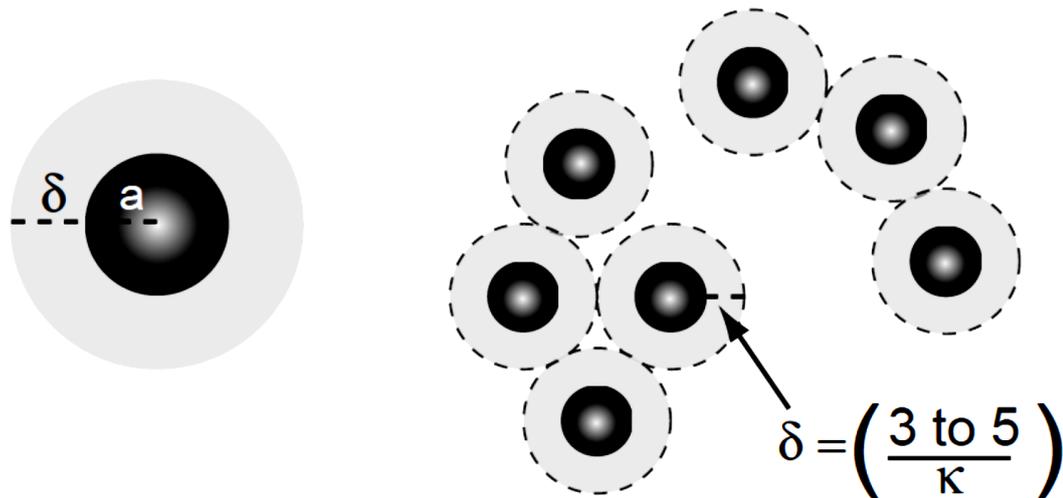


Figura 6. Capa interfacial alrededor de una partícula que ilustra el concepto de la fracción volumétrica efectiva. (Cosgrove, 2010).

Conociendo el volumen del sistema a partir de los volúmenes de las fases iniciales es posible establecer el valor de la fracción volumétrica, entonces, la fracción de volumétrica efectiva será mayor debido a las partículas adsorbidas y este efecto se hace más significativo cuando el tamaño de partícula es menor y la capa es más espesa. Asimismo el concepto de fracción volumétrica efectiva no solo aplica para las dimensiones físicas actuales, es necesario también considerar los términos de la “Distancia más cercana de aproximación” entre las partículas. Por ejemplo, en un pH de magnitud alta los protones se disocian completamente y esto da lugar a una carga negativa neta en la superficie de la partícula, donde éstas atraerán cationes (contraiones) y repelerán aniones (co-iones). Esto conduce al desarrollo de una nube iónica que protege la carga superficial de las partículas (Figura 7), teniendo una dimensión característica, el inverso de κ , donde κ^{-1} es una medida del espesor de la capa de iones alrededor de la partícula (Hiemenz y Rajagopalan, 1997). Si el sistema está fuertemente cargado, las partículas tenderán

a repelerse unas a otras, lo que ocurrirá cuando su separación superficial sea del orden de κ^{-1} . La regla general para un sistema donde la interacción neta es repulsiva está dada por la ecuación (10):

$$\phi_{ef} = \phi \left(C + \frac{\delta}{ka} \right)^3 \quad (\text{Ec. 10})$$

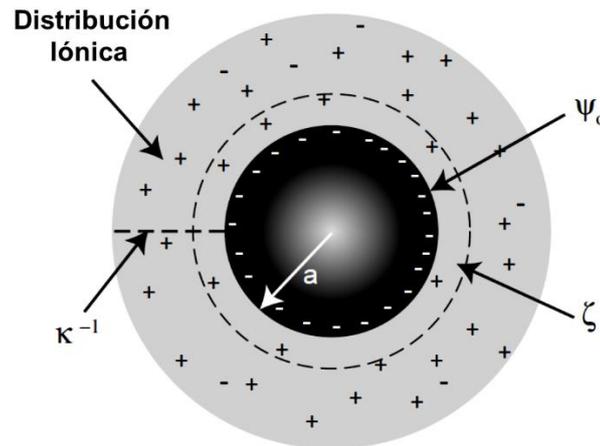


Figura 7. Esquema simple de la doble capa eléctrica alrededor de la partícula. (Cosgrove, 2010).

Si se suponemos que R es la distancia media que separa los centros de dos partículas, entonces estará dada por el recíproco de la raíz cúbica de la densidad del número, expresada por la ecuación (11):

$$R = n^{-\frac{1}{3}} = 2a \left(\frac{4\pi}{24} \right)^{\frac{1}{3}} \phi^{-\frac{1}{3}} \approx 2a \left(\frac{0.52}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Esto equivale a la separación vista con un empaquetamiento cúbico sencillo de esferas, cuando éstas se empaquetan en una disposición que ocupa el 52% del volumen disponible, siendo su fracción máxima de empaquetamiento. Las partículas coloidales pueden ocupar una gama de arreglos espaciales (Figura 8).

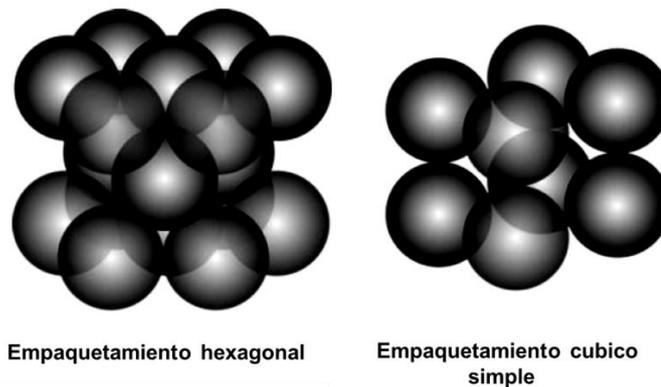


Figura 8. Ejemplos de empaquetamiento máximo de estructuras ordenadas observadas en sistemas coloidales altamente repulsivos. (Cosgrove, 2010).

II.3.2 Carga en los Sistemas Coloidales.

Las partículas en suspensión experimentan interacciones atractivas de van der Waals, las cuales pueden promover agregación reversible o irreversible. Con la finalidad de preparar soluciones coloidales estables es necesario inducir interacciones entre las partículas que se oponen a la atracción de van der Waals. Un método para conseguir este objetivo es cargar las partículas, la carga superficial resulta en una fuerza interpartícula repulsiva. Los métodos de carga de partícula pueden ser clasificados en cuatro temas generales: ionización de grupos superficiales, adsorción iónica, disolución no simétrica de iones y sustitución isomorfa de iones. En un electrolito, los iones solvatados protegen su carga superficial, la distribución de contraiones en la vecindad de una superficie cargada puede describirse utilizando la teoría de Stern-Gouy-Chapman, en la cual el potencial en la superficie cae a través de dos capas; una capa interna compacta y una capa externa difusa.

A medida que dos partículas se aproximan entre ellas, sus capas difusas se superpondrán (Figura. 9) y la fuerza repulsiva resultante puede sobrepasar las fuerzas de atracción de van der Waals, haciendo así a la suspensión estable. La distribución de iones en la capa difusa es dependiente de la concentración del electrolito, la carga formal de los iones, el solvente y el potencial en el límite entre la capa interna compacta y la capa externa difusa de iones. El potencial en esta interfase a menudo se equipara al potencial zeta (ζ); que es el potencial en el plano

de corte entre las partículas y el solvente. Este potencial ζ es determinado mediante experimentos electrocinéticos, en los cuales se miden las relaciones entre la corriente o el voltaje y el flujo relativo de las dos fases en suspensión (Cosgrove, 2010).

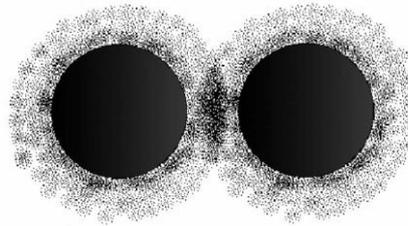


Figura 9. Superposición de las dobles capas eléctricas en partículas adyacentes (Cosgrove, 2010).

II.3.3 La Doble Capa Eléctrica.

Muchos métodos de preparación de suspensiones coloidales producen partículas que poseen carga en su superficie. La carga superficial se puede modificar adicionalmente mediante la alteración del medio ambiente, por ejemplo; cambiando el pH o mediante la adición de un tensoactivo iónico (Cosgrove, 2010). Si una superficie cargada positivamente es contenida en un electrolito conteniendo iones inertes, entonces la electrostática simple indica que los cationes serán repelidos y los aniones atraídos hacia la interfase. La electroneutralidad se alcanzará cuando la capa del electrolito cercana a la interfase posea una carga neta negativa de igual magnitud a la carga de la superficie del material sólido. La estructura de la atmósfera cargada del electrolito, conocida como la *doble capa eléctrica*, está caracterizada por una caída en el potencial a través de la interfase sólido/líquido que es dependiente de la concentración y la naturaleza de las especies iónicas (Cosgrove, 2010).

La descripción clásica de la distribución iónica en la vecindad de una superficie cargada, sustentada en el modelo SGC, está descrito en la Figura 10. En este modelo se considera al solvente como un continuo dieléctrico y a las especies iónicas como puntos de carga no interactivos. En ausencia de las especies iónicas en contacto directo con la superficie, la carga de la superficie es contrabalanceada de un modo efectivo por los iones localizados a lo largo de las dos regiones

distintivas, la capa de *Helmholtz* y la difusa. La contribución de cada una de las cargas a la densidad total de carga interfasial es dependiente de la concentración de las especies iónicas en solución, así como la permisividad relativa del solvente.

La capa de *Helmholtz* contiene dos planos comúnmente conocidos como el plano interior (IHP, por sus siglas en inglés) y el plano de exterior de *Helmholtz* (OHP, por sus siglas en inglés). El primero corresponde al plano en el que las especies se encuentran adsorbidas específicamente, así como moléculas de disolvente en contacto directo con la superficie. Las especies específicamente adsorbidas son aquellas moléculas que poseen una capa de solvatación, la cual se ve afectada por la interacción con la superficie. La OHP define el plano de máxima aproximación de los iones totalmente solvatados (adsorbidos no-específicamente). Las especies iónicas ubicadas en esta capa no se consideran en movimiento térmico, por lo tanto, la carga almacenada en esta capa sólo depende de la estructura y de las propiedades dieléctricas del medio en contacto con la superficie cargada (Cosgrove, 2010).

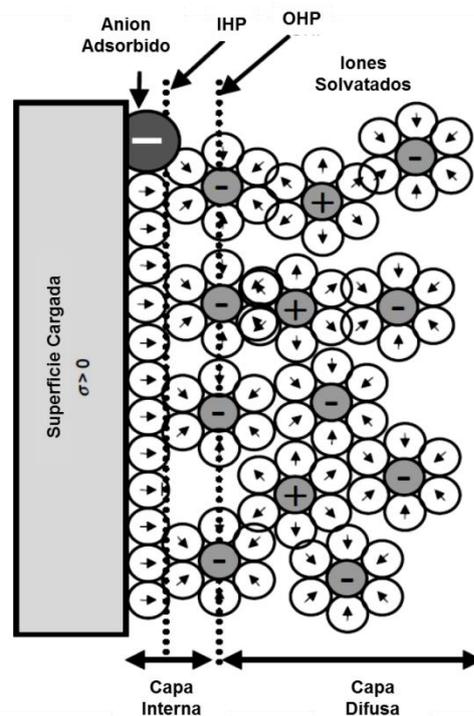


Figura 10. Representación esquemática de la estructura de la doble capa en la interfase sólido/electrolito, de acuerdo con el modelo SGC (Cosgrove, 2010).

En ausencia de iones adsorbidos específicamente, la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz ($\Delta\phi_H$) se determina por la densidad de carga (σ_H) en OHP y la distancia (d_H) entre OHP y la superficie, mediante la ecuación (12):

$$\Delta\phi_H = \frac{\sigma_H d_H}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde ϵ es la permisividad relativa del solvente y ϵ_0 la permisividad del espacio libre.

Algunos iones, como resultado de interacciones favorables con la superficie, pueden perder todas o algunas de sus moléculas en la capa de solvatación y así favorecer al plano interno de Helmholtz (IHP), el cual se define como la distancia promedio de la aproximación más cercana de los iones adsorbidos específicamente. Las tendencias en la figura 11, muestran que el grado de adsorción específico de aniones no sólo depende de las propiedades del anión, sino también del potencial aplicado (Cosgrove, 2010).

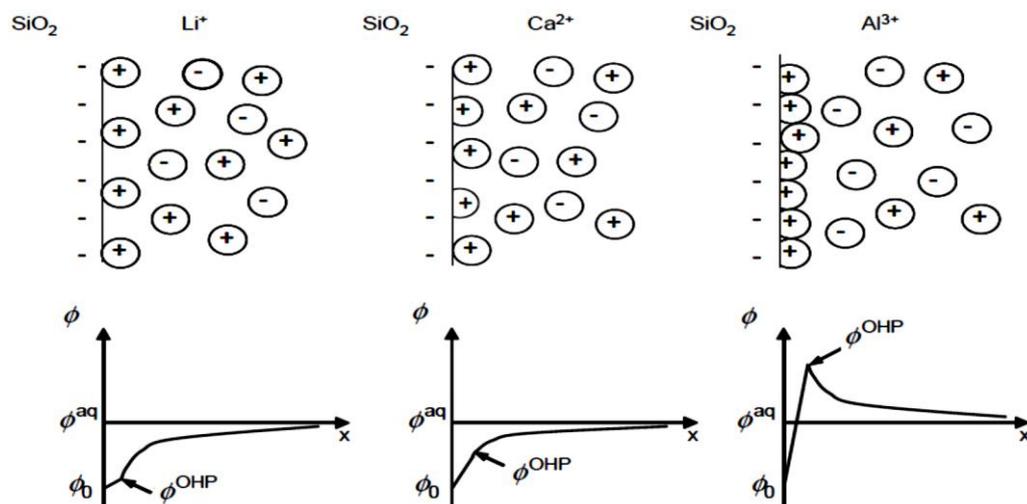


Figura 11. Esquema de la interfase del electrolito SiO₂ en presencia de iones específicamente adsorbidos (Cosgrove, 2010).

Un coloide cargado no tendrá una distribución uniforme de contraiones, con iones específicamente adsorbidos, sino que los iones quedan atrapados en la capa interna y también en una difusa, en la cual los contraiones se encuentran en exceso. El hecho de que la capa difusa contrabalancee la carga coloidal es debido a la distribución de iones en la capa difusa, la cual a su vez depende de la diferencia de potencial ($\Delta\phi_{OHP_{aq}}$) a través de la capa difusa y de la concentración (c) de la

distribución de los iones en dicha capa, lo cual sugiere que deben controlarse estos parámetros para formular suspensiones estables (Cosgrove, 2010).

II.3.4 Estabilidad Coloidal.

El balance entre las interacciones de van der Waals y la repulsión entre la doble capa eléctrica que rodea a las partículas cargadas, pueden ser controlados para proporcionar una barrera energética para la coagulación de las partículas. La estabilización de cargas solo puede ser efectiva si se puede lograr una carga superficial significativa, que puede ser lograda y normalmente limitada a sistemas en disolventes polares. Por tanto, es posible manipular la estabilidad a través de cambios en el ambiente químico, tal como la concentración de sales, el tipo de iones y el pH. Uno de los factores que controlan la estabilidad es el potencial coloidal de pares, que constituye el total de la energía potencial de interacciones entre dos partículas coloidales a medida que la separación o distancia entre ellas varía.

Las moléculas con un dipolo permanente atraerán a moléculas similares en tanto pueda alinearse el dipolo, las cuales también inducirán a una molécula o átomo neutral adyacente y ocasionará una atracción, debido a que el movimiento de los electrones en cualquier átomo ocasiona que los dipolos fluctúen rápidamente, conduciendo a una interacción de dispersión (de London), ya que los dipolos se han acoplado, incluso los átomos neutros tienen un dipolo fluctuante debido al movimiento de los electrones alrededor del núcleo, haciendo energéticamente más favorable que los átomos oscilen al unísono (Cosgrove, 2010).

Estas interacciones son no direccionales, así que cuando se consideran grandes conjuntos de átomos, las orientaciones dipolares no se cancelan entre sí. Las partículas coloidales son consideradas grandes conjuntos de átomos y por lo tanto, las fuerzas de van der Waals actúan entre las partículas desde la dispersión de London (Fig. 12), para causar atracción. El potencial de energía de atracción es directamente proporcional al radio de la partícula (a), a una constante material, la constante de Hamaker (A), definida como la interacción de fuerzas de van der Waals cuerpo- cuerpo (Ec. 13) y es inversamente proporcional a la distancia de separación (Ec. 14):

$$A = \pi^2 x C x \rho_1 x \rho_2 \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde:

A= constante de Hamaker

ρ_1 y ρ_2 = Número de átomos por unidad de volumen en la interacción de dos cuerpos.

C = Coeficiente en la interacción del par partícula-partícula.

$$V_A = -\frac{A}{12} \left[\frac{1}{x(x+2)} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \right] \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde $x = \frac{h}{2a}$.

Cuando la separación entre partículas es pequeña ($h < 2a$), la ecuación se reduce a su forma más simple, representada por la ecuación (15):

$$V_A = -\frac{Aa}{12h} \quad (\text{Ec. 15})$$

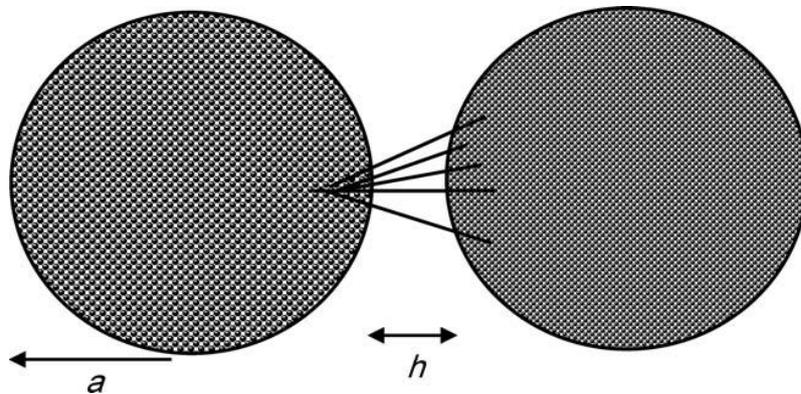


Figura 12. Fuerzas de London entre átomos en dos partículas coloidales adyacentes (Cosgrove, 2010).

Asimismo, la constante de Hamaker también está en función tanto de la polarización electrónica y de la densidad del material, o sea que, cuando las partículas están inmersas en un medio, la atracción entre partículas se debilita al existir también una atracción con el medio. De este modo es posible determinar la constante de Hamaker compuesta o combinada, estimándola como una media geométrica entre la partícula ($A_{partícula}$) y el medio (A_{medium}), con respecto a sus

valores en el vacío (Cosgrove, 2010), que es lo que se utiliza en el cálculo del potencial atractivo (Ec 16).

$$A = \left(\sqrt{A_{Particula}} - \sqrt{A_{Medio}} \right)^2 \quad (Ec. 16)$$

II.3.5 Repulsión Electrostática.

La repulsión eléctrica es un mecanismo importante de estabilización de las partículas dispersas en soluciones acuosas. La parte difusa de la doble capa eléctrica se extiende en la solución a través de distancias caracterizadas por la *longitud Debye* ($1/\kappa$). En la práctica, el potencial Zeta se define como una medida del potencial eléctrico en la capa de Stern y su velocidad de disminución se rige por la relación inversa de la *longitud de Debye*, que comúnmente es referido como el espesor de la capa doble (Cosgrove, 2010).

Cuando dos partículas se aproximan, las atmósferas iónicas se traslapan y la concentración local de iones en medio de estas dos partículas puede ser estimada sumando las contribuciones de cada partícula. La diferencia de la concentración local de iones en este punto medio y aquella en el conjunto de partículas, resulta en una presión osmótica que actúa para forzar a las partículas a separarse.

Por otro lado, cuando dos partículas se unen, existen dos casos posibles; si el equilibrio de adsorción de iones se mantiene, entonces la carga superficial se mantiene constante, con lo cual el potencial superficial se compensa, y si el potencial superficial se mantiene constante, la densidad de carga superficial cambia para compensar. Hogg, Healy y Fuerstenau derivaron expresiones que permiten calcular la repulsión electrostática, ya sea para condiciones de carga constante, como para condiciones de potencial constante, para el caso de interacciones entre partículas idénticas con radio a , dado por la ecuación (17):

$$V_R = 2\pi\epsilon a \psi_\delta^2 \exp(-Kh) \quad (Ec.17)$$

Donde:

κ = Inverso de la *longitud de Debye*

ψ_δ^2 = Potencial Superficial

a = Radio de la partícula

Siempre que se adhieren partículas coloidales cargadas a un líquido, ocurren dos cosas, los contraiones son adheridos con cada partícula y el volumen de la solución disponible para los iones se reduce. Estos factores son importantes cuando la concentración de las partículas se incrementa y cuando la concentración del electrolito es baja. De este modo, bajo estos efectos es posible expresar κ mediante la ecuación (18):

$$K^2 = \frac{e^2 z^2 2n_0 + \frac{3\sigma\delta\varphi}{ae}}{\varepsilon k_B T (1-\varphi)} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde:

z = Es la valencia del contraión

n_0 = Es la concentración del contraión (adherida al electrolito)

a = Es el radio de la partícula

e = Carga formal de un electrón

σ_δ = Densidad superficial de carga

$(1-\varphi)$ = Volumen de las partículas en dispersión

En la ecuación (18), la expresión $\frac{3\sigma\delta\varphi}{ae}$ toma en cuenta a los contraiones, los cuales son acarreados por la partícula a través de la densidad de carga superficial.

La adición lineal de los potenciales electrostáticos y de dispersión son la base para la teoría de la DLVO, cuya teoría es llamada así por dos científicos rusos (Derjaguin y Landau) y dos científicos alemanes (Verwey y Overbeek) y está basada en la suposición de que la fuerza entre partículas coloidales se obtiene mediante la suma entre ellas de las fuerzas de van der Waals y las fuerzas eléctricas de la doble capa. De este modo, para la estabilidad coloidal, cuando se suma el potencial de atracción al potencial electrostático de repulsión se obtiene la curva típica para la estabilización de cargas de las partículas coloidales (Cosgrove, 2010), que se representa mediante la ecuación (19).

$$V_T = V_A + V_R \quad (\text{Ec. 19})$$

La forma de la curva es consecuencia de la adición de la disminución exponencial del término repulsivo y la disminución más pronunciada sobre la relación de la distancia en términos de la atracción. La superposición lineal conduce a un máximo

en la curva, como se observa en la Figura 13, que es conocido como el máximo primario, que es el máximo en el par potencial que provee el mecanismo para la estabilidad de partículas coloidales cargadas, creando una energía de activación efectiva para la agregación. A medida que dos partículas se acercan, éstas tienen que colisionar con suficiente energía para superar la barrera del máximo primario. Es importante señalar que esta barrera de agregación solo proporciona estabilidad cinética a la dispersión.

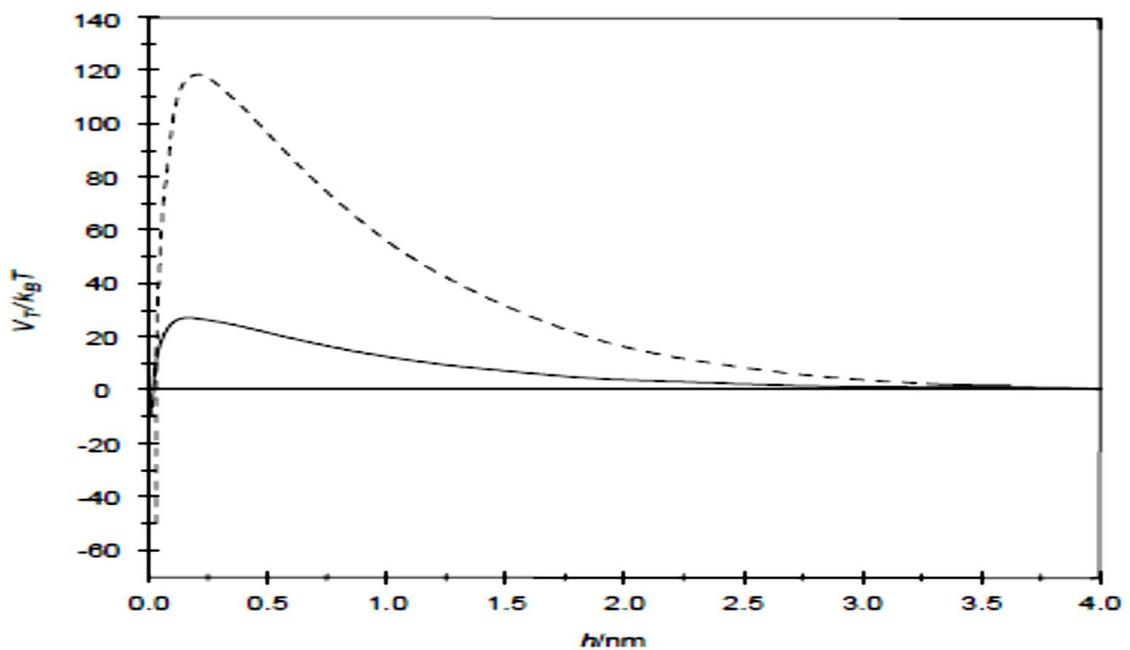


Figura 13. Ejemplos de una curva de interacción de potencial total para dos sistemas de carga estabilizada (Cosgrove, 2010).

Es necesario definir, cómo los diversos factores asociados en los sistemas afectan la estabilidad, para de este modo, poder definir los valores límite de dichos factores, por lo cual es necesario considerar los siguientes efectos:

- El efecto del tipo del ión y la concentración.
- El valor del potencial zeta.
- El efecto del tamaño de partícula.

Los contraiones son los iones dominantes en las capas de Stern y difusa, y por lo tanto, la estabilidad es más sensible debido al tipo de contraión que al tipo de co-ión. La valencia del contraión tiene gran significancia en la determinación de la estabilidad de los coloides cargados.

Tanto las contribuciones de atracción como las de repulsión son proporcionales al radio de la partícula. Así, valores pequeños de V_T son directamente proporcionales al tamaño de la partícula, sin embargo, con tamaños grandes de partícula el valor de V_T tiene una variación más complicada. En todos los casos, un tamaño de partícula grande conduce a una barrera de energía más alta, dicho de otro modo, la estabilidad electrostática se incrementa con el incremento del radio de partícula.

La forma de la curva de la interacción de atracción es un punto importante, debido a que para partículas con un radio grande, la atracción domina de nuevo en un amplio rango, dando lugar a un mínimo secundario a distancias en el orden de 5-10 nm. Esta interacción se manifiesta como débil pero de agregación reversible. Existen dos tipos de agregación; una es la coagulación, que se define como la agregación rápida que ocurre en ausencia de un máximo primario, lo que conduce a fuertes estructuras de agregados irreversibles. La otra es la floculación, que se define como la agregación reversible que ocurre en un mínimo secundario, dicha floculación es reversible debido a la adición de energía al sistema, que usualmente consiste en la aplicación de un campo de corte como la agitación o bien, el uso de otros procesos mecánicos.

El balance de las fuerzas de atracción de largo alcance (Hamaker) con las fuerzas electrostáticas repulsivas son las bases de la teoría DLVO (Figura 14). Si la energía neta de interacción es suficientemente repulsiva, las partículas no pueden colisionar y unirse. Esta energía es relativa a $k_B T$ (energía térmica), de modo tal que las partículas que se desplazan por movimiento Browniano, chocarán con las energías promedio en el orden de un valor bajo de $k_B T$, posibilitando así la determinación de un valor bajo de $k_B T$, que podría ser suficiente para generar estabilidad. Por otro lado, considerando que el total de la energía de interacción (repulsión) entre las partículas es V_r , entonces el número de colisiones que conducen a las partículas a unirse entre sí, puede ser dado mediante una distribución basada tanto en la energía térmica como en la repulsiva, expresada mediante la ecuación (20).

$$N_{rel} = \exp\left(-\frac{V_r}{k_B T}\right) \quad (Ec. 20)$$

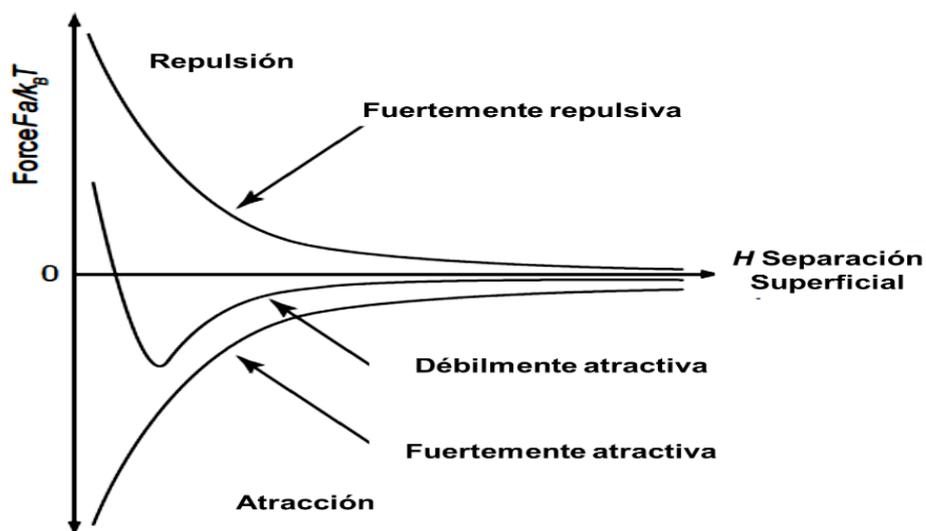


Figura 14. Interacción de fuerzas entre pares de partículas coloidales que muestran interacciones repulsivas fuertes e interacciones atractivas fuertes y débiles (Ravina, 1993).

II.3.6 Potencial Zeta.

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 y col., 1997).

El potencial Zeta suele ser accesible experimentalmente, la expectativa es que su valor sea cercano al valor del potencial de Stern y sea utilizado en el cálculo del par potencial. Es posible calcular la densidad superficial de carga a través de procedimientos de titulación y entonces calcular el potencial de Stern, pero esto es experimentalmente laborioso. En la expresión para la repulsión electrostática (Ec. 21), el potencial superficial potenciado al cuadrado (ψ_δ^2), es un parámetro clave en la estimación del máximo primario.

$$V_R = 2\pi\epsilon\alpha\psi_\delta^2 \exp(-Kh) \quad (\text{Ec. 21})$$

La teoría DVLO combina las curvas de las fuerzas de atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática, con el fin de explicar las tendencias de los coloides, ya sea para continuar de forma discreta o para flocular, la curva combinada representa la energía de interacción neta, esta curva cambia de atracción a repulsión y regresa a la fase de atracción conforme la distancia entre partículas se incrementa (Figura 15). Existe una región repulsiva llamada barrera energética, y su altura máxima indica que tan resistente es el sistema para una coagulación efectiva (Ravina, 1993).

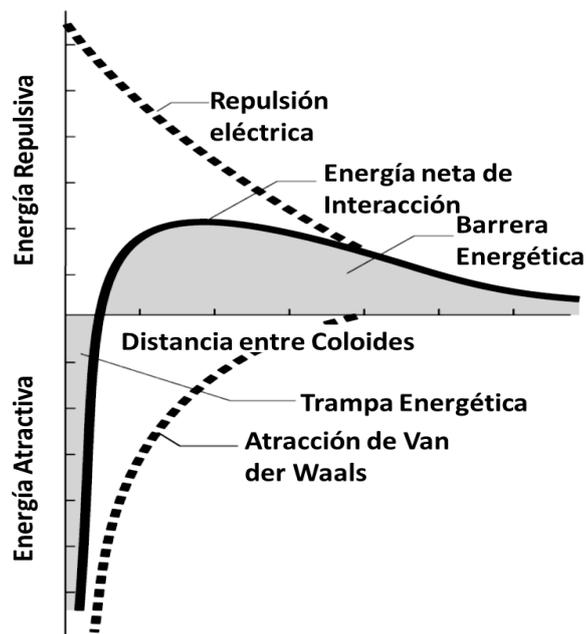


Figura 15. Curva de interacción neta, formada por la diferencia de la curva de atracción a partir de la curva de repulsión. (Ravina, 1993)

Con la finalidad de aglomerar, dos partículas en curso de colisión deben tener suficiente energía cinética, y así, debido a su masa y velocidad, sobrepasar esta barrera. Una vez que la barrera energética es superada, la energía neta de interacción es completamente atractiva, por lo tanto no se encuentran más áreas de repulsión, lo que permite a las partículas aglomerarse. Esta región de atracción se conoce como trampa energética, ya que las partículas coloidales pueden quedar atrapadas entre sí por las fuerzas de van der Waals (Ravina, 1993).

Para obtener con éxito el proceso de aglomeración de partículas, la barrera energética debe ser disminuida o completamente removida para que exista una

interacción neta de atracción, esto se puede lograr mediante la reducción de la carga superficial y eventualmente, con la neutralización de cargas (Ravina, 1993).

La neutralización de cargas es una manera práctica de reducir la barrera energética DVLO y formar flóculos estables (Ravina, 1993). El cambio en la magnitud del pH o en la adición de compuestos activos que influyan directamente en 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 Zeta (Toral, 1973). El monitoreo y control mediante el uso de este potencial es importante ya que una sobredosis puede revertir la carga en el coloide y redispersarlo (Ravina, 1993).

II.4 Técnica de Aglomeración Esférica.

La técnica de aglomeración esférica (TAE), es una tecnología alternativa para la remoción de metales pesados presentes en aguas. Aglomeración esférica es el proceso de crecimiento de la fase sólida en un sistema microheterogéneo mediante la unión de partículas, aplicable para todo sistema formado por una fase sólida insoluble en un medio líquido (Proal y col., 1997). El proceso de aglomeración esférica utiliza un líquido aglutinante inmiscible para formar productos de partículas esferoidales que están suspendidas en un segundo líquido (Pietsch, 2008). Bajo condiciones fisicoquímicas apropiadas las partículas que se desea obtener pueden ser selectivamente aglomeradas y removidas de los lodos (Rosseti y col., 2003).

II.4.1 Antecedentes de la Aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica.

La aglomeración esférica es un proceso de aumento en el tamaño de partícula, en el que partículas discretas se aglomeran para formar gránulos grandes. En el proceso de aglomeración esférica, sólidos en tamaño coloidal en suspensión se aglomeran y separan del líquido en suspensión con la adición de una pequeña cantidad de un segundo líquido, el cual preferentemente moja los sólidos, sin embargo, es inmiscible con el primer líquido de puente (Capes y col., 1977). Con

agitación y condiciones adecuadas, se pueden formar aglomerados esféricos compactos.

Las primeras aplicaciones de la TAE se encuentran en la aglomeración de partículas de carbón, en la industria farmacéutica y de lacas y pinturas automotrices, los primeros reportes fueron referidos para partículas de bario suspendidas en benceno, donde se encontró que mediante la adición de un segundo líquido inmiscible, el sistema es adsorbido por estas partículas, llevando a cabo la aglomeración esférica (Stock y col., 1952). Posteriormente se especificaron las dosis de líquido acondicionador y de la sustancia unificadora, para llevar a cabo la aglomeración de partículas de carbonato de calcio, donde el tamaño de partícula obtenido fue de 2mm (Fernand, 1959). Trabajos posteriores determinaron los mecanismos responsables de la formación y el crecimiento de los aglomerados en la formación de esferas o de granulación, que fueron descritos como la nucleación, coalescencia, la transferencia de la abrasión y rotura. Estos mecanismos fueron identificados a través de estudios del seguimiento que utilizaron dos calcitas que tuvieron un comportamiento de peletización verde similar, pero con diferentes características fluorescentes.

También se determinaron, de manera precisa, los mecanismos de crecimiento, con el fin de ser útiles para el modelado matemático de procesos de aglomeración (Sastry, 1973). Posteriormente, otros estudios demostraron que es posible la aglomeración de partículas coloidales, donde se encontró que los coloides dispersados en el medio acuoso se aglomeran mediante la adición de un surfactante (oleato de sodio) y añadiendo además una pequeña cantidad de un líquido inmiscible (humectante) en el medio acuoso, donde se explica el fenómeno dado por la humectación preferencial del surfactante-coloide tratado por el humectante, además se encontró que la distribución del tamaño de los aglomerados era dependiente tanto de la concentración del surfactante y del tipo del líquido humectante. La concentración residual de partículas del contaminante en el sobrenadante separado del sistema también fue controlada por los dos factores anteriores (Kawashima y col., 1986). Asimismo, otros estudios indican que las condiciones básicas para la realización de la aglomeración esférica requieren tanto de una mayor precipitación y la adherencia de sales de tensoactivos poco solubles. La baja concentración de iones disueltos en el pH_{pzc} (donde los subíndices pzc

indican el punto cero de carga, por sus siglas en inglés) es la razón por lo que la aglomeración esférica no se puede realizar. Se estableció, además, que la adición del surfactante en la primera etapa (donde fue utilizado un sólido en suspensión) ocasiona la agregación hidrofóbica de las partículas del mineral (Sadowski, 1994).

En estudios posteriores demostraron que el contenido de metales pesados (Co, Zn, Fe, Cu, Cd y Mn) disminuye mediante la precipitación bajo la técnica de aglomeración esférica, donde además fueron determinados los parámetros de operación óptimos, intervalos de magnitud de pH, velocidad de dosificación del agente precipitante y la sobresaturación de la solución, para los procesos de precipitación y aglomeración, concluyendo que el principal parámetro que influencia el aumento en el tamaño de los aglomerados y la separación de los metales pesados del medio, es la sobresaturación del agente precipitante, llevando así a una reducción de la dosis del agente tensoactivo (Proal y col., 1997).

A la postre, también se realizaron otros estudios de remoción de metales pesados (Mn^{+2} , Fe^{+3} y Zn^{+2}) mediante el uso de varios agentes surfactantes como el oleato de sodio, lauril sulfato de sodio y detergentes comerciales, donde se determinó que las mayores eficiencias de remoción se daban al adicionar en la técnica oleato de sodio (González, 2003). Otros estudios se encaminaron a determinar la eficiencia de la aplicación de la técnica con otros metales como el Cd^{+2} y Ni^{+2} , encontrando que si bien los tres mostraban una alta eficiencia, el detergente comercial era el más eficaz con una remoción del 99.9% para el caso de estos metales (Antuna, 2008). Estudios posteriores mostraron que mediante el uso de surfactantes naturales, como las Sapogeninas, era posible la remoción de Cd^{+2} y Ni^{+2} a niveles similares (99.0% para dichos metales), determinando que el uso de biosurfactantes (extractos obtenidos de plantas como saponinas o sapogeninas) presentan la ventaja de que no aumentan la conductividad eléctrica al tener una presencia baja de excedentes de sodio y además representan una alternativa en el surfactante, ofreciendo mayor factibilidad económica (García-Arámbula, 2011). Se han realizado otros estudios de remoción de arsénico en modelos acuosos con surfactantes industriales (como oleato de sodio) y utilizando extractos de *Agave durangensis* como biosurfactante, encontrando excelentes niveles de remoción (Alvarado de la Peña, 2009; González-Valdez, 2011).

II.4.2 Mecanismos de la Técnica de Aglomeración Esférica para la Remoción de Metales Pesados.

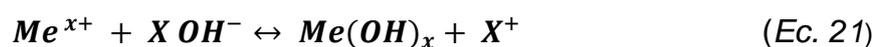
La Técnica de Aglomeración Esférica (TAE) está constituida por cuatro etapas:

- A) Precipitación: Formación de coloides en suspensión mediante un agente precipitante.
- B) Hidrofobización: El uso de un surfactante permite el cambio de afinidad de los sistemas coloidales de hidrofílico a hidrofóbico.
- C) Humectación: En esta etapa se lleva a cabo la formación de núcleos mediante la adición de un agente unificador.
- D) Aglomeración: En esta etapa se lleva a cabo la formación y crecimiento de los aglomerados, por acción de colisiones de tipo cinéticos.

Los procesos y fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el transcurso de la aplicación de la técnica de aglomeración esférica son importantes para el entendimiento del comportamiento de los sistemas coloidales y su interacción, tanto con el surfactante como con el agente unificador, por tanto el estudio de dichos fenómenos es esencial. A continuación se detallan algunos principios y fundamentos, de los sistemas microheterogéneos.

II.4.2.1 Etapa de Precipitación de Iones Metálicos en Solución.

El proceso de precipitación de los iones metálicos, debe realizarse mediante la dosificación controlada de un agente precipitante (NaOH y Ca(OH)₂), de lo contrario existe el riesgo de una redispersión, generándose los indeseados hidroxicomplejos (Proal y col., 1997), lo que permite la formación de hidróxidos de estructuras muy voluminosas (geles), por medio de enlaces de puentes de Hidrógeno. La ecuación general está dada por la ecuación (21):



Una condición necesaria para la precipitación, es que se lleve a cabo con la menor cantidad posible de agente precipitante (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 a considerar para que se lleve a cabo la reacción de formación de hidróxidos es el control del pH, ya que solo a valores específicos de este parámetro se realiza la precipitación del metal en estudio. En el cuadro 1, se muestran las condiciones de pH para la precipitación de diferentes cationes en soluciones modelo (Proal y col., 1997).

Cuadro 1. 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⁺	6.7	7.58
Fe ³⁺	2.42	4.35
Mg ²⁺	10.1	10.25
Mn ²⁺	9.81	10.25
Ni ²⁺	8.31	8.91
Zn ²⁺	6.98	8.6

*Con respecto a su relación estequiométrica.

II.4.2.2 Etapa de Hidrofobización.

Una vez suspendidas las partículas de hidróxido de metal, es necesario el acondicionamiento” de la superficie hidrofílica del precipitado mediante el empleo de agentes surfactantes o tensoactivos (Proal y col., 1997). De este modo, puede ser posible para las partículas (con alta cobertura de superficie como lo son los surfactantes adsorbidos en las moléculas) unirse para reducir aún más su energía superficial, esencialmente sellando a las partículas entre sí (Lu y Song, 1991). Por tanto, esta etapa consiste en cambiar la naturaleza hidrofílica del sistema a hidrofóbico, mediante la adición de un surfactante (González-Valdez, 2011). Este cambio en la estabilidad de la suspensión mineral provocada por la edición del

surfactante, es consecuencia de la adsorción y orientación de las moléculas del surfactante en la capa adsorbida (Sadowski, 1993).

En la Figura 16, se muestra el modelo final de una partícula coloidal perfectamente hidrofobizada, donde la envoltura externa es la capa final del sistema.

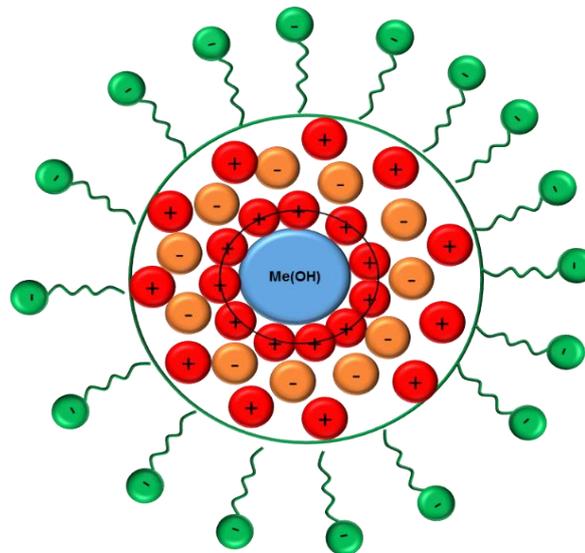


Figura 16. Modelo de partícula coloidal hidrofobizada (Laurent, 1993).

Cabe mencionar que entre más hidrofobizada esté la superficie de la partícula, mayor será el nivel de humectación por el agente unificador y será más sencillo formar el aglomerado (Laurent, 1993), sin embargo, la sobredosis de surfactante (agente acondicionador) puede provocar la formación de micelas, debido a que las largas cadenas hidrofóbicas negativas del tensoactivo (sustancias de superficie activa) no se adsorben en la atmósfera alcalina en la que éste se encuentra y, por otra parte, se favorece la adsorción de iones OH^- , y la formación de enlaces entre la parte hidrofílica es altamente probable debido a la alta concentración del tensoactivo (Proal, 1997).

II.4.2.3 Sustancias de Superficie Activa.

Los surfactantes son moléculas orgánicas, que disueltas a baja concentración tienen la habilidad de adsorber o localizar a las interfases, alterando

significativamente las propiedades fisicoquímicas de dichas interfases. El término interfase es comúnmente empleado para describir los límites de diferentes tipos de sistemas (líquido/líquido, sólido/líquido y gas/líquido). Este comportamiento puede ser atribuido a la naturaleza del solvente y a la estructura química de los surfactantes, que combinan tanto un grupo polar, como un grupo no polar (anfifílicos) dentro de una sola molécula.

La adsorción está asociada con cambios energéticos significativos, ya que la energía libre de una molécula de surfactante localizada en la interfase es menor que aquella molécula solubilizada en la fase mayor. La acumulación de anfífilos en la interfase es un proceso espontáneo que resulta en la disminución de la tensión superficial. Los surfactantes se distinguen también por orientar sus monocapas a la interfase y auto ensamblar estructuras (micelas o vesículas).

Teniendo estas propiedades del comportamiento y diversidad de las fases en las estructuras coloidales, los surfactantes encuentran aplicaciones en muchos procesos, especialmente donde se requieren áreas superficiales altas, modificación de la actividad interfasial o la estabilidad coloidal de los sistemas (Cosgrove, 2010). La variedad de surfactantes y el sinergismo ofrecido por sistemas de surfactantes mezclados, explica el creciente interés en los estudios fundamentales y en las aplicaciones prácticas (Ogino y Abe, 1992).

Numerosas variaciones son posibles dentro de la estructura de los surfactantes, tanto del grupo de cabeza como de cola. El grupo de cabeza puede tener carga o ser neutral, pequeño y compacto en tamaño, o una cadena polimérica. El grupo de cola puede ser simple o doble, su cadena hidrocarbonada puede ser lineal, ramificada o contener grupos aromáticos (Robb, 1997).

Ya que la parte hidrofílica normalmente obtiene su solubilidad ya sea por interacciones iónicas o mediante enlaces de hidrógeno, la clasificación más simple está basada en el grupo de cabeza del surfactante, con subgrupos adicionales que están de acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofóbico, cuatro clases básicas conocidas de surfactantes son las siguientes:

- Aniónicos y catiónicos: Los cuales se disocian en el agua en dos especies con carga opuesta (el ión del surfactante y su contraión).

- No iónicos: Los cuales incluyen un grupo altamente polar.
- Anfóteros: Los cuales combinan tanto grupos positivos como grupos negativos.

Asimismo, con el objetivo de mejorar las propiedades surfactantes, nuevas estructuras han salido a la luz, exhibiendo interacciones sinérgicas interesantes o mejorando las propiedades superficiales de agregación, atrayendo mucho interés, entre las que se pueden mencionar los siguientes: catatónicos, diméricos, poliméricos y polimerizables (Holmberg, 1998).

II.4.2.4 Tensión Superficial y Actividad Superficial.

Una interfase está asociada con la energía libre superficial, definida como tensión superficial (γ_0), que es la cantidad mínima de trabajo (W_{min}), requerida para crear una nueva unidad de área de aquella interfase (ΔA), así $W_{min} = \gamma_0 \times \Delta A$. Si se considera el límite de las fases aire-agua, la fuerza impulsora de adsorción no favorece las interacciones hidrofóbicas con la fase de masa, ahí las moléculas de agua interactúan entre sí a través de puentes de hidrógeno, de tal manera que la presencia de grupos de hidrocarburo disueltos en moléculas anfifílicas ocasiona distorsiones en la estructura del solvente, incrementando aparentemente la energía libre del sistema, lo que se conoce como el efecto hidrofóbico, y, por lo tanto, se necesita de un menor trabajo para traer una molécula de surfactante a la superficie, ya que la migración del surfactante se considera un proceso espontáneo. Como resultado de ello, se crea una nueva unidad de área superficial y la formación de una *monocapa de surfactante orientada* con las colas hidrofóbicas apuntando hacia afuera, y con el grupo de cabeza apuntando hacia adentro de la fase de masa. El balance contra la tendencia de la superficie a contraerse bajo fuerzas normales de tensión superficial, ocasiona un incremento en la presión superficial o de expansión (π) y, por lo tanto, una disminución de la tensión superficial (γ) de la solución.

Dependiendo de la estructura molecular del surfactante, la adsorción tiene lugar dentro de rangos y tasas de concentraciones variadas, pero por lo general, por encima de una concentración bien definida, que es la concentración micelar crítica (CMC), ocurre lo que se conoce como micelación o agregación del surfactante

(Figura 17). En la magnitud de CMC, la interfase se encuentra prácticamente en la máxima cobertura y, para minimizar aún más la energía libre, las moléculas comienzan a agregarse en la fase de masa, por encima de la CMC, entonces el sistema consiste en una capa monomolecular adsorbida, monómeros libres y surfactante micelado en la fase de masa, con estos tres estados (fases) en equilibrio. Por debajo de CMC, la adsorción es un equilibrio dinámico con moléculas de surfactante, llegando y dejando perpetuamente la superficie (Tanford, 1980).

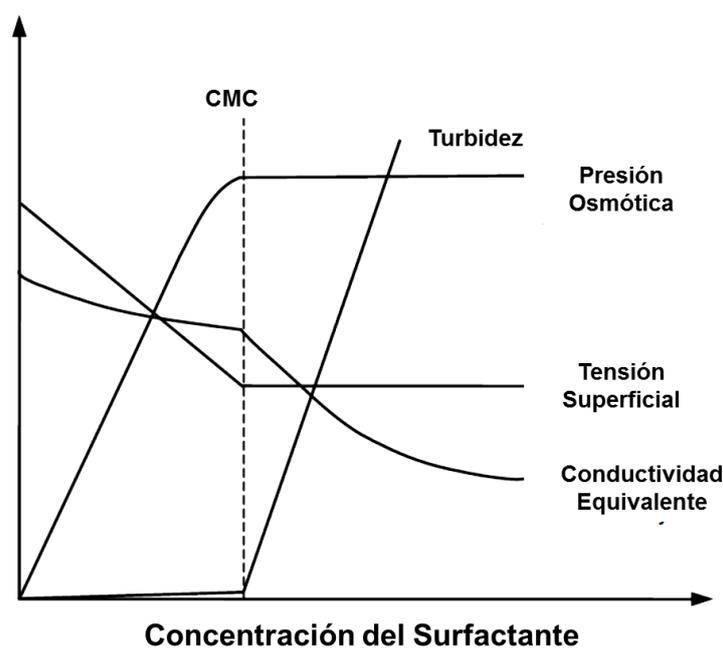


Figura 17. Representación esquemática de la concentración de algunas propiedades físicas de un surfactante que forma micelas (Tanford, 1980).

Las micelas son estructuras dinámicas, donde existe un constante y rápido (microsegundos) intercambio de moléculas entre el agregado y las pseudofases de la solución. Este proceso constante de formación-disociación se basa en un equilibrio sutil de interacciones que provienen de contactos del siguiente tipo:

- Cadenas hidrocarbonadas-Agua
- Cadenas hidrocarbonadas-Cadenas hidrocarbonadas
- Grupos de cabeza- Grupos de cabeza
- Solvatación del grupo de cabeza

Por lo tanto, el cambio de la energía libre neta sobre la micelación (ΔG_m) debe ser escrita mediante la ecuación (22):

$$\Delta G_m = \Delta G(HC) + \Delta G(\text{contacto}) + \Delta G(\text{empacado}) + \Delta G(G) \quad (\text{Ec } 22)$$

Donde:

$\Delta G(HC)$ = Energía libre asociada con la transferencia de cadenas hidrocarbonadas fuera del agua y al interior de la micela.

$\Delta G(\text{Contacto})$ = Energía libre superficial atribuida a los contactos Solvente-Cadena hidrocarbonada en la micela.

$\Delta G(\text{Empacado})$ = Contribución positiva asociada con el confinamiento de la cadena hidrocarbonada al núcleo de la micela.

$\Delta G(HG)$ = Contribución positiva asociada con las interacciones del grupo de cabeza, incluyendo la electrostática, así como los efectos de conformación del grupo cabeza.

La agregación de moléculas de tensoactivo es, en parte, el resultado de la tendencia de los grupos hidrófobos para reducir al mínimo los contactos con el agua mediante la formación de microdominios oleosos en el disolvente. La imagen tradicional de la termodinámica de la formación de micelas está basada en la ecuación de Gibbs-Helmholtz, ecuación (23).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Ec. } 23).$$

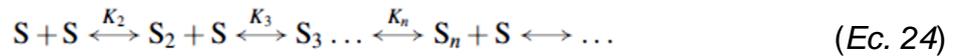
Donde:

ΔH_m = Entalpía positiva.

ΔS_m = Entropía positiva de micelación.

La entropía de micelación positiva (ΔS_m) es considerada la contribución principal para los valores negativos de ΔG_m , por lo que ha llevado a la idea de que la micelación es un proceso impulsado por la entropía, por tanto la agregación, en términos de entropía configuracional, resulta en una contribución negativa, es decir, la formación de agregados ordenados a partir de monómeros libres de surfactantes. Además, los valores altos de ΔH_m sugieren que los grupos de hidrocarburos tienen muy poca solubilidad en agua y, en consecuencia, una alta entalpía de solución (Cosgrove, 2010). EL mecanismo de formación de micelas a partir de monómeros

surfactantes (S) se determina por una serie de equilibrios escalonados (ecuación 24):



En la ecuación (22), los términos K_2, K_3, \dots, K_n representan constantes de equilibrio (para $n=2-\infty$) y los parámetros termodinámicos $\Delta G, \Delta H, \Delta S$, para el proceso de agregación, pueden ser expresados en términos de K_n . Sin embargo, cada K_n no puede ser medida individualmente, por ese motivo, diferentes modelos de aproximación han sido propuestos para el modelo energético del proceso de auto agregación y aunque no es totalmente exacto, generalmente se encuentran dos modelos simples: el del modelo de asociación cerrada y el de separación de fases. En el primer modelo, que obedece a un rango de tamaño de las micelas esféricas alrededor de la CMC muy limitado, se supone que sólo uno de los valores de K_n es dominante, y las micelas y especies monoméricas se consideran en equilibrio químico (Evans, 1988), y se representa por la ecuación (25). Para el modelo de separación de fases, las micelas son consideradas para formar una nueva fase en y por encima de la CMC, como lo representa la ecuación (26).



Donde:

n = Número de moléculas del surfactante y S = Número de agregación



Donde:

m = Número de moléculas de surfactante libres en la solución

S_n = La nueva fase

En ambos casos el equilibrio entre el surfactante monomérico y las micelas se asume bajo una constante de equilibrio correspondiente (K_m) dada por la ecuación (27):

$$K_m = \frac{[\text{micelas}]}{[\text{monómeros}]^n} = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde los corchetes indican la concentración molar y n es el número de monómeros en la micela. Aunque la micelación es en sí misma una fuente de no idealidad, se supone que en la ecuación (27), las actividades pueden ser sustituidas

por concentraciones (Hunter, 1987). A partir de esta ecuación, la energía libre estándar de micelación, por mol de micelas, está dada por la ecuación (28):

$$\Delta G_m^\theta = RT \ln K_m = -RT \ln S_n + nRT \ln S \quad (\text{Ec. 28})$$

Mientras que el cambio de la energía estándar por mol se expresa mediante la ecuación (29):

$$\frac{\Delta G_m^\theta}{n} = -\frac{RT}{n} \ln S_n + RT \ln S \quad (\text{Ec. 29})$$

Asumiendo que n es grande (≈ 100), el primer término a la derecha de la ecuación (29) se puede despreciar, y una expresión aproximada para la energía libre de micelación por mol de surfactante neutro se convierte en la ecuación (30):

$$\Delta G_{M,m}^\theta = RT \ln(CMC) \quad (\text{Ec. 30})$$

En el caso de surfactantes iónicos, la presencia del contraión y su grado de asociación con el monómero y la micela, debe ser considerada, por lo tanto, la ecuación de acción de masa se convierte en la expresión de la ecuación (31):

$$nS^\alpha + (-p)C^y \leftrightarrow S_n \quad (\text{Ec. 31})$$

Donde:

C = Concentración de los contraiones libres

p = Grado de asociación de las moléculas surfactantes en la micela

p/n = carga micelar

El equivalente iónico para la ecuación (27) estaría dado por la correspondiente ecuación (32):

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S^\alpha]^n [C^y]^{(n-p)}} \quad (\text{Ec. 32})$$

Donde p es la concentración de los contraiones libres asociados, pero no enlazados a la micela y, entonces, la energía libre estándar para la formación de micelas se representa mediante la ecuación (33):

$$\Delta G_m^\theta = -RT \{ \ln[S_n] - n \ln[S^\alpha] - (n-p) \ln[C^y] \} \quad (\text{Ec. 33})$$

En la relación $CMC [S^{(-)}] = [C^{(-)}]=CMC$ para un surfactante completamente ionizado, es posible calcular el cambio de la energía libre estándar por mol de surfactante, mediante la siguiente ecuación (34):

$$\Delta G_{M,m}^{\theta} \approx RT \left(2 - \frac{p}{n}\right) \ln (CMC) \quad (Ec. 34)$$

Cuando la micela iónica está en una solución de alto contenido de electrolitos, la situación descrita por la ecuación (34), se revierte al caso no iónico dado por la ecuación (32) y, a partir de la función de Gibbs y de la segunda ley de la termodinámica (ΔS^{θ}), la expresión para surfactantes no iónicos estaría dada por la ecuación (35) y, por consecuencia, la entalpía de micelación para surfactantes no iónicos (ΔH) estaría representada por la ecuación (36):

$$\Delta S^{\theta} = -\frac{d(\Delta G^{\theta})}{dt} = -RT \frac{d \ln(CMC)}{dT} - R \ln (CMC) \quad (Ec. 35)$$

$$\Delta H^{\theta} = \Delta G^{\theta} + T\Delta S^{\theta} = -RT^2 \frac{d \ln(CMC)}{dT} \quad (Ec. 36)$$

De manera similar, la entalpía de micelación para surfactantes iónicos estaría dada por la ecuación (37):

$$\Delta H^{\theta} = -RT^2 \left(2 - \frac{p}{n}\right) \frac{d \ln(CMC)}{dT} \quad (Ec. 37)$$

Ambos modelos, el de separación de fases y el de asociación cerrada, tienen sus ventajas y desventajas. Una dificultad que se presenta son los coeficientes de actividad, ya que puede ser erróneo suponer la idealidad, tomando en cuenta el gran tamaño efectivo de micelas y la carga, en comparación con soluciones diluidas de surfactantes monómeros. Otra desventaja consiste en asumir la monodispersión micelar. Para contrarrestar este problema, se propuso el modelo de equilibrio múltiple, que es una extensión del modelo de asociación cerrada, el cual permite el cálculo de una función de distribución de números de agregación de las micelas (Corkhill y col., 1969; Mukerjee, 1972; Aniansson, 1974).

Existen muchos factores que afectan fuertemente a la CMC. El de mayor efecto es la estructura del surfactante, y en menor medida, los parámetros como la naturaleza del contraión, la presencia de aditivos y el cambio en la temperatura.

La longitud de la cadena hidrocarbonada es el factor más importante para determinar la CMC. Para series homólogas de surfactantes de cadena simple linear, la CMC decrece logarítmicamente con el número de carbonos y la relación usualmente se ajusta para la ecuación (38) de Klevens:

$$\log_{10}(CMC) = A - Bn_c \quad (Ec. 38)$$

Donde A y B son constante para una serie y temperatura homóloga, y n_c es el número de átomos de carbono en la cadena.

Para surfactantes con la misma cadena hidrocarbonada, el variar la naturaleza hidrofílica (iónica a no iónica) tiene un efecto importante sobre los valores de la CMC. Por ejemplo; para una cadena de C12, la CMC con un grupo de cabeza iónico se encuentra en el rango de $1 \times 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$, mientras que una cadena C12 para un surfactante no iónico, la CMC se ajusta a un rango de $1 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$.

En surfactantes iónicos, la formación de micelas está relacionada a las interacciones del solvente con el grupo iónico de cabeza, ya que las repulsiones electroestáticas son mayores para la ionización completa y un aumento en el grado del ión disminuiría, obligatoriamente, la CMC.

La influencia de la temperatura sobre la micelación es usualmente débil, reflejando cambios sutiles en la unión, en la capacidad calorífica y en el volumen que acompaña la transición. Esto es, sin embargo, un efecto bastante complejo, pues se demostró, por ejemplo, que la CMC de la mayoría de los agentes tensoactivos iónicos varía un poco cuando la temperatura se varió de 0°C a 70°C (Kresheck, 1975).

La presencia de un electrolito provoca un decremento en la CMC de la mayoría de los surfactantes, resultando el mayor efecto para materiales iónicos. El principal efecto de los electrolitos es apantallar parcialmente la repulsión electrostática entre los grupos de cabeza y así reducir la CMC. Para surfactantes iónicos, el efecto de la adición de electrolito se puede cuantificar empíricamente mediante la ecuación (39):

$$\log_{10}(CMC) = -a \log_{10} C_i + b \quad (Ec. 39)$$

Otro concepto relacionado con la estructura molecular es el Balance hidrofílico-lipofílico (HLB), basado en una ecuación empírica de las proporciones relativas de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos dentro de la molécula (ecuación 40).

$$HLB = \frac{E_{jw}wt\% + OHwt\%}{5} \quad (Ec. 40)$$

Donde $E_{jw}wt\%$ y $OHwt\%$ son el porcentaje en peso de óxido de etileno y grupos hidróxido, respectivamente (Griffin, 1949).

El término surfactante natural no es ambiguo, un surfactante natural, estrictamente hablando, es aquel que es tomado de una fuente natural, la fuente puede ser ya sea de una planta o un animal, y el producto debe ser obtenido de algún proceso de separación, como extracción, precipitación o destilación. Asimismo ninguna síntesis orgánica debe estar involucrada. La razón principal por la que los surfactantes naturales, en el sentido real de la palabra, son tan escasos, no es por una falta de disponibilidad, por ejemplo; los anfífilos son abundantes tanto en el reino animal, como en el reino vegetal. En los sistemas biológicos, los agentes de superficie activa son bastante utilizados en sistemas técnicos para superar los problemas de solubilidad, como emulsificantes y/o dispersantes, para modificar la afinidad de las superficies (Holmberg, 2001).

En los últimos años ha habido un enfoque en tres clases de tensoactivos con azúcar o un poliol derivado de azúcar como grupo de cabeza polar: los poliglucósidos de alquilo (APGs), las glucamidas de alquilo y los ésteres de azúcar, cuyas estructuras representativas se muestran en la Figura 18.

Como ha sido ampliamente reportado (Hostettmann y Marston, 1995), las plantas, y entre ellas las Agaváceas, 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 dichas sustancias con propiedades tensoactivas, que como surfactantes tienen en su estructura constituyentes hidrofílicos e hidrofóbicos, lo que potencializa su uso. Estos surfactantes naturales reciben el nombre de saponinas y están ampliamente distribuidas en el reino vegetal, siendo reportada en más de 100 familias de plantas.

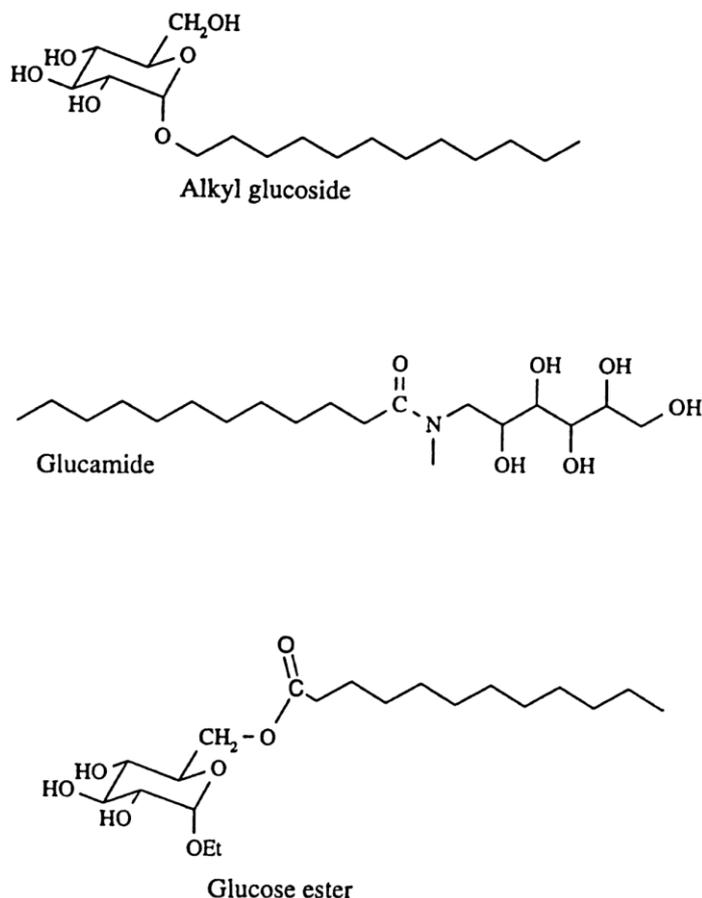


Figura 18. Ejemplos de tensoactivos de poliol. De arriba hacia abajo: un glucósido de alquilo, una glucamida de alquilo, y el acetil etílico de un éster de ácido graso de la glucosa (Hostettmann y Marston, 1995).

II.4.2.5 Etapa de Humectación.

En muchos procesos de aglomeración, las partículas exhiben propiedades superficiales diferentes que pueden ser procesadas juntas, tales discrepancias en la energía superficial pueden ocasionar problemas, ya que las partículas pueden humedecerse selectivamente a costa de las demás. Por otro lado, el estudio de la fuerza y la energía de rotura de puentes líquidos individuales, en relación con las diferencias de energía de superficie exhibidas por las partículas, puede ayudar a la comprensión de la primera etapa de aglomeración, ya que la formación de agregados aparece como un equilibrio entre la energía de ruptura de puentes líquidos individuales y la energía cinética de las partículas (Rosseti y col., 2003).

La superficie del líquido constituye una superficie dinámica, mientras que la superficie del sólido no lo es, curiosamente, tal vez lo que puede ser considerado como una propiedad fundamental de un sólido y un líquido, la energía superficial y la tensión superficial, respectivamente, tienen unidades idénticas, es decir, son dimensionalmente lo mismo (Adamson, 1997). Las unidades tanto de tensión como de energía superficial, están expresadas en Newton por metro (Nm^{-1}) y en Julios por metro cuadrado (Jm^{-2}). A pesar de que dimensionalmente son iguales, éstas son definidas de modo distinto.

Cuando un líquido es localizado en una superficie sólida, se puede extender para formar una película continua o formar partículas discretas y, para este último caso, se puede observar una gama de comportamientos diferentes. Se ha indicado anteriormente que para un determinado sólido y líquido, y un conjunto definido de condiciones, temperatura y presión, por ejemplo, una gota de líquido generará una forma bien definida sobre la superficie sólida. La Figura 19, muestra lo antes mencionado esquemáticamente pero, además, muestra que la forma subtendida por el líquido en la línea trifásica de contacto, donde el sólido (*s*), líquido (*L*) y el vapor (*V*) se encuentran, tiene un ángulo definido, llamado ángulo de contacto (*u*). La interpretación de éste, revela su naturaleza, lo cual se ejecuta teniendo en cuenta las tensiones en cada una de las superficies, como se muestra en la Figura 20.

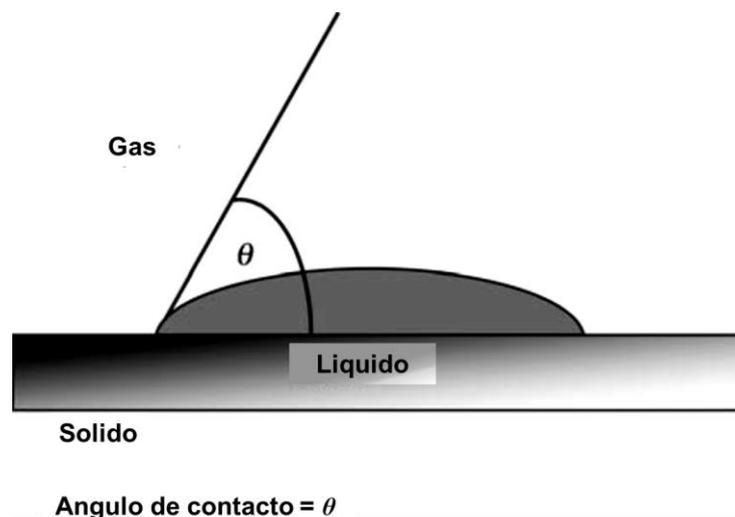
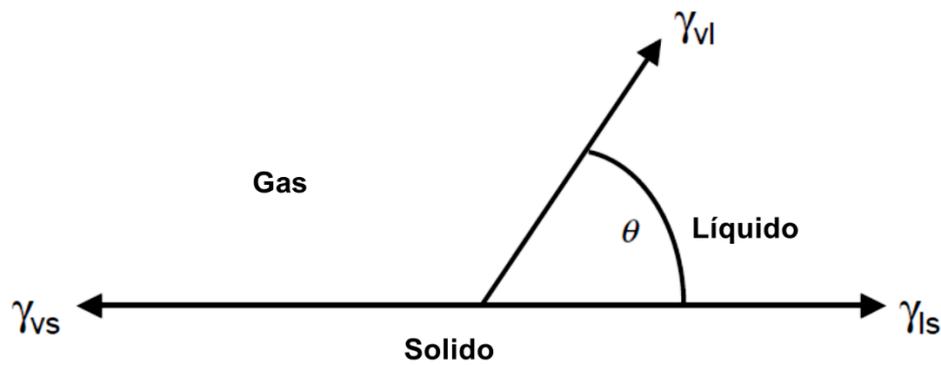


Figura 19. Ángulo de contacto en la línea trifásica del sólido, el líquido y el vapor (Cosgrove, 2010).



γ_{xx} = Tensión superficial o energía superficial

Figura 20. Balance de equilibrio de fuerzas para las tensiones de la partícula líquida sobre una superficie sólida (Cosgrove, 2010).

Tomando las tensiones en el punto de contacto de tres fases y acomodándolas en un equilibrio de fuerzas, resueltas en el plano de la superficie sólida, se ve que hay tres tipos de tensión (γ): una que actúa en la dirección de la mezcla vapor sólido (γ_{vs}) y es opuesto a las otras dos tensiones, la tensión superficial en la superficie líquido/sólido (γ_{ls}) y un componente de la tensión superficial de la mezcla vapor/líquido (γ_{lv}). Cuando está resuelta en el plano de la superficie sólida, la función se convierte en el coseno del ángulo de contacto. La resolución de estos tres componentes se da por la ecuación (41) de Young (Young, 1805):

$$\gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{vs} \quad (\text{Ec. 41})$$

Debe recordarse, sin embargo, que aunque el ángulo de contacto da información útil y fundamental acerca de la interacción sólido/líquido, se define en presencia de la fase de vapor. Esto es a menudo olvidado y un cambio en la presión de vapor (parcial) y en la composición puede tener efectos muy profundos en el ángulo de contacto posterior.

El principio general del comportamiento de la humectación puede ser definido por las propiedades de la superficie característica del sólido y del líquido. Existen comportamientos, definidos por el ángulo de contacto, mostrados esquemáticamente en la Figura 21.

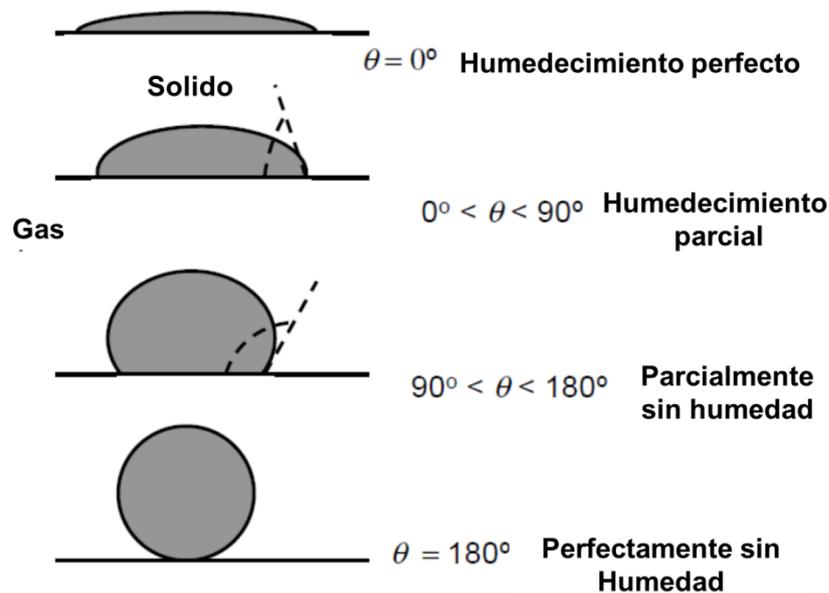


Figura 21. Humectación, tal y como se describe para diferentes valores de ángulo de contacto (Cosgrove, 2010).

Evidentemente, la magnitud del ángulo de contacto sigue algún fundamento gobernado por la magnitud de las tensiones superficiales y energías. Como regla general, líquidos de alta tensión superficial tienden a tener ángulos de contacto grandes, mientras que los sólidos polares tienden a tener ángulos de contacto más pequeños (Cosgrove, 2010).

Las energías superficiales pueden ser utilizadas para definir la cohesión y la adhesión a partir de condiciones de difusión espontánea. Adhesión y cohesión simplemente definen las interacciones que conducen a la naturaleza cohesiva de los materiales y a la naturaleza adhesiva de un material al entrar en contacto con otro, no existiendo ninguna implicación, en estas definiciones, de cualquier enlace químico. La adhesión entre un sólido y un líquido se define como el trabajo necesario para separar el sólido del líquido, por lo tanto, el trabajo de adhesión consiste en la creación de nuevas superficies de vapor/líquido y sólido/vapor, y la destrucción de la vieja superficie de líquido/sólido, representado mediante la Ecuación de Dupré (ecuación 42):

$$W_{ls} = \gamma_{sv} + \gamma_{ls} + \gamma_{vl} - \gamma_{ls} = W_a \quad (\text{Ec. 42})$$

Donde W_a es el trabajo de adhesión y W_{ls} es el trabajo requerido para separar al sólido de la superficie líquida.

Cabe mencionar que todas las cantidades están definidas por unidad de superficie. De la misma manera, la cohesión puede ser vista como la creación de dos interfases líquido/vapor y la destrucción de una interfase líquido/líquido. La naturaleza de cohesión de un líquido implica la separación del líquido de sí mismo, siendo evidente el trabajo de cohesión generado (W_c), que puede ser calculado mediante la ecuación (43) siguiente:

$$W_c = 2\gamma_{lv} \quad (\text{Ec. 43})$$

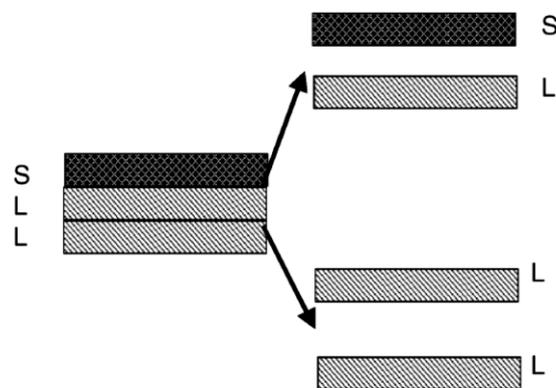


Figura 22. Adhesión sólido-líquido y la cohesión. La adhesión muestra la separación del sólido del líquido. La cohesión muestra la separación del líquido de la propia fase (Cosgrove, 2010).

La adhesión y la cohesión tienen otra relación muy simple, que puede ser desarrollada teniendo en cuenta el ángulo de contacto, como se expresa mediante la ecuación (44):

$$\cos\theta = -1 + 2 \left(\frac{W_a}{W_c} \right) \quad (\text{Ec. 44})$$

El resultado de esto es que el ángulo de contacto es gobernado por la competencia entre la cohesión de un líquido a sí mismo y la adhesión de un líquido a un sólido. Esquemáticamente, la Figura 22 muestra algunos resultados simples. En un ángulo de contacto de 0° el trabajo de cohesión es igual al trabajo de adhesión; en un ángulo de contacto de 90° , para la condición sólo entre la fase humectante y la no humectante, el trabajo de cohesión es igual a dos veces el

trabajo de adhesión y para un humedecimiento nulo perfecto, el trabajo de adhesión es cero. Las fallas de cohesión, así como las fallas en los materiales adhesivos, son más fácilmente apreciadas mediante este concepto (Cosgrove, 2010).

II.4.2.6 Etapa de Aglomeración.

La adición de un “iniciador” (Ca^{2+}) va encaminada, en primer lugar, a cambiar la naturaleza de la carga superficial de la partícula (de negativa a positiva), dando lugar a la redistribución de cargas en el sistema hidrofóbico coloidal y por otro lado, a reaccionar con los iones del surfactante libre, formando moléculas estables en la solución por sobredosis del agente acondicionador (Proal, 1997). En este punto finaliza el proceso de aglomeración esférica y el tiempo requerido para completar la técnica depende, exclusivamente, de que las partículas alcancen la completa aglomeración (van Hattem, 1982). La Figura 23, indica la magnitud de la aglomeración en función del tiempo. Cuando termina el periodo de nucleación, todas las partículas se aglomeran, lo que indica que el tamaño de partícula es una función del tiempo, después del periodo de inducción, la proporción del crecimiento es virtualmente constante (Antuna, 2008). Cabe mencionar que todos los procesos que determinan esta técnica, se llevan a cabo bajo estricto control de parámetros fisicoquímicos, tales como la temperatura, la magnitud del pH, la velocidad de agitación y el tamaño de partícula (House y Veal, 1989).

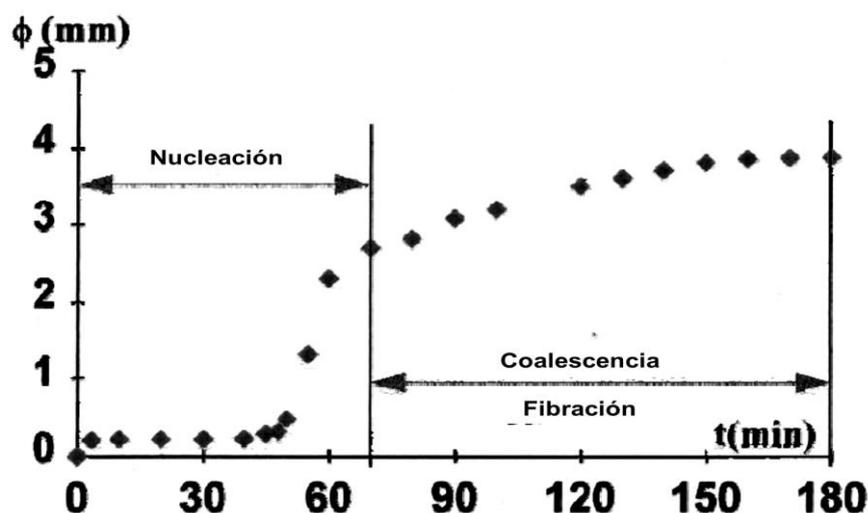


Figura 23. Fases de crecimiento durante la técnica de aglomeración esférica. (Laurent, 1993).

II.5 Agaves.

Entre las plantas más insignes del paisaje mexicano, en especial las de las zonas áridas y semiáridas de México, están los agaves o magueyes, considerados especies clave en esas regiones, tanto por su abundancia como por la cantidad de recursos que proporcionan a otros organismos. En México, los agaves han tenido y tienen una gran importancia económica y cultural porque son fuente de alimentos, bebidas, medicina, combustible, ornato, fibras duras extraídas de las hojas (ixtle), abono, material para construcción de viviendas, y material para la elaboración de implementos agrícolas, entre otros (Hernández y col., 2005).

II.5.1 Descripción morfológica de los agaves.

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 inflorescencia se presenta en forma de espiga o panoja con escapo (pedúnculo) largo y semileñoso; las flores son bisexuales con 6 pétalos 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. La mayoría de los agaves (sobre todo los del Norte de México) dan frutos solamente una vez en su vida y la planta muere cuando el fruto madura (González y col., 2009; Fernández, 2005).

II.5.2 Distribución de los agaves.

El género *Agave* es endémico de América donde existen aproximadamente 200 especies, de las cuales cerca de 150 se encuentran en México. La distribución del

género abarca del sur de los Estados Unidos, hasta el sur de Colombia y Venezuela (García-Mendoza, 2002).

En México, dicho género tiene una amplia distribución, se encuentra en más del 75% del territorio. En las provincias áridas o semiáridas del centro-norte del país existe una gran diversidad, pero su número disminuye en las zonas húmedas y cálidas del sur. Las especies de agave crecen en un gran número de hábitats en México, desde el nivel del mar, hasta los 3400 metros de altitud, siendo más comunes entre los 1000 y 2000 msnm. Son abundantes en las planicies y en las bases de las montañas de las zonas áridas y semiáridas de las zonas de Baja California, Sonora, el Altiplano Mexicano y expuestos dentro de los bosques templados y en paredes rocosas en las barrancas de los ríos (García-Mendoza, 2002). Conviven también con variados tipos de vegetación, destacando entre otros; la vegetación xerófila, pastizales, matorrales, y bosques, entre otros. Generalmente forma grupos o conglomerados dispersos dentro de la vegetación de pastizal y se le encuentra combinado con nopaleras y matorral micrófilo (Gentry, 1982).

II.5.3 Usos de los agaves.

El género *Agave* (Maguey) se hace notar por la importancia que adquiere desde el punto de vista agroecológico y socioeconómico por los múltiples usos de que es objeto, dependiendo de la región donde se ubique. La importancia de su uso se remonta a la época prehispánica, cuando los pueblos indígenas del centro y norte del país encontraron en esta planta una fuente de materia prima para elaborar una gran cantidad de productos. Los principales usos de importancia socioeconómica y agroecológica se muestran en el Cuadro 2. En el Cuadro 3, se muestran los usos, productos y parte de la planta que se utiliza actualmente, en las diferentes regiones donde existen agaves (García-Herrera y col, 2010).

Cuadro 2. Principales usos de importancia socioeconómica y agroecológica de *Agave spp* (García-Herrera y col, 2010).

Usos	Producto	Parte de la planta
Alimentación	Azúcar	Tallo (piña)
	Guisos	Flores y frutos (cápsulas frescas)
	Dulce	
	Envolver barbacoa	Escapo floral (quiote)
	Mixiotes	Hojas
	Gusanos blancos, Gusanos rojos (Chinicuiles)	Cutícula del cogollo Hojas
	Pan de pulque	Tallo (piña)
Bebidas	Tortillas	Perianto de flores + nixtamal
	Aguamiel, miel, atole de aguamiel, Pulque, Mezcal, Tequila, Sotol, Bacanora, Vinagre, Jarabe.	Tallo (piña)
Agrícola	Cerca viva	Planta completa
	Evitar erosión como formadora de suelo	Planta completa
	Abono orgánico (fertilizante)	Composta de hojas
	Planta líder de ecosistemas	Planta completa
Forraje	Bovinos, caprinos, porcinos	Hojas, escapos florales, flores y parte de la inflorescencia, bagazo

Para la elaboración de tequila y mezcal se utilizan como materia prima los tallos centrales de plantas maduras (de seis a ocho años), que reciben el nombre de "piñas", a las cuales se les despojan de sus hojas y raíces. El agave utilizado para la elaboración de tequila es *A. tequilana* y algunos agaves productores de mezcal son: *A. angustifolia*, *A. salmiana*, *A. durangensis*, *A. kawinskri*, *A. potatorum*, *A. cupreata*, *A. pacifica*, entre otros (Colunga-GarcíaMarín y Zizumbo-Villarreal, 2007).

Cabe mencionar que el principal aprovechamiento de las hojas de la mayoría de las especies del género *Agave* es su fibra, debido a su gran resistencia, mientras que el uso de la pulpa no es tan conocido y es, en la mayoría de los casos, desechada. En algunos casos, la pulpa de *A. lechuguilla* representa el 85% del total de la planta y hasta ahora, no tiene ningún uso ni valor comercial (Hernández y col., 2005).

Cuadro 3. Usos que se les da a varias especies de agave, productos y parte de la planta empleada (García-Herrera y col, 2010).

Usos	Producto	Parte de la planta
Construcción	Cercas, casas (jacales), corrales	Escapo floral (quiote)
	Tejas para cubrir techos de casas	Hojas
	Canales para colectar agua de lluvia	Hojas
	Materiales compuestos: resinas termoplásticas o termófilas + fibras	Residuos de fibra
Medicinal	Cura golpes y lesiones internas, falta de movimiento en miembros, prevención de escorbuto, sana heridas (antinflamatorio)	Hojas
Ornamental	Cura anemia	Mieles y pulque
	Adornos corporales (aretes, collares)	Semillas
	Adornos de Navidad	Planta completa
	Arcos florales	Fibras de las hojas
Doméstico	En jardines, calles, camellones	Planta completa
	Jabón o detergente para trastes y ropa, shampoo	Hojas, tallos y raíces
	Macetas o recipientes para agua,	Tallo (piña)
	Tapaderas de cazuelas, ollas o barriles	Hojas y tallo (piña)
	Palillos para la extracción de gusanos comestibles	Espina terminal de hojas
	Aguja incluyendo hilo para coser	Espina terminal más hebra de hoja
	Otros usos	Industria química, farmacéutica, medicamentos y productos esteroides (saponinas)
	Productos de celulosa para papel	Hojas (pulpa y residuos de desfibramiento)
	Producción de etanol, celulosa y glucósidos	Hojas (pulpa y residuos)

II.5.4 *Agave lechuguilla* Torrey (lechuguilla).

El *A. lechuguilla* es una planta que pertenece a la familia de las *Agavaceae*, crece en forma silvestre en zonas áridas y semiáridas desde el sur de Texas y Nuevo México en los Estados Unidos de Norteamérica, hasta los estados centrales de Querétaro, Hidalgo y Guanajuato en México (Hernández y col., 2005). Es un elemento fundamental en la economía de numerosas familias campesinas, asimismo, la fibra de la lechuguilla es la materia prima para diversas empresas que la utilizan en la elaboración de diferentes productos.

Desde el punto de vista biológico la lechuguilla es excepcional, ya que es una de las dos especies del género *Agave* con la distribución natural más amplia y las mayores densidades en Norteamérica, donde llega a ser un dominante fisonómico

del matorral desértico rosetófilo, y su productividad es superior a la media de sus especies de su ambiente (Reyes-Agüero, 2000). La fibra se consigue por el tallado de la hoja, constituida por un 15 por ciento de fibra y un 85 por ciento de pulpa. La pulpa contiene compuestos bioactivos de interés, entre los que destacan las saponinas que presentan diversas propiedades de aplicación farmacológica (Hernández y col., 2005).

Las saponinas esteroidales se encuentran por lo general en familias de la clase monocotiledónea, como son: Liliaceae (Agavaceae), Dioscoreaceae y Amaryllidaceae. En las dicotiledóneas, se les ha encontrado en las familias Solanaceae y Scrofulariaceae (Hostettmann y col., 1991). Dentro de los primeros estudios sobre la composición de *Agave lechuguilla* se encontró la presencia de esmilagenina y gitogenina, con rendimientos de 5 g/kg y 0.6 g/kg en base seca, respectivamente. Donde la esmilagenina (sapogenina esteroidal) es un precursor esteroidal, además de 8 sapogeninas más: yucagenina, gitogenina, hecogenina, tigogenina, diosgenina, gentrogenina, clorogenina y ruizgenina (Blunden y col., 1980). Tomando en cuenta que el objetivo principal del aprovechamiento de lechuguilla es la obtención de ixtle, y que la pulpa que contiene a las saponinas se desecha casi en su totalidad, la extracción de saponinas se presenta como una alternativa interesante, por las diversas propiedades de interés que poseen (Hernández y col., 2005).

II.5.5 *Agave tequilana* Weber.

Las diversas especies de agave que se encuentran en México han sido utilizadas, desde tiempos inmemoriales, para preparar diferentes bebidas alcohólicas. Debido a numerosos factores que afectan las características del agave, incluyendo temperatura, humedad, los ciclos naturales y el promedio de lluvia anual, el producto obtenido en cada región es completamente diferente de aquellas encontradas en cualquier otra región. La manufactura del tequila en una destilería tradicional, comienza con el cocimiento de las piñas de *A. tequilana*, con el fin de hidrolizar los polímeros presentes en la planta, principalmente inulina, en azúcares fermentables.

A. tequilana es la única especie de Agavacea que es apropiada para la producción de tequila debido a su alta concentración de inulina, misma que durante la cocción de la piña se hidroliza para producir fructosa, utilizada para la producción de tequila. *A. tequilana* es una planta suculenta, extendida radialmente, 1.2-1.8m de alto, con tallos gruesos y cortos de 30 ± 50 cm de altura en la madurez; una panícula de 5-6 metros de alto, con flores de 68 a 75mm de ancho (Iñiguez-Covarrubias y col., 2001).

En los últimos años la alta producción de agave ha provocado una depreciación considerable, por lo que se han investigado otras alternativas de aprovechamiento. El principal residuo de la producción del tequila es el material foliar, que a simple vista no tiene gran utilidad, sin embargo, existe gran cantidad de referencias sobre posibles propiedades medicinales, tales como anestésicas, antisépticas, disolvente de cálculos renales, catárticas, cicatricial, y diuréticas. Además se ha encontrado que el jugo de hojas de agave presenta compuestos fenólicos y saponinas (en niveles de aproximadamente 1g/L de jugo de hojas) con actividad antioxidante, por lo que puede ser atractivo para utilizarse en la industria alimentaria como suplemento nutracéutico o en la industria cosmética, asimismo se concluyó que el contenido de saponinas depende de su estado fenológico (Mariscal-Acosta y col., 2006). Asimismo, estudios recientes han mostrado la presencia de saponinas en las hojas del *A. tequilana*, en fracciones de etil-acetato, metanólica y en extractos acetónicos. En el Cuadro 4, se muestra el contenido de saponinas de diferentes especies vegetales, en primer lugar, todas aquellas que no comprenden el género Agave y en segundo lugar, las que sí.

Cuadro 4. Contenido de saponinas en diferentes especies vegetales.

Fuente	Contenido de Saponinas (%)	Referencia
Soya	0.22–0.47	Fenwick y col., 1991
Garbanzo	0.23	Price y col., 1991
Chícharo	0.18–4.2	Price y col., 1987
Alfalfa	0.14–1.71	Fenwick y col., 1991
Avena	0.1–0.13	Price y col., 1987
Castaño de Indias	3–6	Price y col., 1987
Hojas de remolacha azucarera	5.8	Price y col., 1987
<i>A. tequilana</i>	1.0	Mariscal-Acosta y col, 2006
<i>A. Lechuguilla</i>	12- 16	Hernández y col., 2005
<i>Yucca</i>	10	Oleszek y col., 2001
<i>A. durangensis</i>	6.16	González-Valdez, 2011

II.6 Saponinas.

Las saponinas son un vasto grupo de glicósidos de alto peso molecular, los cuales consisten en una fracción de azúcar ligada a una aglicona triterpénica o esteroidea, ampliamente distribuidos en el reino vegetal (Hostettmann y Marston, 1995). Sus propiedades surfactantes las distinguen de otros glicósidos, se disuelven en agua para formar soluciones coloidales que forman espuma al agitar. Las plantas que contienen saponinas son buscadas para su uso en detergentes domésticos. Se cree que forman los principales constituyentes de muchas drogas vegetales y medicinas populares, y también son considerados responsables de numerosas propiedades farmacológicas (Sparg y col., 2004).

Las saponinas pueden ser clasificadas en dos grupos, basados en la naturaleza del esqueleto de su aglicona. El primer grupo consiste en saponinas esteroidales, las cuales están presentes, casi de manera exclusiva, en las angiospermas monocotiledóneas. El segundo grupo consiste en saponinas triterpenoides, las

cuales son más comunes y se producen principalmente en las angiospermas dicotiledóneas. Algunos autores distinguen un tercer grupo llamado aminas esteroidales, que son clasificados como alcaloides esteroidales (Bruneton, 1995).

Las saponinas esteroidales se componen de una aglicona esteroidal, un esqueleto espirostanos (C_{27}), que comprende generalmente una estructura de seis anillos (Figura 24.A.) En algunos casos, el grupo hidroxilo está en la posición 26 y está comprometido en un enlace glicosídico, por lo que la estructura de aglicona permanece pentacíclica. Esto se conoce como un esqueleto de furostano (Figura 24.B.). Las saponinas triterpenoides (Figura 24.C.) constan de una aglicona triterpénica, que consta de un esqueleto C_{30} , y comprende una estructura pentacíclica (Haralampidis y Trojanowska, 2002). Se ha demostrado que algunos factores, tales como la edad fisiológica y factores ambientales y agronómicos, afectan el contenido de saponina de las plantas (Yoshiki y col., 1998).

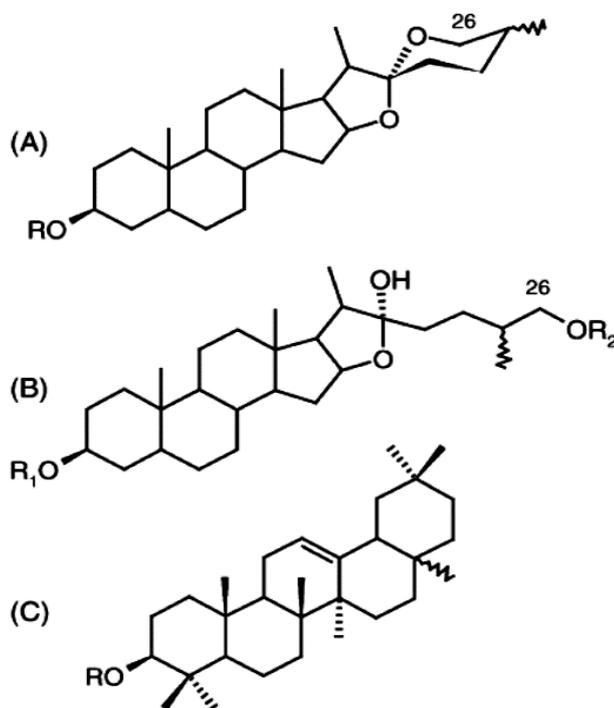


Figura 24. Esqueletos de aglicona: (A) espirostanos esteroidal, (B) furostano esteroidal, y (C) saponinas triterpénicas. R = fracción de azúcar (Sparg y col., 2004)

II.6.1 Usos y Aplicaciones de las Saponinas.

Las saponinas, debido a sus características, se han aplicado en diferentes campos. Estudios recientes en la industria farmacéutica se han enfocado en la capacidad de las saponinas para aumentar la respuesta inmune (Verza y col., 2012), por lo que éstas han sido ampliamente utilizadas como sustancias activas por sus propiedades antiinflamatorias, antihipertensivas y anticancerígenas (Ghoghari y Rajani, 2006; Monterrosas-Brisson y col., 2013).

Aparte de las aplicaciones farmacéuticas, las saponinas se han utilizado en alimentos como agente tensoactivo natural y sirven como conservadores para controlar el deterioro microbiano de los alimentos. Más recientemente, debido a la preferencia de los consumidores por sustancias naturales, se ha dado amplio uso a las saponinas de Quillaja en emulsiones de bebidas, como tensoactivo natural en la sustitución de tensoactivos sintéticos de Tweens (Piorkowski y McClements, 2013). Se ha evaluado, también, su capacidad de incrementar la eficiencia alimentaria en animales de engorda (William y col., 2007) y debido a sus propiedades de sustancia de superficie activa; ha encontrado aplicación en la remoción de metales pesados, como cadmio y níquel (Mulligan, 2005).

II.6.2 Técnicas de Extracción.

Los avances en la extracción de compuestos bioactivos del material foliar de la planta se han incrementado intensamente. En general, las técnicas de extracción de saponinas empleadas se pueden clasificar en dos categorías; la convencional y las tecnologías verdes. Las técnicas convencionales de extracción conocidas son la maceración, Soxhlet y la extracción de reflujo, y entre las tecnologías verdes destacan el ultrasonido-asistido, la extracción por microondas-asistido y la extracción acelerada con disolventes. La extracción convencional se basa en la solubilidad del soluto a partir de los materiales vegetales en disolvente, por lo que generalmente una gran cantidad de solvente es utilizada para extraer el soluto deseado, a pesar de que a veces es potenciada con temperatura elevada por calentamiento y agitación mecánica o agitación. Por otro lado, las técnicas de extracción verdes involucran el uso de productos químicos seguros, la eficiencia

energética, así como el uso de materias primas renovables y abordan la prevención de la contaminación (Cheek y col., 2014).

Previo a la cuantificación de saponinas totales de una fuente vegetal, es apropiado realizar pruebas preliminares sobre la presencia de esos compuestos, lo cual puede hacerse colocando el material vegetal en un tubo de ensayo, lleno con agua destilada y agitando vigorosamente durante 2 min (Ncube y col., 2011), la aparición de espuma estable y persistente en la superficie del líquido durante 15 min, indica la presencia de saponinas.

La cuantificación de las saponinas obtenidas de plantas se lleva a cabo generalmente por métodos espectrofotométricos y cromatográficos. La diferencia entre la expresión cuantitativa de los dos métodos, es que el espectrofotométrico da un valor total de saponinas, mientras que el cromatográfico puede informar sobre el número de saponinas presentes en un extracto y su concentración relativa (Cheek y col., 2014).

Se han realizado estudios para la extracción de saponinas por medio del empleo de solventes orgánicos polares como metanol, etanol y *n*-butanol, por maceración a 18, 72 y 15 días, seguida de un desengrase con hexano y cloroformo (Jin y col., 2007). Asimismo se ha estudiado la hidrólisis de los extractos para caracterizarlos como sapogeninas, con el fin de evitar la probable interferencia de otras sustancias (Ghoghari y Rajani, 2006). Lamidi y col. (1995) llevaron a cabo estudios para la identificación y cuantificación de saponinas por HPLC, a partir de extractos de material foliar. Lu y col. (2007) también realizaron estudios de identificación de saponinas por HPLC, obteniendo formas espectrales específicas de saponinas, diferentes a otros metabolitos (flavonoides), frecuentemente extractados bajo las mismas condiciones.

II.7 Métodos Analíticos empleados en la Técnica de Aglomeración Esférica.

II.7.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

La Mecánica Cuántica explica que la luz está compuesta de fotones, cada uno de los cuáles presenta una energía que puede ser asociada a la ecuación (45):

$$E_{foton} = h \nu = h c / \lambda \quad (Ec. 45)$$

Donde:

c = Velocidad de la luz

ν = Frecuencia de la luz

λ = Longitud de onda y

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

Cuando una sustancia química absorbe luz de longitud de onda λ , significa que las moléculas de esa sustancia absorben fotones bajo esa longitud de onda. Si una molécula absorbe un fotón se excita, pasando un electrón de un orbital del estado fundamental a un orbital excitado de energía superior. De esta manera la molécula almacena la energía del fotón, representado mediante el sistema de ecuaciones (46):



$$E(A^*) = E(A) + E_{foton}$$

Como la energía se conserva, la diferencia de energía entre el estado fundamental de la molécula (A) y su estado excitado (A^*), debe ser exactamente igual a la energía del fotón. Es decir, una molécula sólo puede absorber fotones cuya energía $h\nu$ sea igual a la energía de un estado molecular excitado. Cada molécula posee una serie de estados excitados discretos (o bandas) que dependen de su estructura electrónica y que la distinguen del resto de las moléculas. Como consecuencia, el espectro de absorción, es decir, la luz absorbida en función de la longitud de onda, constituye una verdadera señal de identidad de cada sustancia o molécula, la velocidad de absorción depende de la intensidad inicial de luz y de la concentración de moléculas. De esta manera, cuando un haz de luz de intensidad

I recorre una distancia (dI) a través de una muestra con una concentración de moléculas $[B]$, se produce una atenuación de intensidad (dI), dada por la ecuación (47):

$$dI = -k \times [B] \times I \times dL \quad (\text{Ec. 47})$$

La constante k es el coeficiente de absortividad molar, lo que resulta en la ley de Beer-Lambert para la absorción que relaciona la intensidad a la salida de la muestra (I_f), con la intensidad inicial (I_0), la concentración de moléculas y la distancia recorrida por la luz en la muestra, lo que se refleja en la ecuación (48):

$$I_f = I_0 * e^{-k(B).L} \quad (\text{Ec. 48})$$

El espectrofotómetro, en lugar de intensidad, mide la absorbancia (A), misma que se define mediante la ecuación (49). La utilización de la absorbancia, al realizar los espectros, tiene la ventaja de ser directamente proporcional a la concentración de moléculas en la muestra (Skoog, 2001).

$$A = \ln (I_0 / I_f) = k (B) L \quad (\text{Ec. 49})$$

La EAA, es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico, debido a esto, sus campos de aplicación son muy diversos, pues se emplean en el análisis de aguas, suelos, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimentaria y en la industria petroquímica, entre otras (Ralph, 1982). El método reside en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, existiendo diferentes procedimientos para llegar al estado fundamental del átomo, siendo las más utilizadas la de llama o flama, que nebuliza la muestra y luego disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire, acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Entre los principales componentes de un espectrofotómetro se encuentra la fuente de radiación, el monocromador, un sistema de atomización y un detector. La sensibilidad analítica y el grado de interferencia dependerán del método utilizado (Skoog, 2001). En el método de flama, generalmente se utiliza un sistema de premezcla, en donde la muestra se mezcla antes de ser introducidos en la flama. La dilución de la muestra se introduce con un nebulizador neumático, haciendo pasar

una corriente de oxidante por el extremo superior de un capilar. El combustible más utilizado es acetileno-aire, el cual produce una flama de temperatura entre 2400-2700 °K. El método de horno de grafito tiene como principales ventajas; que requiere menor cantidad de muestra y presenta mayor sensibilidad que el método de flama. Consta de un tubo de grafito, el cual es calentado eléctricamente, la muestra se inyecta a través de un orificio que tiene en la parte del centro, luego se hace pasar un haz de luz, procedente de la lámpara de cátodo hueco a través de las ventanas del tubo de grafito, las cuales se encuentran en los extremos. Se utiliza gas Argón para evitar la oxidación del grafito. Ambos métodos deben considerar una corrección de fondo para distinguir la señal del analito, respecto de la absorción, la emisión y la dispersión óptica de la matriz, cuando se pone en rojo incandescente.

II.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

El origen del microscopio electrónico se fundamenta en el descubrimiento del electrón como partícula cargada con masa en reposo; los haces de estas partículas se pueden desviar y concentrar mediante campos eléctricos y magnéticos. Los primeros en desarrollar el microscopio electrónico fueron Ruska y Knoll, en la década de 1930 (Alvarado, 2009). El microscopio electrónico de barrido explora las superficies de las muestras realizando un planeo sobre la misma y capturando la radiación reflejada, la cual se codifica en datos computacionales con la idea de reconstruir la imagen del espécimen, por lo que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Las principales utilidades del SEM (por sus siglas en inglés), son la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

II.8 Métodos Estadísticos.

La estadística es una herramienta que se aplica a la investigación científica para la planificación y ejecución de los experimentos y así obtener conclusiones válidas y

objetivas, además de explicar el funcionamiento de los procesos. Un experimento se define como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios en las variables de entrada del proceso, para observar e identificar razones de los cambios que pudieran presentarse en la variable de respuesta o de salida. El principal objetivo del experimento es determinar cuáles son las variables que tienen más influencia sobre la variable de respuesta. El diseño experimental es fundamental en el ámbito de la ingeniería para el mejoramiento de procesos, tanto en la evaluación de la viabilidad técnica como económica. Después de obtener los resultados de los experimentos se aplican técnicas de análisis de varianza mediante la aplicación de un diseño experimental, cuyo objetivo principal es probar la significancia entre dos medias muestrales (Murray y Larry, 2001).

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

III. JUSTIFICACIÓN

El agua es un recurso imprescindible para la vida en el planeta, es necesaria para animales y plantas, y para el funcionamiento y sustentabilidad de los ecosistemas. Los seres humanos dependemos en su totalidad de su disponibilidad, ya que juega un papel importante en todas las actividades humanas, sociales y económicas como la agricultura, la ganadería, la pesca, la industria y la minería. En la actualidad, debido a causas naturales, al crecimiento de la población, a las actividades antropogénicas y en consecuencia, a la gran demanda de agua potable que día con día se incrementa, se ha provocado la sobreexplotación de los mantos acuíferos en distintas regiones del país, enfrentándonos al problema de escasez y, derivado de ello, al problema de la contaminación con metales pesados, ocasionada por descargas de aguas residuales municipales, o por contacto directo con suelos contaminados, por aguas residuales provenientes de la industria y principalmente, lixiviados de minas sin tratamiento, que acentúan aún más el problema de escasez, todo ello se ve reflejado en agua de baja calidad para consumo humano, lo cual constituye un riesgo latente para la salud de los habitantes de las regiones aledañas a minas y por ende, para la economía de la mismas.

Los procesos convencionales para el tratamiento del agua contaminada con metales pesados, presentan desventajas relacionadas a los altos costos y a la alta generación de lodos producidos, lo que ocasiona problemas después del tratamiento. Un proceso que representa una alternativa viable para la remoción de metales pesados en aguas subterráneas es la Técnica de Aglomeración Esférica, basada en procesos fisicoquímicos, mediante la cual se han obtenido altas eficiencias en la remoción de algunos metales pesados, utilizando surfactantes de origen industrial y de origen natural.

Con la finalidad de ampliar la gama de metales pesados que es posible remover con esta técnica, es preciso investigar la remoción tanto de cobre como de plomo en soluciones acuosas, así como determinar los parámetros de operación óptimos que permitan disminuir su concentración al mínimo, con el objetivo de cumplir con la normatividad correspondiente para agua potable. Del mismo modo, es importante investigar los parámetros que permitan la máxima remoción de metales pesados presentes en aguas reales por medio de la aplicación de la TAE y de este modo

cumplir, también, con la normatividad correspondiente. Es necesario, además, determinar la presencia de surfactantes naturales conocidos como saponinas, que son obtenidos del desecho de plantas (la pulpa del material foliar del *Agave lechuguilla* y el material foliar de *Agave tequilana*) que se explotan en la región, con el propósito de aprovechar la pulpa del material foliar y aplicar los extractos obtenidos de la misma en la etapa de hidrofobización de la TAE, lo que reduciría notablemente el costo de aplicación de esa técnica.

Con el uso de extractos obtenidos a partir de las especies vegetales (*A. lechuguilla* y *A. tequilana*), como biosurfactantes, ricos en saponinas, deben reducirse las concentraciones de metales pesados presentes en agua, empleando la Técnica Aglomeración Esférica, hasta los límites permisibles establecidos por la normatividad vigente para calidad del agua.

IV. OBJETIVOS

IV.1 Objetivo General

Extraer biosurfactantes con un alto contenido de saponinas a partir de *A. lechuguilla* y *A. tequilana* y aplicarlos en la remoción de metales pesados presentes en aguas subterráneas de origen minero, mediante el uso de la Técnica de Aglomeración Esférica.

IV.2 Objetivos Específicos

IV.2.1 Generar extractos a partir de la pulpa del material foliar de las especies vegetales, *A. lechuguilla* y *A. tequilana* (biosurfactantes).

IV.2.2 Determinar la presencia de saponinas en los extractos vegetales de esas especies, para su aplicación como agente surfactante en la etapa de hidrofobización de la TAE para remover cobre presente en soluciones acuosas, remover plomo presente también en soluciones acuosas, así como para remover metales pesados presentes en aguas reales, a nivel experimental.

IV.2.3 Muestrear y caracterizar aguas de origen subterráneo en distintas comunidades del Centro Norte de México, para determinar la presencia de metales pesados en las diferentes regiones.

IV.2.4 Desarrollar los modelos de tratamiento de agua para la remoción de metales pesados, como son Cobre y Plomo, utilizando extractos de *A. lechuguilla* y *A. tequilana* a nivel experimental y determinar los principales parámetros fisicoquímicos que influyen en el proceso de remoción de metales pesados mediante la TAE.

IV.2.5 Aplicar los parámetros fisicoquímicos óptimos obtenidos en modelos acuosos hacia muestras de aguas reales, para remover metales pesados presentes en las mismas a nivel experimental.

IV.2.6 Determinar la eficiencia de remoción de metales pesados tanto en modelos acuosos como en aguas reales, mediante el uso de Ca(OH)_2 como agente precipitante, y comparar los parámetros fisicoquímicos finales (concentración final, conductividad final y pH), respecto a los obtenidos en la aplicación del agente precipitante 1M NaOH, utilizado normalmente y reportado en la bibliografía especializada.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

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

V.1 Obtención de los extractos y determinación de la presencia de saponinas

V.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta

V.1.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta de *A. lechuguilla*

V.1.1.2 Ubicación y selección de los sitios de colecta de *A. tequilana*

V.1.2 Colecta de material foliar

V.1.3 Preparación de material foliar

V.1.4 Preparación de extractos

V.1.5 Determinación de presencia de saponinas en los extractos por HPLC-DAD

V.2 Muestreo de aguas cercanas a comunidades mineras

V.2.1 Análisis de las muestras de agua

V.3 Determinación del tamaño de partícula de los hidróxidos de metal precipitados, por microscopia electrónica de barrido

V.4 Aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica (TAE) para la remoción de metales pesados

V.4.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE

V.4.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante

V.4.1.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

V.4.1.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

V.4.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante

V.4.1.2.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ como agente precipitante.

V.4.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE.

V.4.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

V.4.2.1.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

V.4.2.1.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ como agente precipitante.

V.4.2.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante.

V.4.2.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ como agente precipitante.

V.4.3 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE.

V.4.3.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

V.4.3.1.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

V.4.3.1.2 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de Calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ como agente precipitante.

V.4.3.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante

V.4.3.2.1. Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

V.4.3.2.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

V.1. Obtención de los extractos y determinación de la presencia de saponinas.

V.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta.

V.1.1.1 Ubicación y selección del sitio de colecta de *A. lechuguilla*.

Se ha reportado la presencia de *A. lechuguilla* a lo largo de la altiplanicie Mexicana (Nobel y Quero, 1986; Pando-Moreno y col., 2002; Romero-González y col., 2005). De estos sitios, se seleccionó el municipio de Cuencamé en el Estado de Durango, por el fácil acceso al mismo. Las coordenadas del sitio de colecta son: 24°49'48'' N, 103°44'7''W, y presenta una elevación de 1795 msnm (Figura 25).

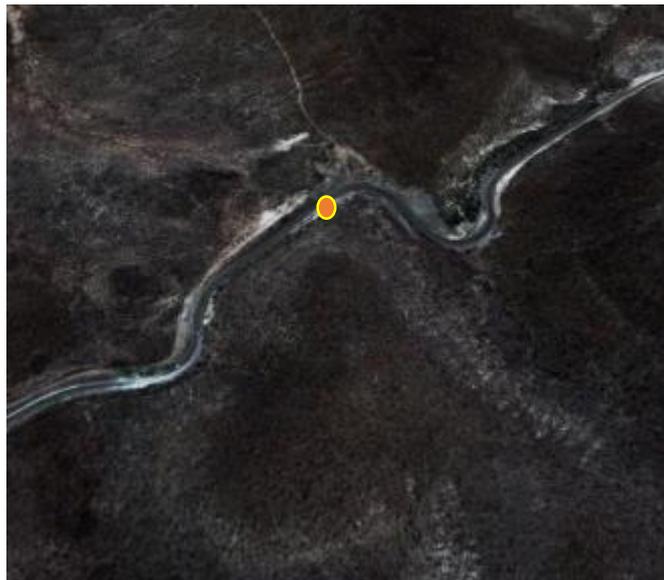


Figura 25. Sitio de muestreo en el Municipio de Cuencamé, Durango.

V.1.1.2. Ubicación y selección del sitio de colecta de *A. tequilana*.

Se ha reportado amplia presencia de *A. tequilana* en plantaciones a lo largo del Estado de Jalisco (Sánchez y Rebolledo, 2010). De estos sitios se seleccionó una plantación en el municipio de Arandas, con reconocida presencia de esta especie, por la abundancia de cultivos y por el fácil acceso a las plantaciones. Las coordenadas del sitio de colecta son: 20°42'39" N, 102°23' 54" W, y una elevación de 2024 msnm (Figura 26).



Figura 26. Sitio de muestreo en el Municipio de Arandas, Jalisco.

V.1.2. Colecta de material foliar.

El material foliar fue colectado de individuos adultos de plantas de lechuguilla (*A. lechuguilla*) en la localidad de Cuencamé, Durango, México (Figura 27), muestras de referencia se depositaron en Herbario CIIDIR para su registro e identificación, determinándose la especie encontrada como *Agave lechuguilla* Torr., lo cual concuerda con lo reportado (Nobel y Quero, 1986; Pando-Moreno y col., 2002) para la distribución de esta especie en el Norte de México.

De manera similar, para *A. tequilana* (Figura 28), se seleccionaron plantas en pie, de las cuales se tomó una muestra representativa para la producción de extractos de material foliar.



Figura 27. Poblaciones nativas y colecta en campo de *A. lechuguilla*.



Figura 28. Poblaciones cultivadas y colecta en campo de *A. tequilana*.

Para ambas colectas se tomaron datos de campo y se colocaron las muestras en bolsas negras para su traslado al laboratorio.

V.1.3. Preparación del material foliar.

Para ambas muestras, tanto de *A. lechuguilla* como de *A. tequilana*, a las hojas se les eliminaron 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 troceo, para facilitar el contacto con el solvente en el proceso de extracción (Fig. 29).



Figura 29. Secado del material foliar y preparación de los extractos.

V.1.4. Preparación de extractos.

Para la extracción de saponinas se tomó una cantidad determinada de tejido vegetal, a ésta se le adicionó una mezcla de solventes, en una relación de 15 g de lechuguilla/50 °C, ml de solvente, acorde con la metodología utilizada por Hernández y col (2005). La extracción se realizó por maceración en etanol al 70%, en oscuridad, a temperatura ambiente y en agitación (30 rpm), durante 72 h.

Posteriormente los extractos se concentraron hasta sequedad, a vacío en un rotavapor (Buchi, R-114, Alemania). Previo a la determinación de la presencia de saponinas por HPLC, se realizaron ensayos previos de formación de espuma a ambos extractos, tanto de *A. lechuguilla* como de *A. tequilana*, respectivamente, donde una porción del extracto concentrado se disolvió en agua caliente, durante 15 min, y posteriormente se agitó vigorosamente durante 3 min. Se observó la formación de espuma, con una altura equivalente a aproximadamente el doble del extracto disuelto, que permaneció por más de 15 min (Figura 30).

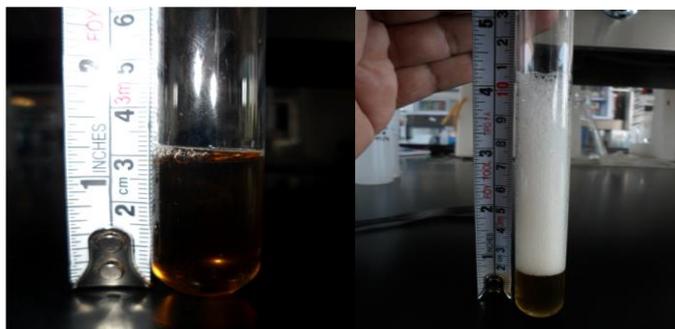


Figura 30. Pruebas preliminares de presencia de saponinas en extractos foliares de *A. lechuguilla* y *A. tequilana*.

V.1.5. Determinación de presencia de saponinas en los extractos por HPLC - DAD.

La identificación de saponinas, para los extractos obtenidos de *A. lechuguilla*, fue realizada por HPLC, empleando un equipo marca Perkin Elmer serie 200 (Figura 31), con detector de arreglo de diodos (DAD) y para los extractos de *A. tequilana* se empleó un equipo marca Agilent serie 1100, estos se compararon en sus tiempos de retención contra los picos observados en el cromatograma del estándar de glicósido de sapogenina de *Quillaja saponaria* empleado (Oleszek, 2002).

Los solventes utilizados para la extracción de saponinas fueron acetonitrilo (grado HPLC, J.T. Baker, Cat. 9012-03, CAS No. 75-05-8, USA) y agua tridestilada (J.T. Baker, Cat. 4221-03, CAS No. 7732-18-5, México). El estándar utilizado para detectar saponinas por HPLC/DAD fue un glicósido de sapogenina obtenido de plantas de *Quillaja saponaria*, (Hycel de México, S.A. de C.V., Cat. 6700, CAS No. 74499-23-3, México).

Se tomaron volúmenes de 20 μ L de extracto para determinar el perfil de saponinas, utilizando un método de gradiente de acetonitrilo-agua (0% B, 0.5 min; 9% B, 12 min; 13% B, 20 min; 32% B, 40 min; 33% B, 42 min; 43% B, 60 min; 0% B, 65 min), siendo el solvente B el acetonitrilo, empleando una columna C18 Brownlee Analytical (4.6 \times 250 mm, 5 μ m). Los cromatogramas se registraron a 260 y 340 nm, asimismo, para poder efectuar la comparación de los tiempos de retención de los picos en los cromatogramas, se establecieron los datos espectrales del estándar de glicósido de sapogenina en el equipo HPLC/DAD, bajo un intervalo de 220-400 nm, de acuerdo con la metodología empleada por González-Valdez (2011).



Figura 31. HPLC con detector de arreglo de diodos.

V.2 Muestreo de aguas cercanas a comunidades mineras.

La primera etapa de desarrollo de los experimentos consistió en el muestreo de pozos en una comunidad aledaña a una mina, con la finalidad de partir de una base de referencia y poder realizar un diseño de experimentos adecuado en la aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica, utilizando los extractos obtenidos del material foliar de *A. lechuguilla* y *A. tequilana*.

Para realizar el muestreo se seleccionaron aguas de pozo de la comunidad de San José de Avino en Pánuco de Coronado, Durango, donde estudios previos señalan una escasa calidad del agua en esa población, presentando en dos puntos del muestreo, altas concentraciones de contaminantes (Corral-Bermúdez, 2012). La toma de muestras se realizó de acuerdo a las especificaciones de la NOM-AA-51-1980. Se colectaron muestras de los pozos de extracción, se preservaron en medio ácido y se trasladaron a temperatura de refrigeración (4°C).

V.2.1 Análisis de las muestras de agua.

En campo se midió la magnitud de pH, la conductividad, la temperatura y cloro residual. A la postre, se analizaron por Absorción Atómica los metales pesados y elementos que influyen en el proceso de la técnica y/o que son también de importancia toxicológica. Estos metales fueron: hierro (3+), manganeso (2+), plomo (2+), zinc (2+), cobre (2+), cadmio (2+), cromo (3+), arsénico total, calcio (2+) y sodio (1+).

Las muestras se analizaron en el equipo de Espectrofotometría por Absorción Atómica (EAA) marca PERKIN-ELMER, modelo AAnalyst 700, por flama y horno de grafito (Figura 32), en el Laboratorio de la Central de Instrumentación del CIIDIR-IPN, Unidad Durango. Las condiciones de análisis de los metales pesados de interés se muestran en el Cuadro 5.



Figura 32. Espectrofotómetro de absorción atómica.

Cuadro 5. Especificaciones del análisis por EAA.

Elemento	Técnica	Longitud de onda (nm)	Límite de detección (mg/L)
Cobre	Horno de grafito	324.8	0.002
Plomo	Horno de grafito	283.3	0.002
Zinc	Horno de grafito	213.4	0.002
Cadmio	Horno de grafito	228.8	0.004
Cromo	Horno de grafito	357.9	0.002
Calcio	Flama	422.7	3.5
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

V.3 Determinación del tamaño de partícula de los hidróxidos de metal precipitados por microscopía electrónica de barrido.

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, las cuales se depositaron en porta muestras de acero inoxidable y se secaron a 90°C. (Figura 33).

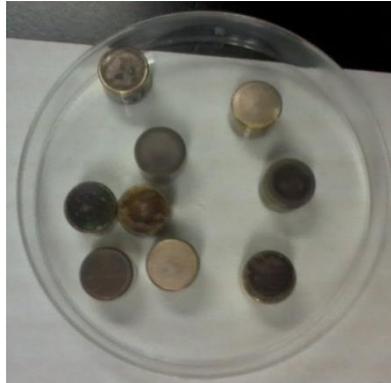


Figura 33. Depósito de los precipitados en el porta muestras.

Las muestras, fijas en el soporte metálico, fueron recubiertas con una película de oro de 15 nm de espesor, con el propósito de homogeneizar la superficie y hacerla 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, y se analizan en el microscopio electrónico de barrido bajo un haz de electrones de 20kV y de 1500 hasta 12000 x aumentos (Figura34).



Figura 34. Preparación de las muestras con baño de oro.

Las muestras ya preparadas se introducen en una columna de vacío herméticamente cerrada. Se hace incidir un haz de electrones hacia la superficie de la muestra a diferentes ángulos, emitiendo señales eléctricas que después son transformadas a imagen, obteniéndose así las micrografías.

V.4 Aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica (TAE) para la remoción de metales pesados.

Los experimentos de remoción de metales pesados (Modelos de Cu(II), Pb(II) y Aguas Reales), se llevaron a cabo, utilizando matraces de 500 mL, con paredes deformadas y propelas de acero inoxidable de 3.5 x 2.5 cm, en 250 mL de solución, a temperatura ambiente (22 °C) y manteniendo agitación constante (ω) a 600 rpm, durante 20 min (Proal y col., 1997). La Hidrofobización se llevó a cabo sin interrumpir la reacción, adicionando el agente tensoactivo, a partir de una solución acuosa (8.46 g/L) de surfactante, bajo la misma magnitud de agitación ($\omega = 600$ rpm), a temperatura ambiente (22°C) y durante 30 min (Proal y col., 1997).

La etapa de humectación (acondicionamiento de los sólidos hidrofóbicos) se llevó a cabo adicionando un volumen determinado de n-heptano (C₇H₁₆), 6.3 mL por gramo de metal contaminante (Me⁺) en solución acuosa, siempre bajo agitación constante (600 rpm), a temperatura ambiente y durante 20 min (Proal y col., 1997). La etapa de crecimiento de los núcleos cristalinos por aglomeración, se alcanzó adicionando 10 mL de solución 1M de CaCl₂ por gramo de metal presente en la solución acuosa, agitando sin interrupción a 600 rpm, a temperatura ambiente (22°C) y durante 90 min (Proal y col., 1997). Al final del proceso descrito, se filtra la solución utilizando papel filtro Whatman # 42, para remover los aglomerados formados y determinar, en la fase líquida, la concentración residual de metales por AAS, siguiendo las regulaciones de calidad del agua en México, NMX- AA-051-SCFI-2001 (Secretaría de Economía, 2001), por flama y horno de grafito.

Para verificar la bondad de ajuste en el análisis de varianza, en el caso de la remoción de cobre utilizando NaOH como agente precipitante y extracto de lechuguilla como surfactante, y realizando, para todos los demás casos, un análisis multivariado de varianza (MANOVA, por sus siglas en inglés); se obtuvieron el coeficiente de determinación de Pearson (R^2), así como el análisis de varianza para cada uno de los factores, utilizando la F de Fisher. Se verificaron los supuestos de Gauss-Markov (normalidad, independencia y homogeneidad de varianza), utilizando, posteriormente, la prueba de diferencia mínima significativa para evaluar la comparación de medias. El software utilizado fue el Statistica 7 para Windows,

StatSoft, EE.UU., 2004. Por último se obtuvo una superficie de respuesta con un modelo polinomial, a partir de los datos experimentales.

V.4.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE.

Los experimentos de remoción de cobre en agua fueron llevados a cabo empleando un estándar de cobre (Centro Nacional de Metrología, DMR-17h, Cenam-México). Se ocuparon, también, NaOH (J.T. Baker, B13C54, EUA), Hidróxido de Calcio (Fermont, 1305-62-0, MX) para la etapa de precipitación, n-Heptano (Sigma Chemical, México) para la etapa de Humectación, y CaCl₂ (J.T. Baker, X12591, EUA) para la etapa de hidrofobización.

Se prepararon soluciones modelo de Cu (II), utilizando el estándar referido de cobre en agua destilada, en el intervalo de concentraciones 2-15 ppm, en el caso de la precipitación con NaOH. Para el caso de la precipitación de cobre con Ca(OH)₂, se prepararon soluciones modelo de Cu (II), utilizando el estándar referido de cobre en agua destilada, en el intervalo de concentraciones 2-10 ppm.

El diseño factorial utilizado en todos los experimentos de remoción de cobre, es representado por el siguiente modelo matemático (Modelo 1):

$$y_{ijkl} = \mu + S_{ij} + M_j + SM_{ij} + e_{ijkl} \quad (\text{Ec. 50})$$

Donde:

y = Remoción

S = Efecto del Surfactante

M = Efecto de la concentración inicial del metal

SM = Efecto de la interacción, Metal/Surfactante

e = Error

V.4.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

En el proceso de remoción de Cu (II), utilizando *A. lechuguilla*, se agregaron volúmenes de extracto, equivalentes a distintas dosis:

- 0.1, 0.3, 0.5. 1 y 2 g de extracto de lechuguilla por gramo de cobre presente en agua, en el caso de la precipitación con NaOH.
- 0.3, 0.5. y 1 g de extracto de lechuguilla por gramo de cobre presente en agua, en el caso de la precipitación con Ca(OH)₂.

V.4.1.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

Para la etapa de precipitación, se ajustó la magnitud óptima de pH igual a 8.0, con solución 1M de NaOH (Armenante, 1997) y se continuó con la metodología y parámetros previamente descritos.

Para el proceso de remoción de cobre en modelos de agua, aplicando extractos de lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.) en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 5x4, con el factor 5, representando las diferentes dosis utilizadas del extracto de lechuguilla y el factor 4, para la concentración inicial de metal Cu (II) en el modelo de agua sintética, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial.

V.4.1.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

Para la etapa de precipitación, se ajustó la magnitud de pH igual a 8.0, con solución 1M de Ca(OH)₂, y se continuó con la metodología y parámetros previamente descritos.

Para el proceso de remoción de cobre en modelos de agua, aplicando extractos de lechuguilla en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con

tres niveles de dosis utilizadas del extracto de lechuguilla y tres niveles de concentración inicial de metal Cu (II) en el modelo de agua sintética, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial.

V.4.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante.

En el proceso de remoción de Cu (II), utilizando *A. tequilana*, se agregaron volúmenes de extracto, equivalentes a distintas dosis: 0.3, 0.5 y 1g de extracto de tequilana por gramo de cobre presente en agua, en el caso de la precipitación con solución 1M de NaOH.

V.4.1.2.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

Para la etapa de precipitación, se ajustó la magnitud de pH igual a 8.0, con solución 1M de Ca(OH)₂, y se continuó con la metodología y parámetros antes descrita.

Para el proceso de remoción de cobre en modelos de agua, aplicando extractos de tequilana (*Agave tequilana* sp.) en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con tres niveles de dosis utilizadas del extracto de tequilana y tres niveles de concentración inicial de metal Cu (II) en el modelo de agua sintética, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial.

V.4.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE.

Los experimentos de remoción de plomo en agua fueron llevados a cabo, empleando un estándar de plomo (Centro Nacional de Metrología, DMR-63e, Cenam-México). Se ocuparon, también, NaOH (J.T. Baker, B13C54, EUA), Hidróxido de Calcio (Fermont, 1305-62-0, MX) para la etapa de precipitación, n-Heptano (Sigma Chemical, México) para la etapa de Humectación y CaCl₂ (J.T. Baker, X12591, EUA) para la etapa de Hidrofobización.

Se prepararon soluciones modelo de Pb (II), utilizando el estándar referido de plomo en agua destilada, en el intervalo de concentraciones 1-10 ppm. Para la etapa de precipitación.

El diseño factorial utilizado en todos los experimentos de remoción de plomo, es representado por el siguiente modelo matemático (Modelo 2):

$$y_{ijkl} = \mu + S_{ij} + M_j + SM_{ij} + e_{ijkl} \quad (\text{Ec. 51})$$

Donde:

y = Remoción

S = Efecto del Surfactante

M = Efecto de la concentración inicial del metal

e = Error

V.4.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

En el proceso de remoción de Pb (II), utilizando *A. lechuguilla*, se agregaron volúmenes de extracto, equivalentes a distintas dosis:

- 0.1, 0.3, 0.5. 1 y 2 g de extracto de lechuguilla por gramo de plomo presente en agua, en el caso de la precipitación con solución 1M de NaOH.
- 0.3, 0.5. y 1 g de extracto de lechuguilla por gramo de plomo presente en agua, en el caso de la precipitación con Ca(OH)₂.

V.4.2.1.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

Se procedió a la precipitación de Pb (2+), utilizando una solución 1M de NaOH, se ajustó la magnitud de pH igual a 9.0 (Armenante, 1997), seleccionada para asegurar la presencia de hidróxido de plomo, y se continuó con la metodología antes descrita.

Para el proceso de remoción de plomo en modelos de agua, aplicando extractos de lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.) en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 5x3, con el factor 5, representando las diferentes dosis utilizadas del extracto de lechuguilla (*A. lechuguilla*) y el factor 3, la concentración inicial de metal Pb (II) en el modelo de agua sintética, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial. El diseño experimental se empleó para determinar la influencia de la dosis de extracto de lechuguilla y la concentración inicial de plomo en la eficiencia de remoción.

V.4.2.1.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

Se procedió a la precipitación de Pb (2+), utilizando una solución 1M de Ca(OH)₂, se ajustó la magnitud de pH igual a 9.0 (Armenante, 1997), seleccionada para asegurar la presencia de hidróxido de plomo, y se continuó con la metodología antes descrita.

Para el proceso de remoción de plomo en modelos de agua, aplicando extractos de lechuguilla en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con tres niveles diferentes de dosis utilizadas del extracto de lechuguilla (*A. lechuguilla*) y tres niveles de concentración inicial de metal Pb (II) en el modelo de agua sintética, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial. El diseño experimental se empleó para determinar la influencia de la dosis de extracto de lechuguilla y la concentración inicial de plomo en la eficiencia de remoción.

V.4.2.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante.

En el proceso de hidrofobización de Pb (II), utilizando *A. tequilana*, se agregaron volúmenes de extracto, equivalentes a distintas dosis: 0.1, 0.3, 0.5 y 1g de extracto de tequilana por gramo de cobre presente en agua.

V.4.2.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

Se procedió a la precipitación de Pb (2+), utilizando una solución 1M de Ca(OH)₂, se ajustó la magnitud de pH igual a 9.0 (Armenante, 1997), seleccionada para asegurar la presencia de hidróxido de plomo, y se continuó con la metodología antes descrita.

Para el proceso de remoción de plomo en modelos de agua, aplicando extractos de lechuguilla (*Agave tequilana*) en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con tres niveles diferentes de dosis utilizadas del extracto de lechuguilla (*A. tequilana*) y tres niveles de concentración inicial de metal Pb (II) en el modelo de agua sintética, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial. El diseño experimental se empleó para determinar la influencia de la dosis de extracto de tequilana y la concentración inicial de cobre en la eficiencia de remoción.

V.4.3 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE.

Para la realización de estos experimentos se tomaron 250ml de agua proveniente de un pozo de la comunidad de San José de Avino, en Pánuco de Coronado, Durango, mismos que presentaron alta concentración en metales pesados (Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Mn, entre otros).

El diseño factorial utilizado en todos los experimentos de remoción de cobre, es representado por el siguiente modelo matemático (Modelo 3):

$$y_{ijkl} = \mu + S_{ij} + P_j + PS_{ij} + e_{ijkl} \quad (\text{Ec. 52})$$

y = Remoción

S = Efecto del Surfactante

P = Efecto del pH

PS = Efecto de la interacción, Surfactante/pH

e = Error

V.4.3.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

En la etapa de hidrofobización se agregaron volúmenes equivalentes a distintas dosis: 0.1, 0.3, 0.5 y 1g de extracto de lechuguilla por gramo de metal pesado, presente en agua.

V.4.3.1.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

Se procedió a precipitar la muestra de agua real con solución 1M de NaOH (Armenante, 1997) con tres niveles de magnitud de pH; 9.0, 10.0 y 11.0 y se continuó con la metodología antes descrita.

Para el proceso de remoción de metales pesados en agua real, aplicando extractos de lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.) en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con tres niveles de magnitud de pH y tres niveles de dosis utilizadas del extracto de lechuguilla (*A. lechuguilla*) en el agua real, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial. El diseño experimental se empleó para determinar la influencia de la dosis de extracto de lechuguilla y la concentración inicial de metales pesados presentes, en la eficiencia de remoción.

V.4.3.1.2 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de Calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

Se procedió a precipitar la muestra de agua real con solución 1M de Ca(OH)₂ a tres niveles de magnitud de pH; 9.0, 10.0 y 11.0 (Armenante, 1997), y se continuó con la metodología antes descrita.

Para el proceso de remoción de plomo en agua real, aplicando extractos de lechuguilla en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con tres niveles de magnitud de pH y tres niveles de dosis utilizadas del extracto de lechuguilla en el modelo de agua real, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial. El diseño experimental se empleó para determinar la influencia de la dosis de extracto de lechuguilla y la concentración inicial de metales pesados presentes, en la eficiencia de remoción.

V.4.3.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante.

En la etapa de hidrofobización de los precipitados de hidróxidos metálicos, se agregaron volúmenes equivalentes a distintas dosis: 0.1, 0.3, 0.5 y 1g de extracto de tequilana por gramo de metal pesado, presente en agua.

V.4.3.2.1 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

Se procedió a precipitar la muestra de agua real con solución 1M de NaOH bajo tres niveles de magnitud de pH; 9.0, 10.0 y 11.0 (Armenante, 1997), y se continuó con la metodología antes descrita.

Para el proceso de remoción de plomo en modelos de agua, aplicando extractos de tequilana (*A. tequilana*) en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con tres niveles de magnitud de pH y tres niveles de dosis utilizadas del extracto de tequilana en el modelo de agua real, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial. El diseño experimental se empleó para determinar la influencia de la dosis de extracto de *A. tequilana* y la concentración inicial de metales pesados, en la eficiencia de remoción.

V.4.3.2.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

Se procedió a precipitar la muestra de agua real con solución 1M de Ca(OH)₂, bajo tres niveles de magnitud de pH; 9.0, 10.0 y 11.0 (Armenante, 1997), y se continuó con la metodología antes descrita.

Para el proceso de remoción de metales pesados en agua real, aplicando extractos de tequilana en la etapa de hidrofobización, se diseñó un arreglo factorial 3x3, con tres niveles de magnitud de pH y tres niveles de dosis utilizadas del extracto de *A. tequilana* en el agua real, realizando experimentos por triplicado para cada concentración inicial. El diseño experimental se empleó para determinar la influencia de la dosis de extracto de *A. tequilana* y la concentración inicial de metales pesados presentes, en la eficiencia de remoción.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1 Obtención de los extractos y determinación de la presencia de saponinas.

VI.1.1 Ubicación y selección de los sitios de colecta.

Se determinaron sitios de colecta de material foliar, donde se aseguró la presencia, tanto de *A. lechuguilla* como de *A. tequilana*, asimismo el área de estudios fue muy puntualizada, para lechuguilla fue de 24°49'48" N, 103°44'7" W, y una elevación de 1795 msnm, mientras que para tequilana fue 20°42'39" N, 102°23'54" W, y una elevación de 2024 msnm.

VI.1.2 Preparación de extractos.

El rendimiento obtenido con respecto al extracto etanólico de material foliar de *A. lechuguilla*, fue de 19%, mientras que para el extracto etanólico de *A. tequilana* fue de 16.63%, lo que se encuentra comprendido dentro del intervalo (de 12.3 a 29.7) reportado (González-Valdez, 2011) para algunos agaves. Esto muestra la factibilidad del proceso de maceración empleado en la obtención de extractos a partir de material foliar de *A. lechuguilla* y *A. tequilana*, esto permite la reducción de costos de operación, al evitar el uso de procesos más complejos (Soxhlet, exhaustiva, etc.), lo cual, a nivel de producción, podría ser de gran interés.

VI.1.3 Determinación de la presencia de saponinas en los extractos por HPLC-DAD.

Las pruebas preliminares de formación de espuma y la prueba de Liebermann-Burchard realizadas a los extractos, tanto de *A. lechuguilla* como de *A. tequilana*, se muestran en el Cuadro 6, en el cual se exponen los resultados positivos para cada una de las pruebas realizadas a ambos extractos. La prueba de la espuma comprobó la presencia de saponinas, pues ésta permanece más de 30 min, en tanto que la prueba de colorimetría de Liebermann y Burchard, presentó, al cabo de unos minutos, una coloración azul-verde, lo cual señala la presencia de saponinas en el material foliar, de acuerdo a algunos autores (da Silva y col, 2002; Mendes y col, 2004).

Cuadro 6. Resultados de la pruebas preliminares aplicadas a los extractos.

Extracto	Prueba	Evidencia	Resultado
<i>A. lechuguilla</i>	Espuma	Formación de espuma	Positivo
<i>A. lechuguilla</i>	Liebermann-Burchard	Solución azul-verde	Positivo
<i>A. tequilana</i>	Espuma	Formación de espuma	Positivo
<i>A. tequilana</i>	Liebermann-Burchard	Solución azul-verde	Positivo

Así mismo se llevó a cabo la determinación de la presencia de saponinas tanto en el material foliar de *A. lechuguilla* como en el de *A. tequilana* mediante un análisis por HPLC-DAD. En el caso de *A. lechuguilla*, se identificaron los picos de saponinas en los cromatogramas obtenidos para el extracto de lechuguilla por esta técnica cromatográfica, comparando los tiempos de retención de esos picos característicos contra los del estándar utilizado (Oleszek, 2002), glicósidos de sapogenina, que comercialmente está identificado (CAS No. 74499-23-3) como saponinas de *Quillaja saponaria*. Al comparar el perfil cromatográfico obtenido por HPLC/DAD para el estándar de referencia (Figura 35a) contra el perfil cromatográfico obtenido para el extracto de material foliar (Figura 35b) de lechuguilla (*A. lechuguilla*), se detectaron tres distintos compuestos de saponinas presentes en el extracto.

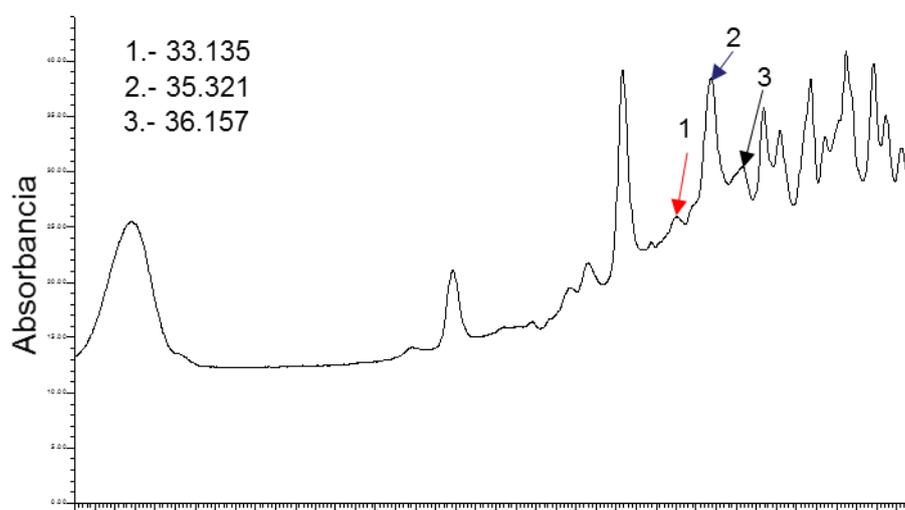


Figura 35a. Perfil cromatográfico del estándar de *Quillaja Saponaria*, registrado a 260 nm (Método de gradiente: Acetonitrilo - Agua)

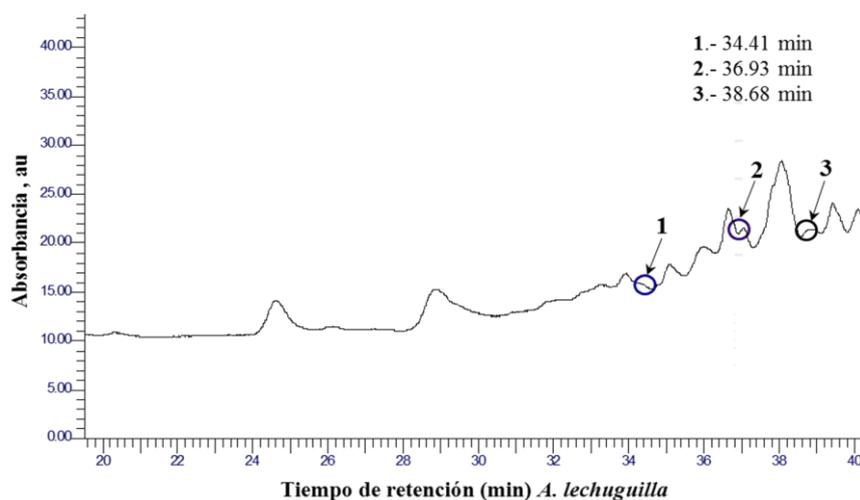


Figura 35b. Perfil cromatográfico de extractos de *Agave lechuguilla* Torr., registrado a 260 nm (Método de gradiente: Acetonitrilo - Agua)

En la Figura 36b se muestran los espectros UV de las tres saponinas detectadas en el extracto de lechuguilla (*A. lechuguilla*), teniendo como referencia el estándar de glicósido de sapogenina utilizado (Figura 36a), con intervalos de tiempos de retención que van de 25 a 40 min (34.4117; 36.9343; 38.6797 min), lo cual coincide, en lo que respecta a los tiempos de retención característicos de las saponinas, con otros reportes (González-Valdez, 2011) de estudios saponinas en condiciones similares.

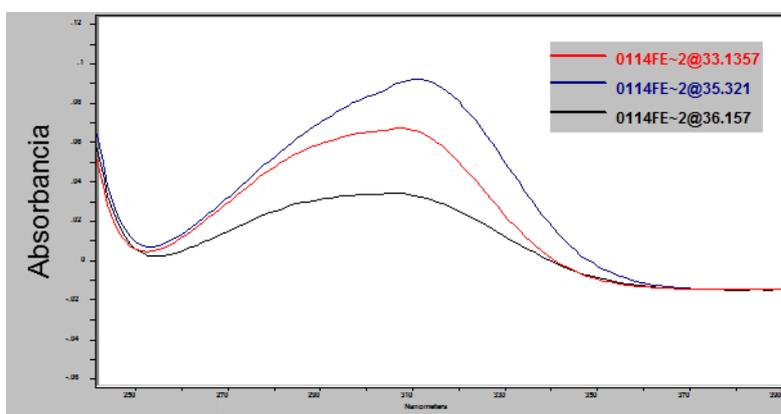


Figura 36a. Espectros UV de saponinas (RT: 33.135; 35.321; 36.157) presentes en el estándar de glicósido de sapogenina (*Quillaja Saponaria*).

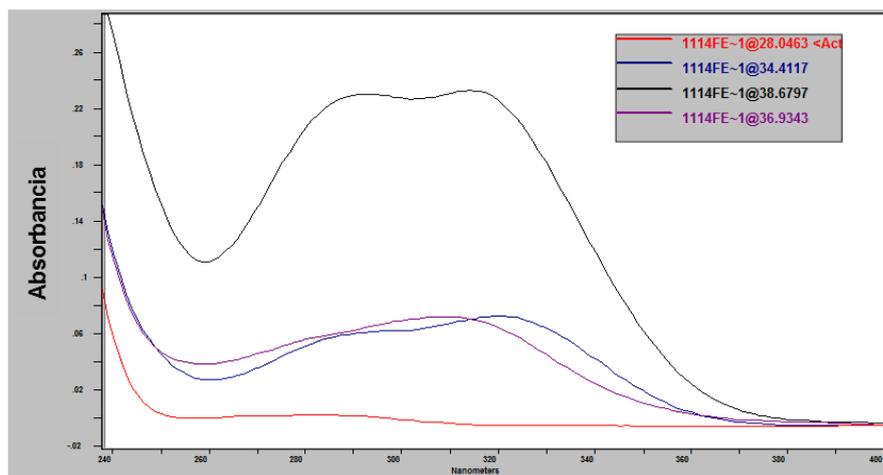


Figura 36. Espectros UV de saponinas (RT: 34.4117; 36.934; 38.679) presentes en el extracto de lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr.).

En el caso de *A. tequilana*, se identificaron los picos de saponinas en los cromatogramas obtenidos para el extracto por HPLC-DAD, comparando los tiempos de retención de esos picos característicos contra los del estándar utilizado. Al comparar el perfil cromatográfico obtenido por HPLC/DAD para el estándar de referencia (Figura 37a) contra el perfil cromatográfico obtenido para el extracto de material foliar (Fig. 37b) de *A. tequilana*, se detectaron dos distintos compuestos de saponinas presentes en el extracto. Se observó siempre reproducibilidad en los cromatogramas obtenidos para los extractos de *A. tequilana*, toda vez que el material foliar utilizado procede del mismo sitio de muestreo, así como también se explica por el hecho de haber mantenido siempre constante la temperatura durante el proceso de extracción, lo cual concuerda con Hernández y col. (2005). En la Fig. 39, se muestran los espectros UV de las dos saponinas detectadas en el extracto de *A. tequilana* (Figura 38a), teniendo como referencia el estándar utilizado de glicósido de sapogenina (Figura 38b), con intervalos de tiempos de retención que van de 22 a 39 min (34.338 y 38.299 min), lo que también coincide, en lo que respecta a los tiempos de retención característicos de las saponinas, con los otros trabajos realizados (González-Valdez, 2011) y también con aquellos obtenidos para lechuguilla en este trabajo, para separación de saponinas esteroidales en condiciones similares.

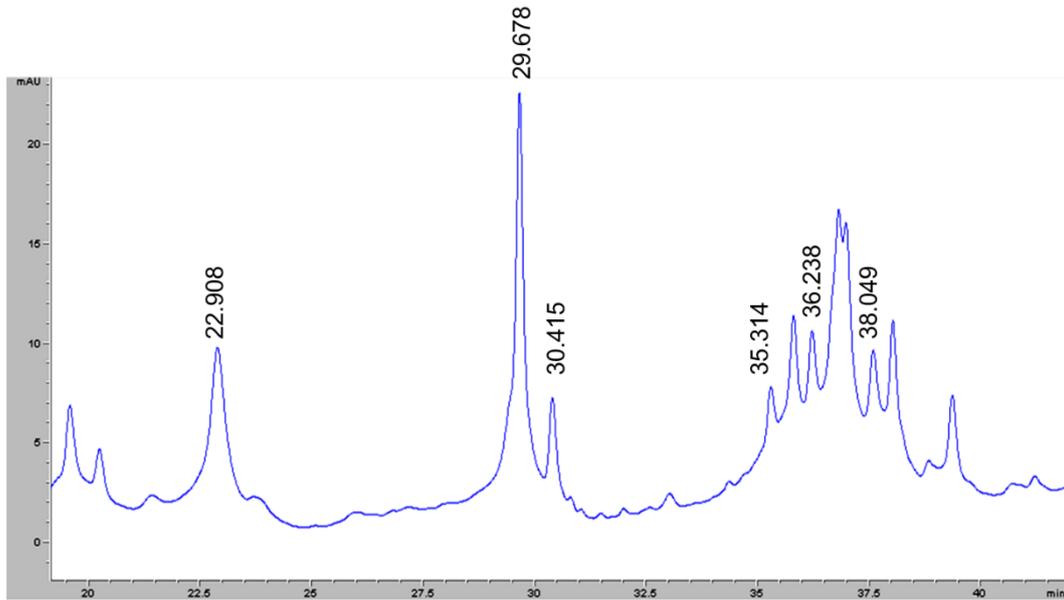


Figura 37a. Perfil cromatográfico de extractos de registrado a 260, presentes en el estándar de glicosido de sapogenina (*Quillaja Saponaria*).

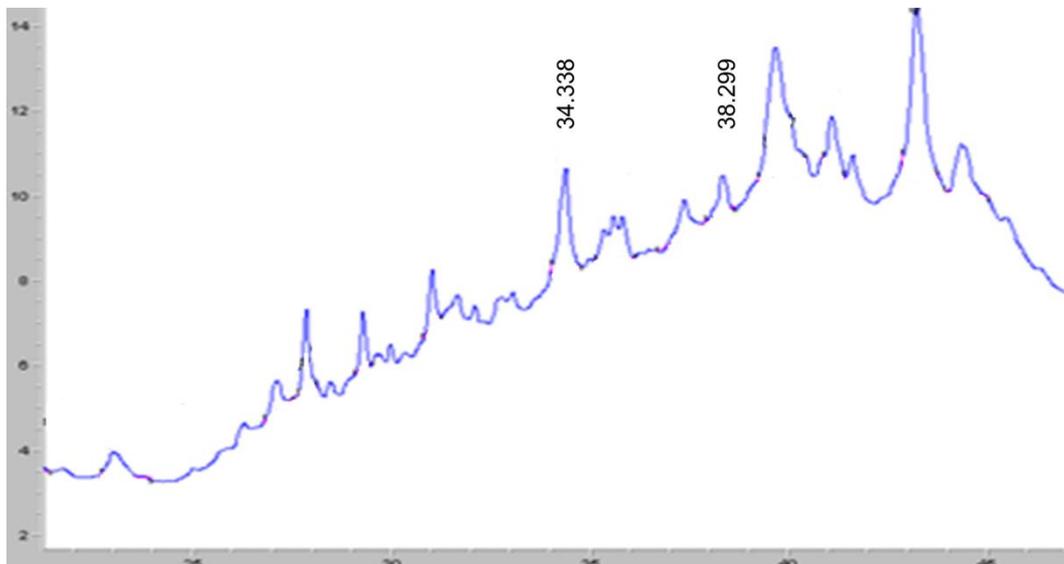


Figura 37b. Perfil cromatográfico de extractos de *Agave tequilana*, registrado a 260 nm (Método de gradiente: Acetonitrilo - Agua).

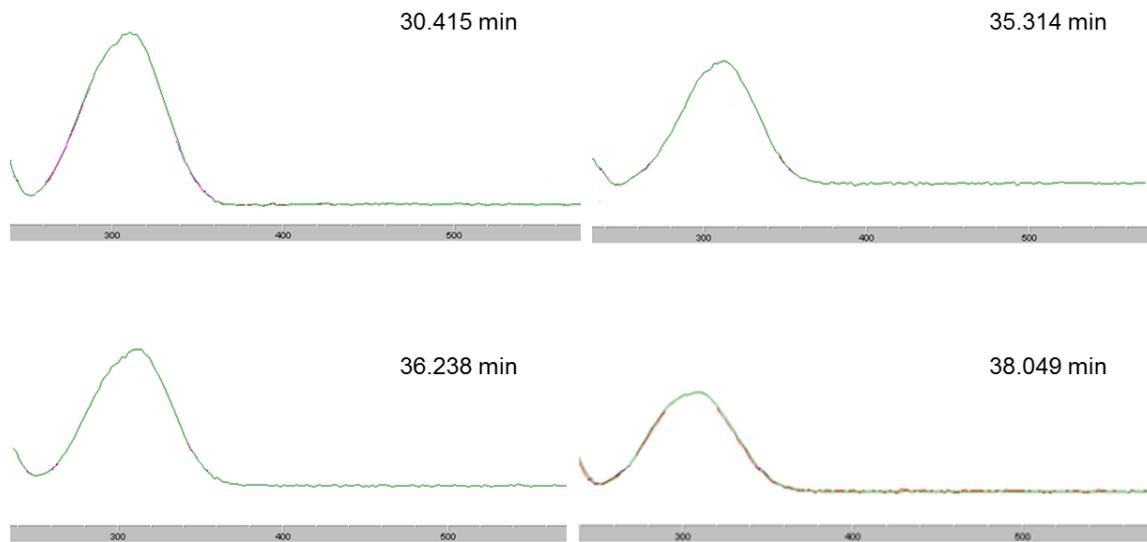


Figura 38a. Espectros UV de saponinas (RT: 30.415; 35.314; 36.238; 38.049) presentes en el estándar de glicosido de sapogenina (*Quillaja Saponaria*).

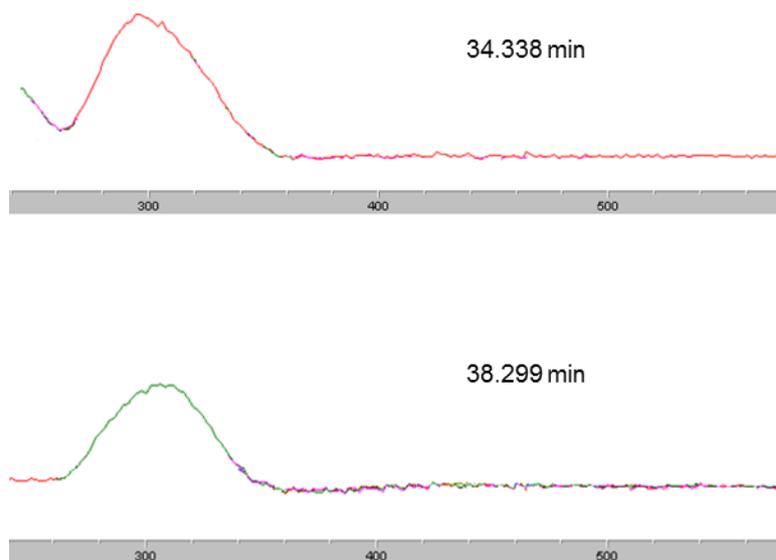


Figura 38b. Espectros UV de saponinas (RT: 34.338; 38.299) presentes en el extracto de *Agave tequilana* sp.

En ambos casos, el número de saponinas es menor al observado para *Agave durangensis* (González-Valdez 2011), sin embargo, estos resultados son consistentes con los reportados por ese autor, para la identificación de saponinas presentes en extractos de *Agave durangensis* por el mismo método de HPLC/DAD, obtenidas en un intervalo de longitud de onda entre 220 y 400 nm. Ese autor menciona, confirmando presencia de saponinas en los extractos obtenidos a partir de material foliar para *A. lechuguilla* y *A. tequilana*.

VI.2 Muestreo de aguas cercanas a comunidades mineras.

VI.2.1 Análisis de las muestras de agua.

En la primera etapa, se muestrearon sitios de la comunidad minera de San José de Avino, en Pánuco de Coronado, Durango. En la segunda, se redujo el número de muestreos a 3 y en la tercera, solo se muestreó el pozo que mostró la mayor contaminación del agua subterránea con metales pesados. En el Cuadro 7, se muestran los resultados obtenidos para el análisis de metales pesados en muestras de agua subterránea, por EAA.

Se observaron concentraciones de Cu, Pb, Cd y Mn, muy por encima de los límites permisibles (LPM) en agua destinada al uso y consumo humano, establecidos en la NOM-127-SSA1-1994. En el caso de Cu, para todos los muestreos, se observó una alta concentración en la muestra 1, por encima de la norma (2.0 ppm), así como también para Pb, Cd y Mn (0.001, 0.15 y 0.005, respectivamente).

Los sitios que presentan altas concentraciones de metales pesados, tóxicos para la salud, se encuentran distribuidos a lo largo de la localidad de San José de Avino, tanto en los alrededores, como en la misma población, y se tiene referencia de que la actividad minera se ha desarrollado desde hace más de 400 años, sin embargo, el problema de contaminación de los pozos es relativamente nuevo, sobre todo durante los últimos 15 años a la fecha, toda vez que esto coincide con el reinicio de las actividades de empresas mineras en el asentamiento. La caracterización y el conocimiento de los niveles de concentración de los elementos metálicos presentes en el agua es de vital importancia, 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 masa de contaminante por litro de solución (g/L), para efectuar los cálculos de todos los parámetros y magnitudes fisicoquímicas característicos.

Cuadro 7. Caracterización de las muestras de agua subterránea para As y metales pesados.

Muestra	pH	CE (mS/cm)	Pb	Cu	Fe	Cr	As	Ni	Zn	Mn	Cd
Concentración (mg/l)											
Primer Muestreo											
M1	6.30	N.A.	0.5155	13.85	1	0.0126	0.0105	0.176	3.906	2.294	N.A.
M2	6.90	N.A.	<0.003	<0.04	<0.01	0.009	0.0008	<0.005	0.438	<0.06	N.A.
M3	6.90	N.A.	0.0255	<0.047	0.47	0.011	0.0026	<0.005	0.392	0.069	N.A.
M4	6.85	N.A.	0.127	<0.047	0.2145	0.01179	0.0081	<0.005	0.323	0.069	N.A.
M5	6.8	N.A.	0.152	<0.047	<0.007	0.00502	0.0039	<0.005	0.130	1.245	N.A.
M6	6.80	N.A.	1.74	2.8	2.45	-----	0.004	0.008	1.571	3.200	N.A.
M7	6.70	N.A.	0.0505	<0.047	0.12	0.006975	0.00534	<0.005	0.548	0.212	N.A.
M8	6.80	N.A.	<0.003	<0.047	0.0215	0.00591	0.0112	<0.005	0.293	<0.06	N.A.
M9	7.00	N.A.	9.47	4.95	20	0.01935	0.0095	0.023	3.361	8.207	N.A.
Segundo Muestreo											
Jale de Mina	6.70	1.42	0.051	<2	0.738	0.2695	0.0315	0.0239	5.561	24.65	2.65
M1	5.60	3.53		210.9	0.454	0.121	0.005	0.6455	9.749	111.2	5.25
M6	6.80	1.28	0.0027	<2	1.171	0.0515	0.005	0.0119	0.56	6.055	0.06
M9	6.95	0.78	0.1248	<2	3.515	0.1065	0.0035	0.11245	0.656	6.1	0.065
Tercer Muestreo											
M1	5.3	3.78	0.69	230.5	0	4.18	.005	.256	115.9	123.3	7.8
NOM-127-SSA1-1994-MOD	6.5-8.5	≤ 0,06 < 0,1	0.01	2	0.3	0.05	0.025	.050	5.00	0.15	0.005

VI.3 Determinación del tamaño de partícula de los hidróxidos de metal.

La Figura 39, muestra una micrografía obtenida para precipitados de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ por microscopía electrónica de barrido (SEM), durante la etapa de precipitación de Cu

(II) en solución acuosa, mediante la adición de solución 1M de NaOH, hasta alcanzar una magnitud de $\text{pH}=8.0$, a temperatura ($T^{\circ}=22^{\circ}\text{C}$) y velocidad angular (600 rpm) constantes. El tamaño de partícula de los precipitados obtenidos muestra una distribución coloidal ($1-10\mu\text{m}$).

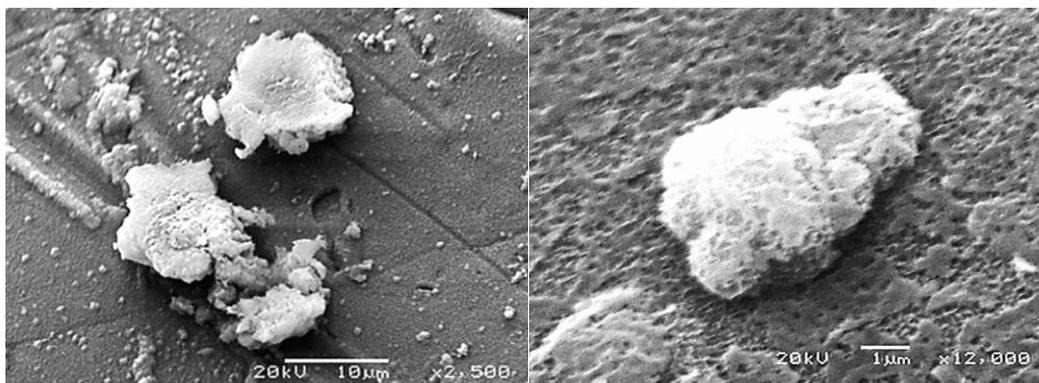


Figura 39. Micrografías de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ por Microscopía Electrónica de Barrido, obtenidas a $T^{\circ} 22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8.0$ y agitación constante $\omega=600$ rpm.

Asimismo, la Figura 40, muestra la micrografía que se obtuvo para los precipitados de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ por microscopía electrónica de barrido (SEM), para la etapa de precipitación de Pb (II) en solución acuosa, mediante la adición de solución 1M de NaOH, hasta alcanzar una magnitud de $\text{pH}=9.0$, a temperatura ($T^{\circ}=22^{\circ}\text{C}$) y velocidad angular (600 rpm) constantes. El tamaño de partícula de los precipitados obtenidos muestra una distribución coloidal ($1-10\mu\text{m}$).

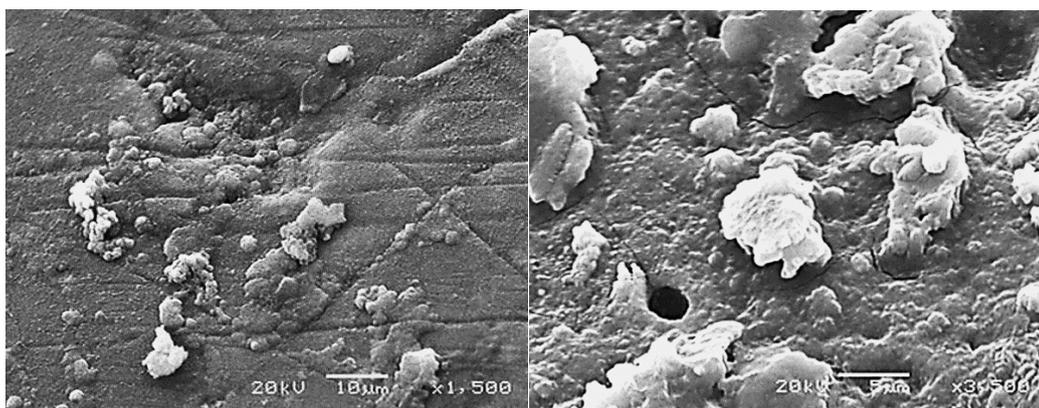


Figura 40. Micrografías de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ por Microscopía Electrónica de Barrido, obtenida a $T^{\circ} 22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9.0$ y agitación constante $\omega=600$ rpm.

Para ambos procesos de precipitación, tanto de cobre como de plomo, en las micrografías obtenidas, el tamaño de partícula de los precipitados obtenidos muestra una distribución coloidal (1-10 μm), característico de los metales pesados asociados a agentes de precipitación y termodinámicamente muy inestables, lo que explica su naturaleza hidrofílica y la tendencia hacia una rápida redisolución. Es por ello que esta etapa se llevó a cabo bajo una lenta dosificación del agente de precipitación (NaOH), propiciando la sobresaturación de la solución y, de esa manera, evitar la redisolución del hidróxido de metal formado hacia la solución, lo que generaría la formación de hidroxicomplejos, por lo cual es necesario mantener una agitación constante e ininterrumpida ($\omega = 600 \text{ rpm}$), durante la etapa de precipitación (Alcázar-Medina y col., 2014).

En el caso de los hidróxidos de cobre, la magnitud óptima de $\text{pH}=8.0$, alcanzada en la etapa de precipitación, lo que se explica por el intervalo de los límites mínimo y máximo ($\text{pH}_{\text{mín}}=6.70$ y $\text{pH}_{\text{máx}}=7.58$) de total precipitación de Cu (II) en modelos de agua (Proal y col., 1997), alcanzando de esa manera, la presencia completa del metal en el coloide formado. Nuestros resultados de formación coloidal y el correspondiente tamaño de partícula de los precipitados obtenidos, coinciden con los reportes de otros autores (Apfel, 1992; Laurent, 1993).

Para el caso de los hidróxidos de plomo, la magnitud de $\text{pH}=9.0$, alcanzada en la etapa de precipitación, fue seleccionada para asegurar la presencia del metal en el coloide formado, que se explica por el intervalo de los límites mínimo y máximo ($\text{pH}_{\text{mín}}=8.70$ y $\text{pH}_{\text{máx}}=11.0$) de precipitación de Pb (II) en modelos de agua (Armenante, 1997).

VI.4 Aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica (TAE) para la remoción de metales pesados.

A continuación se muestran los resultados de la aplicación de la Técnica de Aglomeración Esférica (TAE) utilizando surfactantes de origen natural (biosurfactantes) en diferentes dosis y aplicados a distintas concentraciones iniciales, dependiendo del diseño factorial (de bloques al azar), lo cual permite observar diferencias significativas entre los diferentes tratamientos que se verán a

continuación, en donde se muestran altas eficiencias para la remoción de metales pesados, tanto en modelos acuosos, como con muestras de aguas reales, lo cual concuerda con varios autores (Kawashima, 1986; Proal y col., 1997; González-Valdez, 2011).

VI.4.1 Remoción de cobre en modelos acuosos.

Los porcentajes de remoción de cobre superaron el 95% de remoción para los distintos agentes de precipitación, y para todos los experimentos en modelos acuosos en todas las dosis, así como en todas las concentraciones iniciales, lo que indica la efectividad de la técnica en la remoción de modelos acuosos. A continuación; en los siguientes apartados, se describen los resultados para cada serie experimental.

VI.4.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

El extracto de A. lechuguilla mostró excelentes rendimientos en la remoción de cobre en modelos acuosos, tanto al utilizar hidróxido de sodio, como hidróxido de calcio como agentes de precipitación, alcanzando niveles de remoción que permiten cumplir con la normatividad para agua potable.

VI.4.1.1.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

El Cuadro 8, muestra la concentración residual de Cu (II) y los niveles de remoción (%) de este metal al final de las cuatro etapas de la técnica de aglomeración esférica, bajo temperatura ($T^{\circ}=22^{\circ}\text{C}$) y agitación ($\omega = 600\text{ rpm}$) constantes, a lo largo de todas las etapas, obtenida bajo el diseño experimental 5x4. Los resultados demuestran el cambio de afinidad hidrofílica de los sistemas coloidales hacia una naturaleza hidrofóbica por acción de los extractos de lechuguilla (*A. lechuguilla*), para todas las dosis de biosurfactante empleadas (0.1, 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 g de

biosurfactante/g de metal) y para todos los casos de concentración experimental inicial de Cu (II) presente en modelos de agua (2, 5, 10 y 15 ppm), toda vez que la concentración residual de este elemento (Conc. Cu (II) Residual < 0.5 ppm) satisface los límites permisibles de las normas de referencia (SEMARNAT, 1996; DOF, 2000).

El Cuadro 8, muestra asimismo las magnitudes finales de pH, aceptables todas ellas con respecto a la normatividad que nos ocupa, resultados que señalan la conveniencia de utilizar extractos de lechuguilla en la segunda etapa de AE, puesto que explica, indirectamente, la adecuada hidrofobización de los sólidos presentes en solución acuosa y, en consecuencia, el crecimiento de la estabilidad termodinámica del sistema coloidal, una vez alcanzado el cambio de afinidad filica a fóbica de los precipitados, evitando su redisolución hacia la solución. Los resultados obtenidos comprueban, también, la adecuada humectación que ejerció el líquido colector (n-heptano) sobre los sistemas hidrofóbicos micro-heterogéneos formados en la etapa de hidrofobización por AE, aplicado en un amplio intervalo de dosis de extracto de lechuguilla (0.1, 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 g de biosurfactante/g de metal) y para cualquier concentración inicial (2, 5, 10 y 15 ppm) de Cu (II) en solución acuosa, toda vez que nos encontramos ante una interacción sólido-líquido de total naturaleza hidrofóbica, que explica la ausencia de materia sólida que pudiera haberse depositado sobre las propelas de acero inoxidable utilizadas y/o sobre las paredes del matraz contenedor de la reacción, por un exceso en la adición del agente acondicionador (n-heptano) o bien, por una velocidad angular demasiado alta ($\omega > 600$ rpm).

Cuadro 8. Remoción de Cu (II) por aglomeración esférica bajo el Modelo 1, utilizando *A. lechuguilla* como biosurfactante ($p < 0.05$).

Dosis de extracto ^{††}	Concentración inicial de cobre (ppm)	Concentración residual de cobre (ppm) [†]	Remoción de cobre (%)	Concentración residual de sodio (ppm)	Magnitud final de pH
2	15	0.499	96.67 ^c	169.75 ^d	6.70
1	15	0.151	99.00 ^g	148.00 ^d	6.71
0.5	15	0.192	98.72 ^f	146.50 ^d	6.76
0.3	15	0.131	99.13 ^h	145.80 ^d	7.97
0.1	15	0.096	99.36 ⁱ	145.84 ^d	7.88
2	10	0.143	98.57 ^e	109.50 ^c	6.57
1	10	0.025	99.75 ^j	100.15 ^c	6.97
0.5	10	0.095	99.05 ^g	102.00 ^c	6.86
0.3	10	0.122	98.79 ^f	101.75 ^c	7.50
0.1	10	0.222	97.78 ^d	101.46 ^c	6.97
2	5	0.006	99.88 ^j	91.70 ^b	6.81
1	5	0.004	99.93 ^j	92.65 ^b	6.73
0.5	5	0.002	99.97 ^j	91.00 ^b	6.85
0.3	5	0.107	97.87 ^d	91.20 ^b	7.07
0.1	5	0.063	98.75 ^f	90.87 ^b	6.83
2	2	0.005	99.75 ^j	76.10 ^a	6.95
1	2	0.007	99.68 ^j	74.50 ^a	6.68
0.5	2	0.009	99.58 ^j	60.50 ^a	6.75
0.3	2	0.087	95.68 ^a	58.98 ^a	6.63
0.1	2	0.077	96.18 ^b	58.12 ^a	6.86

[†]Se obtuvo a pH inicial=8.0, T°=22°C, ω =600 rpm y tiempo de reacción =160 min

^{††}Unidades en g g⁻¹ (masa de extracto por gramo de cobre en agua)

Superíndices distintos expresan diferencias significativas, donde: a < b < c...

Nota: El Análisis de varianza (ANOVA) para la concentración de sodio residual indica que todos los niveles, con respecto a la concentración inicial de Cu (II), son diferentes.

Las magnitudes óptimas establecidas en este trabajo para la remoción de Cu (II) en modelos de agua, utilizando extractos de lechuguilla, concretamente, pH inicial=8.0, velocidad angular en todas las etapas de la TAE ($\omega = 600$ rpm), así como los tiempos de reacción para cada etapa de AE ya indicados, la dosificación (6.3 mL por gramo de metal contaminante) del agente de humectación (n-heptano) y la dosificación del agente en la etapa de crecimiento de los núcleos cristalinos por aglomeración (10 mL de solución 1M de CaCl₂ por gramo de cobre presente en la solución acuosa), son similares a los reportados por Proal y col. (1997), para la

remoción de cobre en agua por AE, utilizando oleato de sodio como agente tensoactivo en la etapa de hidrofobización, donde se observa una desventaja, en el caso del tensoactivo industrial, por su alto costo comercial, así como por la excesiva concentración residual de sodio en agua ($\text{Na}^{1+} = 1100 \text{ ppm}$), producto del alto contenido de ese metal en el oleato de sodio. En el Cuadro 8, se muestran las concentraciones de sodio residual para los experimentos realizados en el presente trabajo, con un máximo residual de $\text{Na}^{1+} = 169.75 \text{ ppm}$ y un mínimo residual de $\text{Na}^{1+} = 58.12 \text{ ppm}$, que satisfacen, en todos los casos, los límites permisibles establecidos en las normas de referencia, señalando la ventaja de utilizar surfactantes de origen natural, como lo es el caso de extractos de lechuguilla, como un biosurfactante de alta eficiencia en el proceso de remoción de Cu (II) en agua por AE.

El análisis de los residuales del modelo lineal factorial 5x4 mostró que se cumplen los supuestos de normalidad, independencia y homogeneidad de varianza, el coeficiente de determinación (R^2) fue de 0.982, lo que permite considerar un diseño experimental confiable ($p < 0.05$), y demuestra la eficiencia de la técnica de aglomeración esférica, toda vez que los resultados experimentales obtenidos satisfacen plenamente la normatividad establecida para la calidad del agua, tanto para descargas a cuerpos de agua NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996), como para límites permisibles de cobre en agua potable NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 2000).

En el efecto de la interacción concentración inicial-dosis de extracto, los mayores niveles de remoción se encontraron en la concentración inicial de 5 ppm, con dosis de 0.5, 1 y 2 (g-extracto/g de metal). Se observó una diferencia significativa con la concentración inicial de 5 ppm y dosis de 0.1 y 0.3 (g-extracto/g de metal), que presentan menor remoción. Asimismo, existen diferencias significativas entre la concentración inicial 2 ppm, con las dosis 0.5, 1 y 2 (g-extracto/g de metal), respecto a las observadas con esa misma concentración (2 ppm) y con las dosis 0.1 y 0.3 (g-extracto/g de metal), mostrando mayor remoción con la dosis 5 (g-extracto/g de metal), que fue el resultado experimental más alto obtenido en este estudio (99.97%), para la remoción de Cu (II) en agua.

A concentración inicial de 15 ppm, se observaron diferencias significativas entre las dosis 0.1 y 0.3 ($\text{g}_{\text{extracto}} / \text{g}_{\text{metal}}$), respecto de las dosis 0.5, 1 y 2 ($\text{g}_{\text{extracto}} / \text{g}_{\text{metal}}$),

mostrando mayor remoción la dosis 0.1 (g-extracto/g de metal). Los resultados obtenidos para una concentración inicial de 10 ppm, no muestran una tendencia clara respecto a la dosis de extracto aplicada.

El Cuadro 9, muestra el análisis de varianza para la remoción de Cu (II) en agua por aglomeración esférica, en la cual se nota la existencia de diferencias significativas en la concentración inicial del metal, en la dosis de extracto y en la interacción concentración inicial de metal- dosis de extracto ($p < 0.05$), confirmando que esos tres factores se constituyen en los parámetros determinantes de la eficiencia de remoción de Cu (II) en modelos de agua por aglomeración esférica, a partir de lechuguilla (*A. lechuguilla*) como agente biosurfactante.

Cuadro 9. Análisis de varianza para la remoción de Cu (II) en agua por aglomeración esférica.

Fuente de variación	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad (GL)	Cuadrados medios (CM)	F calculado	P valor
Intercepto	389693.3	1	389693.3	7050684	0.000000
Concentración inicial Cu (II)	6.4	3	2.1	39	0.000000
Dosis extracto	18.8	4	4.7	85	0.000000
Conc. Inicial *Dosis extracto	35.7	12	3.0	54	0.000000
Error	1.1	20	0.1		

El Cuadro 10, muestra la comparación de medias por la prueba de diferencias mínimas significativas (LSD, por sus siglas en inglés) de Fisher, para determinar los efectos de la dosis de extracto y de la concentración inicial del metal Cu (II), señalando diferencias significativas entre las concentraciones iniciales 2, 5 y 15 ppm, no habiendo, sin embargo, diferencias entre las concentraciones iniciales 10 y 15 ppm. La mayor remoción se observa a 5 ppm, lo cual concuerda con lo mostrado en el Cuadro 8. Respecto a la dosis de extracto, se observaron diferencias significativas entre 2, 1, 0.5 y 0.1 (g_{extracto} /g de metal), y no se encontró diferencia en las dosis 0.1 y 0.3 (g_{extracto}/g de metal), obteniendo el mejor resultado de remoción con la dosis 1.0 (g_{extracto}/g de metal).

Cuadro 10. Comparación de medias para la remoción de Cu (II) en agua por aglomeración esférica.

Dosis de extracto ^{††}	Promedio	Conc. Inicial [†] Cu(II)	Promedio
2	98.718 ^b	15	98.576 ^b
1	99.588 ^d	10	98.787 ^b
0.5	99.329 ^c	5	99,280 ^c
0.3	97.865 ^a	2	98.170 ^a
0.1	98.016 ^a		

[†]Unidades expresadas en ppm

^{††}Unidades en g g⁻¹ (masa de extracto por gramo de cobre en agua)

Superíndices distintos expresan diferencias significativas, donde: a < b < c...

La Figura 41, muestra el gráfico de superficie de respuesta, diseñado mediante un modelo con ajuste cuadrático. La ecuación (53), explica dicho comportamiento, que muestra las eficiencias de remoción de cobre en agua, en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de cobre presente (M). Como es fácil observar, existe una amplia superficie que identifica el máximo de eficiencia correlativa entre las distintas concentraciones iniciales de Cu (II) en la solución acuosa y las diferentes dosis de extracto de lechuguilla, lo que permite, de manera muy amplia, predecir el resultado de eficiencias de remoción de Cu (II) en agua, bajo un gran intervalo de concentraciones de este metal en la muestra de agua a tratar.

$$\begin{aligned} \%Remoción = & 95.7397 + 0.2937M + 5.1349S - 0.0072M^2 \\ & - 0.1558MS - 1.4888S^2 \end{aligned} \quad (Ec. 53)$$

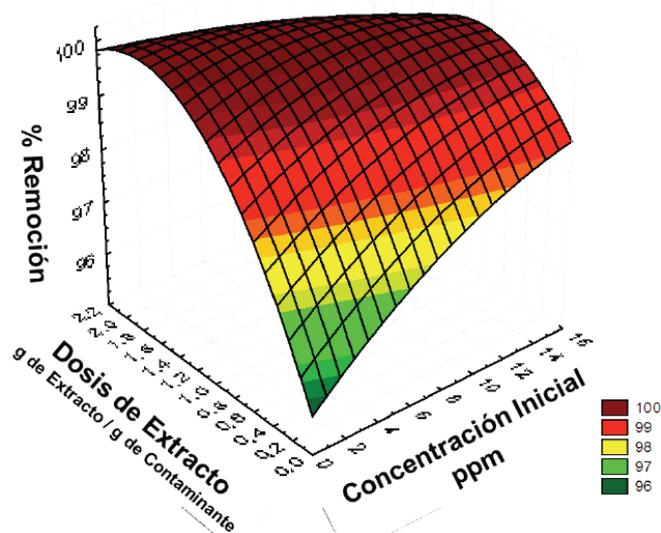


Figura 41. Superficie de respuesta para la remoción de Cu (II) en modelos de agua.

La Figura 42, se generó con los datos del modelo de estimación de parámetros del análisis estadístico, y es muy significativo observar en ella, que el aumento gradual de concentración inicial de cobre Cu (II) en agua requiere de menores dosis de extracto, lo cual es consistente con los resultados obtenidos para este estudio por el método de Fisher (LSD).

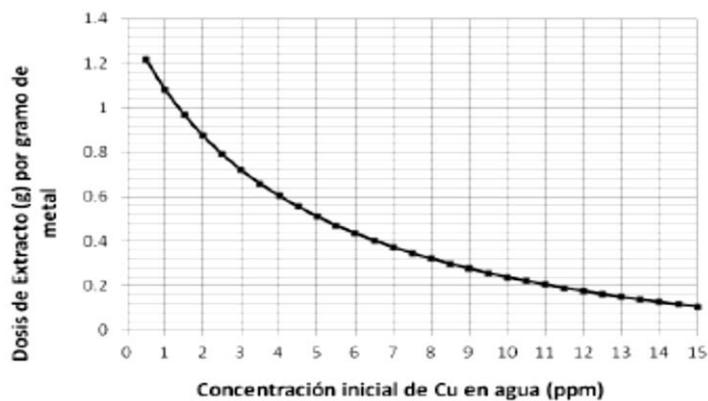


Figura 42. Relación de concentración inicial de Cu (II) en agua contra dosis de extracto, obtenida a pH inicial = 8.0, T°=22°C y agitación constante de 600 rpm.

Asimismo puede comprobarse, de manera muy precisa, observando la Figura 42, que la dosis óptima de extracto de lechuguilla requerida experimentalmente, para una concentración de 2 ppm de Cu (II) en agua, coincide con el supuesto del diseño experimental, misma que no sobrepasa la relación de 2 g de extracto por

gramo de cobre. Suponer concentraciones de modelos acuosos de Cu (II) < 2 ppm, no tiene sentido experimental, toda vez que un caso así establece la presencia del metal en los límites permisibles para agua potable. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran una mayor eficiencia en las dosis empleadas de lechuguilla para remover Cu (II) en agua (g-extracto/g de metal) por aglomeración esférica, que las reportadas por otros autores (Apfel, 1992), para remover metales pesados individuales y/o en mezclas de 2-3 elementos de metal pesado, presentes en modelos de agua, mediante la técnica de aglomeración esférica, empleando de 3 a 8 gramos de oleato de sodio (C₁₈H₃₃O₂Na) por cada gramo de metal pesado contenido en la solución. La concentración residual de calcio en todos los experimentos realizados (Ca < 100 ppm) cumple con los límites permisibles establecidos por la normatividad (SEMARNAT, 1996; DOF, 2000) y confirma una dosis adecuada del agente de aglomeración (CaCl₂), utilizado para generar un correcto balance de cargas en el sistema, lo que condujo al crecimiento de los aglomerados en la solución acuosa, obteniendo cuerpos esféricos entre 1-2 mm de diámetro.

VI.4.1.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

El cobre en modelos acuosos fue removido por medio de la TAE, mediante la hidrofobización de las partículas de hidróxido de cobre, precipitadas con Ca(OH)₂ a un pH=8.0, mediante la aplicación de un extracto de *A. lechuguilla*. Los resultados obtenidos en esta etapa fueron comparados principalmente con los estándares establecidos en la normatividad mexicana (NOM-001-ECOL-1996, 1997 y NOM-127-SSA1-1994, 2000). El Cuadro 11, muestra la concentración residual de Cu (II), la concentración residual de Ca (II), el pH final y los niveles de remoción (%), obtenidos bajo el diseño experimental 3x3. De este modo es posible observar que el cambio de las partículas de Cu (II) de naturaleza hidrofílica a una hidrofóbica es debido a la acción de los extractos de lechuguilla, para todas las dosis de extracto utilizadas (0.3, 0.5, 1.0 g extracto/gmetal, ya que con el uso de la técnica en la remoción de cobre se satisfacen los límites permisibles de la normatividad de la NOM-127-

SSA1-1994 y NOM-001-ECOL-1996 (1997), para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, en todos los casos de concentración experimental inicial de Cu (II) presente en los modelos (2, 5 y 10 ppm), ya que la concentración residual de este elemento (Conc. Cu (II) Residual < 2 ppm), concuerda con los resultados obtenidos en estudios anteriores en el caso de otros metales y arsénico (Mireles, 2011; García Arámbula, 2011, Núñez, 2011). Asimismo, es posible observar en el Cuadro 11, que todos los resultados se encuentran por debajo de 2 ppm de concentración residual para Cu (II), lo cual satisface la norma para agua potable.

El cuadro 11, muestra además las magnitudes finales de pH, donde todos los valores se encuentran acordes con la normatividad (y NOM-127-SSA1-1994); lo que indica la adecuada hidrofobización de los precipitados de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y que las etapas siguientes (humectación y aglomeración) se llevaron a cabo de modo correcto. En los resultados obtenidos, utilizando una concentración inicial de 10 ppm, se observa que el promedio de la concentración residual de cobre es menor al trabajar con dosis de extracto de 1.0 ($\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{de metal}}$), esto indica que a mayor concentración inicial de cobre, la dosis necesaria es mayor, caso contrario a lo visto para un agente precipitante de NaOH.

La concentración residual de calcio ($\text{Ca} < 100$ ppm), para todos los experimentos realizados, cumple con los límites permisibles establecidos por la normatividad (NOM-127-SSA1-1994), lo cual indica que la compatibilidad entre el agente surfactante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el agente de aglomeración (CaCl_2) es adecuada, generándose un correcto balance de cargas en el sistema, y cabe destacar que si bien se cumple con ambas regulaciones; para agua potable y para descarga a cuerpos de agua, la aplicación de un agente precipitante de sodio, como lo es NaOH, obtiene mejores rendimientos para la remoción de cobre, sin embargo, la presencia de sodio en el sistema también afecta la calidad de las aguas, misma que se evita utilizando un agente precipitante de calcio.

Cuadro 11. Remoción de Cu (II) por TAE con *A. lechuguilla*, bajo el Modelo 1 (p<0.05).

Conc. inicial de cobre (ppm)	Dosis de extracto††	Concentración residual de cobre (ppm) †	Concentración residual de calcio (ppm)	Magnitud final de pH	Remoción de cobre (%)
2	0.3	0.865±0.87	15.167 ± 0.15	6.180	56.75 ± 7.45
2	0.5	0.604±0.60	15.067 ± 0.28	6.107	69.78 ± 3.77
2	1	0.907±0.91	14.467 ± 0.15	6.267	54.63 ± 3.74
5	0.3	0.979±0.98	36.533 ± 0.61	6.367	80.43 ± 1.59
5	0.5	1.813±1.81	37.033 ± 1.42	6.567	63.73 ± 5.66
5	1	1.716±1.72	44.533 ± 12.9	6.367	65.69 ± 4.03
10	0.3	0.721±0.72	71.067 ± 1.19	6.467	92.79 ± 2.75
10	0.5	0.658±0.66	71.967 ± 3.18	5.933	93.42 ± 2.42
10	1	0.229±0.23	76.133 ± 6.6	6.900	97.71 ± 2.20
Agua Potable¹		2,0 ppm	200ppm	6.5-8.5	
Aguas Residuales²		4.0-6.0 ppm	5.0-10		

†Se obtuvo a pH inicial=9.0, T°=22°C, ω=600 rpm y tiempo de reacción=160 min

††Unidades en g g⁻¹ (masa de extracto por gramo de plomo en agua)

1. NOM-127-SSA1-1994-MOD. Agua potable

2. NOM-001-ECOL-1996, Descargas de Aguas residuales

Nota: El Análisis de varianza (ANOVA) para la concentración de sodio residual indica que todos los niveles, con respecto a la concentración inicial de Pb (II), son diferentes.

El análisis de los residuales del modelo lineal factorial 3x3 mostró que se cumplen los supuestos de Gauss-Markov, el coeficiente de determinación para las dos series experimentales (R^2) fue superior a 0.86 para cobre y 0.99 para calcio, lo que indica que es un diseño experimental confiable ($p<0.05$) al demostrar la eficiencia de la técnica de aglomeración esférica, ya que los resultados experimentales obtenidos se encuentran acordes con la normatividad establecida para la calidad del agua, NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996), para la concentración residual de cobre.

El análisis multivariado de varianza (MANOVA por sus siglas en inglés), aplicado a las concentraciones residuales de Cu (II) y Ca (II) en conjunto (Cuadro 12), mostró la existencia de diferencias significativas en la concentración inicial del metal y en la interacción dosis de extracto-dosis de calcio ($p<0.05$), tanto para la

concentración residual de cobre como para la concentración residual de calcio, lo cual indica que los parámetros por si solos, así como sus interacciones, son factores determinantes en los valores de eficiencia de remoción de Cu (II) por medio de la TAE en modelos de acuosos, mediante el uso de extractos de lechuguilla como biosurfactante.

Cuadro 12. MANOVA para residuales de Cu (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE para el Modelo 1.

Fuente de variación	Valor	F calculado	Grados de libertad (GL)	P valor
Intercept	0.001292	3491.612	2	0.000000
Conc. Inicial Pb(II)	0.001615	241.716	4	0.000000
Dosis extracto	0.083182	1.416	4	0.249805
Conc. Inicial Cu (II) * Dosis Calcio	0.050592	4.531	8	0.000807

Para el caso de la concentración residual de Cu (II), no es posible apreciar una relación directa entre la concentración inicial del elemento metálico y su concentración residual, ya que las tres concentraciones tienen comportamientos diferentes. En el caso de una concentración inicial de 10 ppm, se observa que la dosis óptima corresponde a 1.0 g_{extracto}/g_{metal}. Para una concentración inicial de 5 ppm, la dosis óptima es la correspondiente a 0.3 g_{extracto}/g_{metal}, y para una concentración inicial de 2 ppm, la dosis óptima es de 0.5 g_{extracto}/g_{metal}.

En el caso de la concentración residual de calcio, la Figura 43, indica que existen diferencias significativas entre las concentraciones iniciales 10, 5 y 1 ppm, siendo esta última la que genera menor concentración residual de calcio. En lo relacionado a la dosis de extracto de lechuguilla (Figura. 44), no se observan diferencias significativas, ya que la menor concentración residual de calcio, al emplear una dosis de extracto de 0.3 (g_{extracto}/g_{de metal}), se mantiene estable.

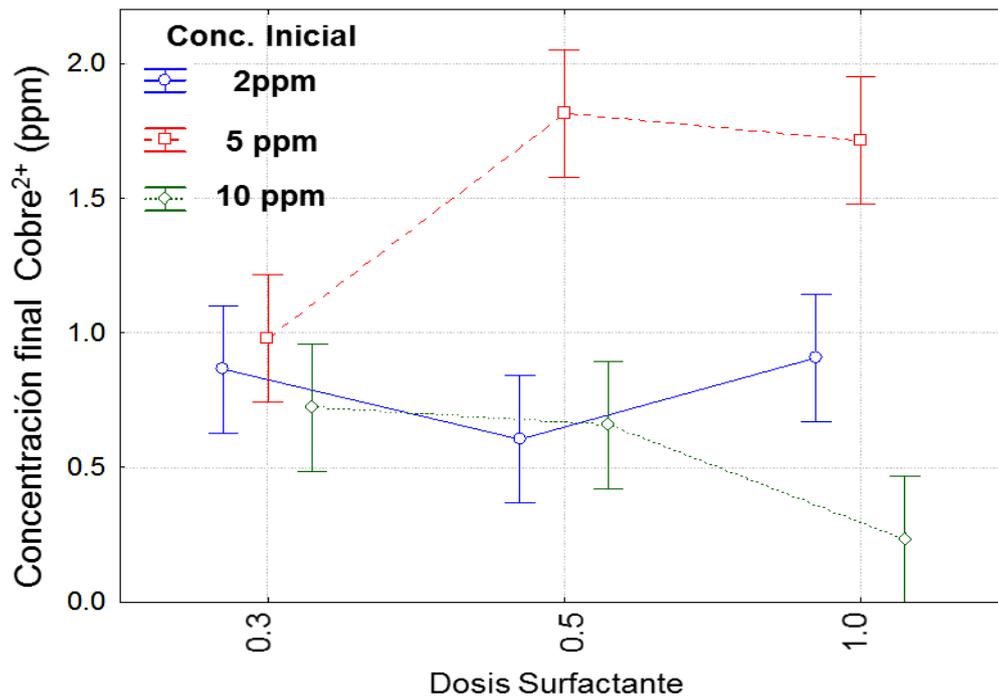


Figura 43. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Cu (II), respectivamente, en modelos acuosos por aglomeración esférica para el Modelo 1.

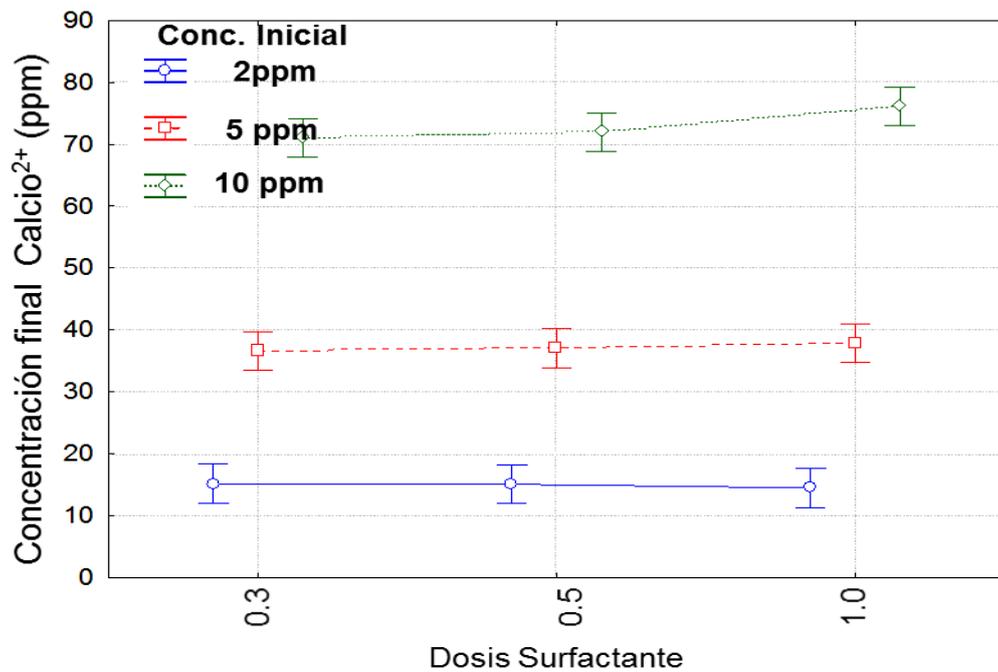


Figura 44. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por aglomeración esférica para el Modelo 1.

Dado que el porcentaje de remoción, en los experimentos realizados para cobre, se encontró en un rango de 54.63-97.71%, se advierten diferencias entre los distintos tratamientos, en cada nivel de concentración inicial, mientras que es posible apreciar una ligera tendencia en las dosis de extracto aplicadas (0.3, 0.5, 1.0 g-extracto/g-de metal), tal y como puede observarse en los gráficos de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 45). En ese gráfico se aprecia, tomando como referencia el eje que representa a la dosis de extracto, que el porcentaje de remoción de cobre decrece cuando se utiliza una concentración inicial de Cu (II) baja (2ppm), y una dosis de extracto alta (1.0 g de extracto/g de metal), asimismo se observa que aumenta y se estabiliza a medida se utilizan concentraciones iniciales mayores (hasta 10 ppm). La Figura (45), muestra los mayores porcentajes de remoción y la ecuación (54), explica el comportamiento para la remoción de cobre en modelos acuosos, en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de plomo en modelos acuosos (M).

En lo que respecta al eje que representa a la concentración inicial de cobre, se observa una relación directa, donde a mayor concentración inicial se obtiene mayor porcentaje de remoción, lo que pone de manifiesto que, independientemente de la concentración inicial de cobre, al utilizar Ca(OH)₂ como agente de precipitación, es necesario elevar la magnitud del pH a 9.0, lo que va de acuerdo con Armenante (1997), toda vez que la menor solubilidad para la precipitación de cobre en forma de hidróxidos, corresponde a dicha magnitud.

$$[Cu_{Res}^{+2}] = 65.7017 + 0.5566M - 014.1249S + 0.2078M^2 + 1.9598M - 2.5381S^2 \quad (Ec. 54)$$

$$[Cu_{Res}^{+2}] = 65.7017 + 0.5566M - 0.14.1249S + 0.2078M^2 + 1.9598M - 2.5381S^2$$

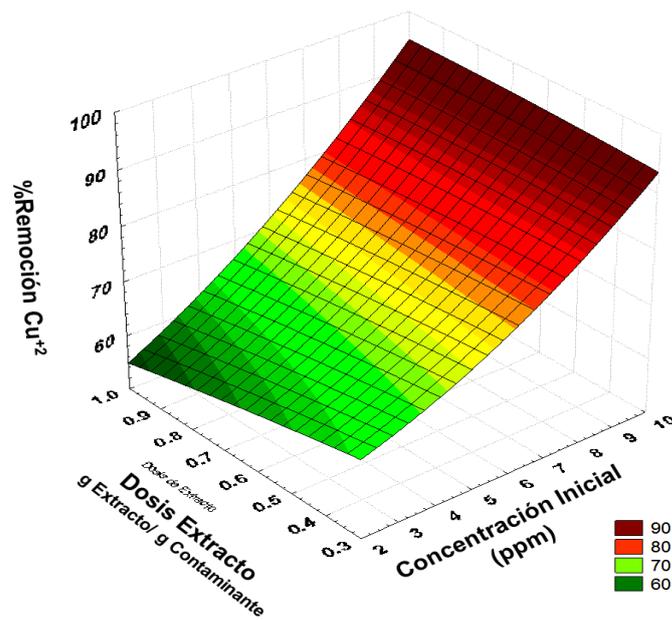


Figura 45. Superficie de respuesta para la concentración residual de Cu(II) en (ppm), en modelos acuosos.

En el caso de calcio residual, se observa en el gráfico de superficie de respuesta con ajuste lineal (Figura 46), una relación directa a una menor concentración inicial de cobre (II), toda vez que la concentración residual de calcio es menor, lo que coincide con el gráfico de comparación de medias para calcio (Figura 44), asimismo, a medida que la concentración inicial de cobre(II) aumenta, también lo hace la concentración residual de calcio. La ecuación (55), explica dicho comportamiento, que muestra la concentración residual de calcio después de la aplicación de la TAE, en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de Cu (II) en modelos acuosos (M).

$$[Ca_{Res}^{+2}] = 1.0969 + 7.2605M + 2.7564S \quad (Ec. 55)$$

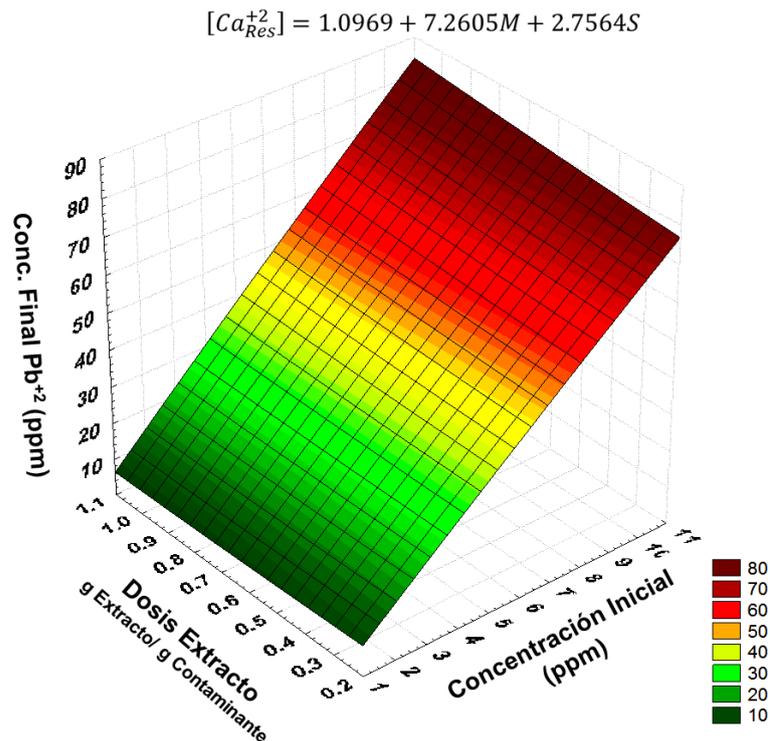


Figura 46. Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca^{+2} (ppm) en modelos acuosos.

VI.4.1.2 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante.

El extracto de *A. tequilana* mostró una buena eficiencia en la remoción de cobre en modelos acuosos, aunque menor que el mostrado con extracto de lechuguilla, con porcentajes de remoción superiores al 90%. Los resultados obtenidos se describen a continuación, en los siguientes apartados.

VI.4.1.2.1 Remoción de Cobre en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$ como agente precipitante.

El cobre presente en modelos acuosos fue removido por medio de la TAE, mediante la hidrofobización de las partículas de hidróxido de cobre, precipitadas con $Ca(OH)_2$ a un pH de 9.0, mediante la aplicación de un extracto de *A. tequilana*. Los resultados obtenidos en esta etapa fueron comparados con los estándares establecidos en la normatividad mexicana, NOM-127-SSA1-1994, para el caso de

una concentración inicial de 1ppm de cobre (II) y con la NOM-001-ECOL-1996, para el resto de los tratamientos. El Cuadro 13, muestra la concentración residual de Cu (II), la concentración residual de Ca (II) , la magnitud del pH final y los niveles de remoción (%), obtenida bajo el diseño experimental 3x3. En este diseño se manejan tres niveles de concentración inicial y tres niveles de dosis de extracto de tequilana. De este modo, es posible observar el cambio de afinidad de las partículas de Cu (II), pasando de una naturaleza hidrofílica hacia una hidrofóbica mediante el efecto de los extractos de tequilana, para todas las dosis de extracto utilizadas (0.3, 0.5, 1.0 g_{extracto}/g_{de metal}), ya que con el uso de la TAE, en la remoción de cobre se satisfacen los límites permisibles de la normatividad (NOM-127-SSA1-1994 y NOM-001-ECOL-1996), para todos los casos de concentración experimental inicial de Cu (II) presente en los modelos (2, 5 y 10 ppm), encontrando una concentración residual de este elemento (Conc. Cu (II) Residual <0.25 ppm). Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos en estudios anteriores, en donde se trabajó con otro agente de precipitación (NaOH) y con otro surfactante (extracto de lechuguilla), tal y como se observa en el Cuadro 13, el cual muestra que todos los resultados se encuentran por debajo de 2 ppm, satisfaciendo las regulaciones para agua potable.

El Cuadro 13, muestra, además, las magnitudes finales de pH, donde todos los valores se encuentran acordes con la normatividad (NOM-127-SSA1-1994 y NOM-001-ECOL-1996); lo que indica la adecuada hidrofobización de los precipitados de Cu(OH)₂ por medio del extracto de tequilana y que las etapas siguientes (humectación y aglomeración), se llevaron a cabo de modo correcto. En la Figura 47, se observa que el promedio de la concentración residual de cobre es menor en las dosis de extracto de 0.3 y 0.5 g_{de extracto}/g_{de metal}, lo que indica que a dosis moderadas el sistema es más apto para adsorber los iones de cobre (II) y, a la postre, encuentra una distribución de cargas más uniforme.

Cuadro 13. Remoción de Cu (II) con *A. tequilana* por TAE, bajo el Modelo 1 (p<0.05).

Concentración inicial de cobre (ppm)	Dosis de extracto††	Concentración residual de cobre (ppm) †	Concentración residual de calcio (ppm)	Magnitud final de pH	Remoción de cobre (%)
2	0.3	0.072 ± 0.021	34.900 ± 0.72	7.400	96.42 ± 1.06
2	0.5	0.061 ± 0.018	33.467 ± 0.32	7.467	96.93 ± 0.90
2	1	0.082 ± 0.019	34.167 ± 1.07	7.400	95.92 ± 0.93
5	0.3	0.104 ± 0.015	64.600 ± 2.17	7.290	97.91 ± 0.31
5	0.5	0.108 ± 0.019	64.633 ± 0.58	7.700	97.83 ± 0.38
5	1	0.156 ± 0.011	63.133 ± 2.19	7.267	96.88 ± 0.21
10	0.3	0.139 ± 0.025	110.333 ± 1.53	7.400	98.61 ± 0.25
10	0.5	0.146 ± 0.007	109.333 ± 2.08	7.300	98.54 ± 0.07
10	1	0.242 ± 0.010	106.667 ± 1.15	7.233	97.58 ± 0.10
Agua Potable¹		2,0 ppm	200ppm	6.5-8.5	
Aguas Residuales²		4.0-6.0 ppm	5.0-10		

†Se obtuvo a pH inicial=9.0, T°=22°C, ω=600 rpm y tiempo de reacción=160 min

††Unidades en g g⁻¹ (masa de extracto por gramo de plomo en agua)

1. NOM-127-SSA1-1994-MOD, Agua potable

2. NOM-001-ECOL-1996, Descargas de Aguas residuales

Nota: El Análisis de varianza (ANOVA) para la concentración de sodio residual indica que todos los niveles, con respecto a la concentración inicial de Pb (II), son diferentes.

La concentración residual de calcio en todos los experimentos realizados (Ca<120ppm) cumple con los límites permisibles establecidos por la normatividad (NOM-127-SSA1-1994), lo cual indica que existe un balance adecuado de cargas en el sistema con el uso de extracto de tequilana, cabe destacar que, si bien se cumple con todas las regulaciones, con el aumento del pH disminuyen, en general, las concentraciones residuales, lo cual cumple con lo estipulado por Armenante, (2007), respecto a una solubilidad menor para cobre (II) en esas condiciones, consiguiendo una sobresaturación en el sistema y llegando, de esa manera, a niveles de remoción mayores.

El análisis de residuales del modelo lineal factorial 3x3 mostró que se cumplen los supuestos de Gauss-Markov, obteniendo un coeficiente de determinación para

las dos series experimentales (R^2) superior a 0.90 para cobre y 0.99 para calcio, lo que confirma la confiabilidad del diseño experimental ($p < 0.05$) al demostrar la eficiencia de la técnica de aglomeración esférica, bajo estas condiciones y parámetros, ya que los resultados experimentales obtenidos se encuentran acordes con la normatividad establecida para la calidad del agua (NOM-127-SSA1-1994), teniendo como parámetro de referencia la concentración residual de cobre.

El análisis multivariado de varianza (MANOVA por sus siglas en inglés) aplicado a las concentraciones residuales de Cu (II) y Ca (II) en conjunto (Cuadro 14), mostró la existencia de diferencias significativas en la concentración inicial del metal, en la dosis de extracto y en la interacción dosis de extracto-concentración inicial de cobre ($p < 0.05$), tanto para la concentración residual de cobre como para la concentración residual de calcio, lo cual indica que los parámetros por si solos, así como sus interacciones; son factores determinantes en los valores de eficiencia en la remoción de Cu (II) por medio de la TAE, en modelos de acuosos, utilizando extractos de tequilana como biosurfactante.

Cuadro 14. MANOVA para la residuales de Cu (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE para el Modelo 1.

Fuente de variación	Valor	F calculado	Grados de libertad (GL)	P valor
Intercept	0.000303	28068.03	2	0.000000
Conc. Inicial Pb(II)	0.188253	11.09	4	0.000007
Dosis extracto	0.001396	219.02	4	0.000000
Conc. Inicial Cu (II) * Dosis Calcio	0.343849	3.00	8	0.011776

Para el caso de la concentración residual de cobre (II), es posible apreciar en el gráfico de comparación de medias (Figura 47), una relación directa entre la concentración inicial de cobre (II) y su concentración residual, entre mayor es la concentración inicial, la concentración residual también lo es. Para el efecto de la dosis de surfactante, se observa que la dosis se encuentra entre 0.3 y 0.5 g-extracto/g-de metal, ya que no existen diferencias significativas en la concentración residual cuando se utilizan dichas dosis.

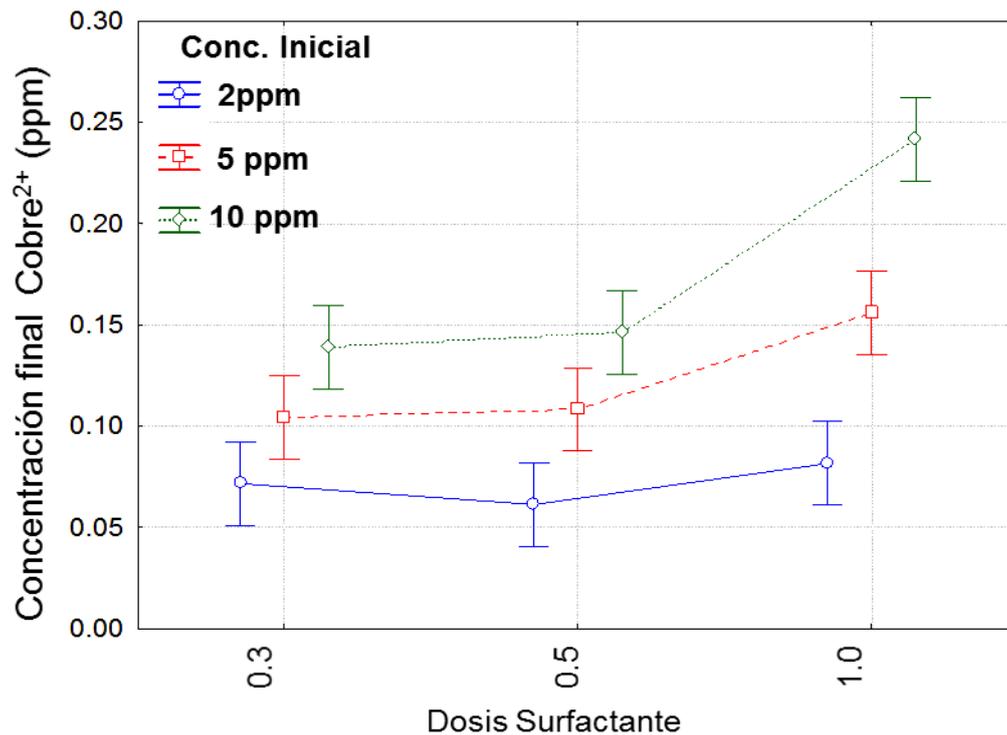


Figura 47. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Cu (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el Modelo 1.

En el caso de la concentración residual de calcio, la Figura 48, indica que existen diferencias significativas entre las concentraciones iniciales de 10, 5 y 1 ppm, obteniendo para esta última la menor concentración residual de calcio. En lo relacionado a la dosis de extracto (Figura. 48), no se observan diferencias significativas, ya que la menor concentración residual de calcio, para una dosis inicial de extracto de 0.3 (g-extracto/g de metal), se mantiene estable. Sin embargo, para este caso, la concentración residual de calcio en el sistema es mayor, debido a que la relación estequiométrica utilizada para esa serie de experimentos también lo fue.

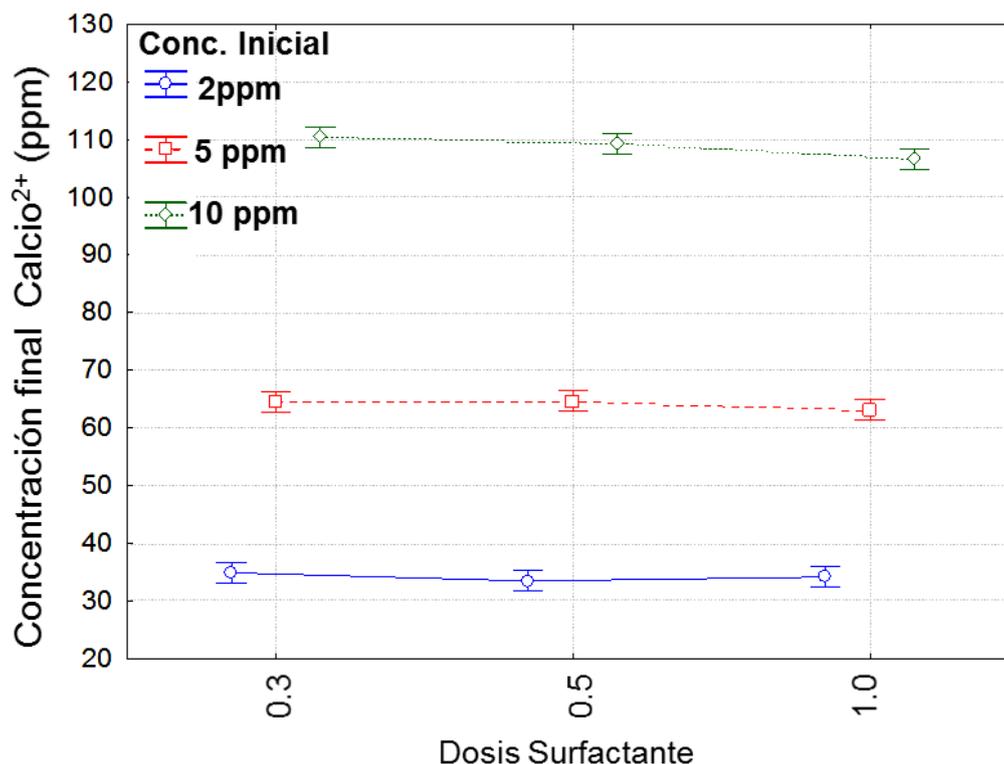


Figura 48. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por aglomeración esférica para el Modelo 1.

Aunque el porcentaje de remoción en los experimentos de cobre se encontró en un rango de 96.42-98.61%, en los gráficos de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 49), se advierten diferencias entre los distintos tratamientos para cada nivel de concentración inicial, mientras que para las dosis de extracto aplicadas (0.3, 0.5, 1.0 g extracto/g de metal), se aprecia una tendencia menos pronunciada. En el Figura (48), es posible apreciar, tomando como referencia el eje que representa a la dosis de extracto, que el porcentaje de remoción de cobre alcanza su punto máximo bajo una concentración de 10ppm y una dosis de extracto entre 0.3 y 0.5 g extracto/g de metal. La ecuación (56), explican el comportamiento de la remoción de cobre en modelos acuosos, en función de la dosis de extracto de *A. tequilana* (S) y de la concentración inicial de cobre (II) en modelos acuosos (M).

En el eje que representa la dosis de extracto se observa que el punto más alto de remoción, en toda la gama de dosificación, se encuentra entre los valores de 0.5 g extracto/g metal, lo que coincide con el estudio realizado para la remoción de cobre,

indicando que, cuando se tiene una precipitación completa, es posible obtener porcentajes de remoción que permitan aplicar dosis más bajas de biosurfactante y obtener valores que permitan estar dentro de establecido por la normatividad.

$$\%Remoción Cu^{2+} = 94.6771 + 0.6165M - 3.8952S + 0.0291M^2 + 0.0653MS - 3.6492S^2$$

(Ec. 56)

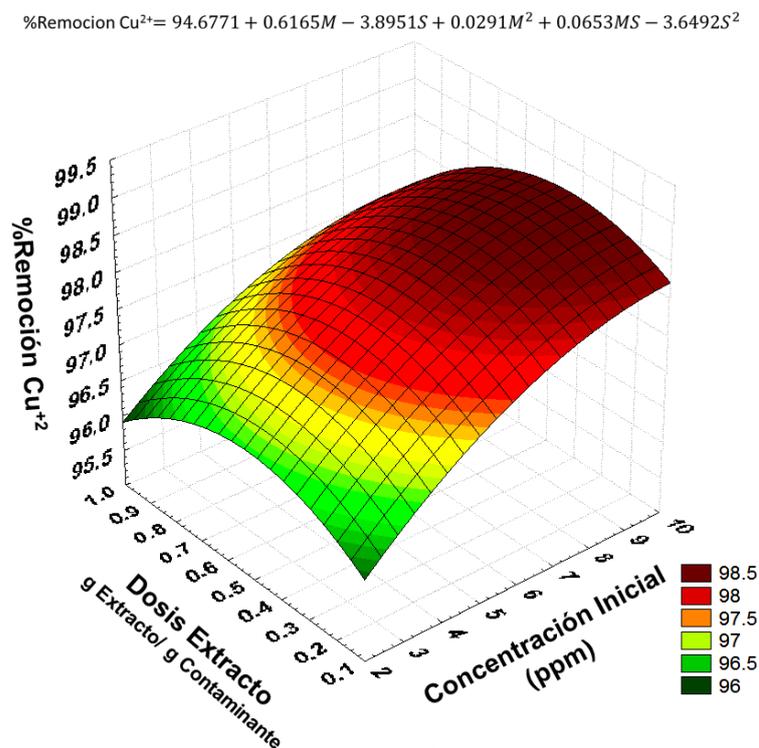


Figura 49. Superficie de respuesta para la concentración residual de Cu^{+2} (ppm) en modelos acuosos.

En el caso de calcio residual, se observa en el gráfico de superficie de respuesta con ajuste lineal (Figura 50), presenta una relación directa a menor concentración inicial de cobre (II), y la concentración de calcio residual es menor, lo que coincide con el gráfico de comparación de medias para calcio (Figura 48), asimismo, a medida que la concentración inicial de cobre (II) aumenta, también lo hace la concentración residual de calcio. La ecuación (57), explica dicho comportamiento, determinando la concentración residual de Cu (II) después de la aplicación de la

TAE, en función de la dosis de extracto de *A. tequilana* (S) y de la concentración inicial de cobre en modelos acuosos (M).

$$[Ca_{Res}^{+2}] = 18.0325 + 9.2848M + 2.7009S \quad (Ec. 57)$$

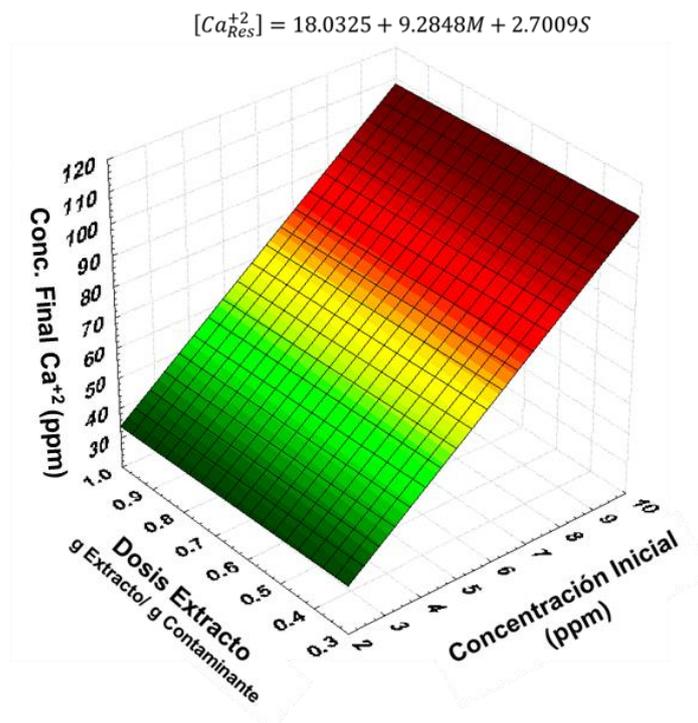


Figura 50. Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca^{+2} (ppm) (ppm), para modelos acuosos.

VI.4.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE.

Los porcentajes de remoción de plomo superaron el 98% para los distintos agentes de precipitación, y para todos los experimentos en modelos acuosos, bajo todas las dosis de agente surfactante utilizado y para todas las concentraciones iniciales de Pb (II) presente en soluciones acuosas, lo que indica la efectividad de la técnica en la remoción de Pb (II) en modelos acuosos. A continuación; en los siguientes apartados, se describen los resultados para cada serie experimental.

VI.4.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

El extracto de *A. lechuguilla* al igual que con los experimentos de cobre, resulto ser eficiente en la remoción de metales pesados cambiando la naturaleza hidrofílica a hidrofóbica de los precipitados de hidróxido de plomo, y permitiendo la separación del mismo del medio acuoso. Los resultados obtenidos se describen en los siguientes apartados.

VI.4.2.1.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

La remoción de metales pesados, de acuerdo con Kiliç y col., (2011), y con Hong y col., (2000), es posible debido a las propiedades fisicoquímicas de los biosurfactantes extraídos de las agaváceas. Los niveles de remoción que se encuentran por encima del 95%, en estudios previos utilizando la técnica de aglomeración esférica (Mireles, 2011; González-Valdez y col., 2011), indican que la TAE resulta ser efectiva para la remoción de metales pesados (como lo es el arsénico adsorbido en hidróxido férrico) mediante el uso de un surfactante natural, como lo es *A. durangensis*. En el presente trabajo, el Pb (II) presente en modelos acuosos, fue removido por medio de la TAE, mediante la hidrofobización de las partículas de hidróxido de plomo con la aplicación de un extracto de *A. lechuguilla*. Los resultados obtenidos en esta etapa fueron comparados principalmente con los estándares establecidos en la normatividad mexicana (NOM-001-ECOL-1996, 1997 y NOM-127-SSA1-1994, 2000). El Cuadro 15, muestra la concentración residual de Pb (II), los niveles de remoción (%) y la concentración residual de Ca (II) para cada una de las dosis (10:1 y 20:1 g de calcio con respecto a la proporción estequiométrica del contaminante, respectivamente), obtenida bajo el diseño experimental 5x3 para cada dosificación de calcio. De este modo, se aprecia el cambio de afinidad de las partículas de Pb (II), de una naturaleza hidrofílica hacia una hidrofóbica, debido a la acción de los extractos de lechuguilla, para todas las dosis de extracto utilizadas (0.1, 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 g de extracto/g de metal), y para todos los casos de concentración experimental inicial de Pb (II) presente en los

modelos (1, 5 y 10 ppm), toda vez que la concentración residual de este elemento (Conc. Pb (II) Residual <0.2 ppm), y como bien puede observarse en el Cuadro 15, algunos resultados se encuentran por debajo de 0.001 ppm, lo cual satisface la norma para agua potable.

El Cuadro 15, muestra además, las magnitudes finales de pH, en donde todos los valores se encuentran acordes con la norma para descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-ECOL-1996), para un radio 10:1g de calcio, con respecto a la proporción estequiométrica del contaminante. Por otro lado, el Cuadro 15 muestra que los valores finales de pH se encuentran dentro de la normatividad para agua potable, lo que indica la adecuada hidrofobización de los precipitados de $Pb(OH)_2$ para las diferentes dosis de calcio aplicadas al sistema: 10:1 y 20:1 (Dosis 1 y Dosis 2 de calcio respectivamente), y demuestra que las etapas siguientes (humectación y aglomeración) se llevaron a cabo de modo correcto, ya que la presencia de residuos, tanto en el matraz como en las propelas, fue inexistente, lo que indica la adecuada interacción líquido-sólido de carácter hidrofóbico que, para el caso de remoción de plomo, puede llevarse a cabo bajo un amplio intervalo de dosis de extracto de lechuguilla (0.1, 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 g de extracto/g de metal) y para cualquier concentración inicial (1, 5 y 10 ppm) de Pb (II) en modelos acuosos.

Las concentraciones residuales, tanto de plomo como de calcio, fueron menores en promedio cuando se utilizó la Dosis 1 de calcio (Cuadro 15). El Cuadro 15 indica, a su vez, que el promedio de la concentración residual de plomo es mayor en la dosis de extracto de 2 g de extracto/g de metal, mediante un radio 20:1 de calcio, sugiriendo que a dosis moderadas (0.5 g de extracto/g de metal), el extracto de *A. lechuguilla* es más apto para adsorber los iones de plomo (II), distribuyendo de manera más uniforme las cargas en la doble capa eléctrica (DCE).

Cuadro 15. Remoción de Pb (II) por TAE, mediante un diseño factorial 5x3x2, utilizando extracto de *A. lechuguilla* (p<0.05).

Concentración inicial de plomo (ppm)	Dosis de extracto††	Dosis de Calcio	Concentración residual de plomo (ppm) †	Concentración residual de calcio (ppm)	Concentración residual de sodio (ppm)	Magnitud final de pH	Remoción de plomo (%)
10	2	10	0.036 ^k ± 0.007	51.150 ^h ± 3.61	144.5	7.43	99.639 ^d ± 0.07
10	1	10	0.040 ^l ± 0.005	52.050 ^h ± 0.21	101.5	7.31	99.601 ^d ± 0.05
10	0.5	10	0.019 ^g ± 0.012	49.65 ^g ± 1.63	103.5	7.405	99.812 ^d ± 0.12
10	0.3	10	0.035 ^k ± 0.001	51.80 ^h ± 1.27	105	7.295	99.647 ^d ± 0.01
10	0.1	10	0.022 ^h ± 0.007	51.15 ^h ± 2.19	58.1	7.48	99.783 ^d ± 0.07
5	2	10	0.023 ⁱ ± 0.008	32.55 ^f ± 0.07	55.8	7.105	99.541 ^d ± 0.16
5	1	10	0.010 ^c ± 0.000	35.85 ^f ± 1.91	57.65	7.065	99.805 ^d ± 0.01
5	0.5	10	0.008 ^c ± 0.001	34.50 ^f ± 3.68	34.5	7.165	99.842 ^d ± 0.03
5	0.3	10	0.015 ^f ± 0.001	21.60 ^e ± 0.14	35.25	6.63	99.697 ^d ± 0.01
5	0.1	10	0.027 ^j ± 0.002	20.10 ^e ± 2.83	24	7.03	99.463 ^d ± 0.05
1	2	10	0.011 ^d ± 0.002	10.90 ^c ± 2.55	20.1	6.99	98.909 ^b ± 0.15
1	1	10	0.011 ^c ± 0.003	8.51 ^c ± 0.74	15.6	6.54	98.945 ^c ± 0.31
1	0.5	10	0.016 ^g ± 0.003	5.24 ^b ± 1.03	18.8	7.275	98.359 ^d ± 0.26
1	0.3	10	0.008 ^c ± 0.002	7.38 ^c ± 0.84	20.95	7.145	99.190 ^d ± 0.25
1	0.1	10	0.002 ^a ± 0.000	4.23 ^a ± 0.29	25.45	7.77	99.823 ^d ± 0.00
10	2	20	0.059 ⁿ ± 0.001	88.46 ^l ± 3.79	95.45	6.91	99.408 ^d ± 0.01
10	1	20	0.058 ⁿ ± 0.003	78.33 ^k ± 1.31	121.00	7.53	99.418 ^d ± 0.03
10	0.5	20	0.036 ^k ± 0.002	66.40 ⁱ ± 0.00	96.90	6.54	99.645 ^d ± 0.02
10	0.3	20	0.048 ^m ± 0.003	64.44 ^j ± 0.51	102.00	6.54	99.520 ^d ± 0.03
10	0.1	20	0.034 ^k ± 0.004	59.27 ⁱ ± 1.84	115.50	6.62	99.664 ^d ± 0.04
5	2	20	0.030 ^k ± 0.001	52.56 ^h ± 0.53	46.45	6.85	99.401 ^d ± 0.03
5	1	20	0.017 ^g ± 0.001	51.28 ^h ± 2.04	45.50	6.64	99.666 ^d ± 0.02
5	0.5	20	0.011 ^d ± 0.008	52.52 ^h ± 3.11	47.25	5.94	99.786 ^d ± 0.15
5	0.3	20	0.026 ^j ± 0.008	54.75 ^h ± 2.87	45.50	6.25	99.484 ^d ± 0.15
5	0.1	20	0.011 ^d ± 0.008	53.29 ^h ± 0.65	46.20	5.76	99.774 ^d ± 0.15
1	2	20	0.015 ^f ± 0.011	15.81 ^d ± 2.15	16.70	5.81	98.471 ^d ± 1.08
1	1	20	0.007 ^b ± 0.007	10.63 ^c ± 0.04	17.00	6.28	99.302 ^d ± 0.69
1	0.5	20	0.003 ^a ± 0.003	9.67 ^c ± 0.54	18.85	6.25	99.662 ^d ± 0.33
1	0.3	20	0.012 ^e ± 0.006	9.67 ^c ± 0.54	17.50	6.18	98.791 ^d ± 0.62
1	0.1	20	0.012 ^d ± 0.009	10.70 ^c ± 1.90	19.90	6.34	98.821 ^a ± 0.86
Agua Potable ¹			0.01 ppm	200 ppm	200ppm	6.5-8.5	
Aguas Residuales ²			0.2 ppm	-	-	5.0-10	

†Se obtuvo a pH inicial=9.0, T°=22°C, ω=600 rpm y tiempo de reacción=160 min

††Unidades en g g-1 (masa de extracto por gramo de plomo en agua)

1. NOM-127-SSA1-1994-MOD, Agua potable

2. NOM-001-ECOL-1996, Descargas de Aguas residuales

Superíndices distintos expresan diferencias significativas, donde: a<b<c...

Nota: El Análisis de varianza (ANOVA) para la concentración de sodio residual indica que todos los niveles, con respecto a la concentración inicial de Pb (II), son diferentes.

La concentración residual de calcio en todos los experimentos realizados ($\text{Ca} < 100 \text{ ppm}$) cumple con los límites permisibles establecidos por la normatividad (NOM-001-ECOL-1996, 1997 y NOM-127-SSA1-1994, 2000), lo cual indica que ambas dosis aplicadas del agente de aglomeración son adecuadas (CaCl_2), utilizado para generar un correcto balance de cargas en el sistema, observándose una concentración residual menor de calcio en el caso de la dosis 10 de calcio y una concentración residual menor cuando se utilizaron dosis de extracto menores (0.1-0.5 g de extracto/g de metal), en ambas dosis de calcio (Dosis 1 y Dosis 2) se obtiene un comportamiento similar, lo cual sugiere que a menor dosificación de calcio, se alcanza una menor saturación de calcio en el sistema y, por ende, una mejor distribución de las cargas, permitiendo una reacción más eficiente entre los iones y el extracto de *A. lechuguilla*.

En lo que respecta a la concentración residual de sodio, se encontró, para todos los experimentos (Cuadro 15), magnitudes acordes con la normatividad para agua potable (NOM-127-SSA1-1994, 2000), donde la tendencia mostrada es que a menor concentración inicial de plomo menor es, también, la concentración residual de sodio (Cuadro 15). Para el caso de concentraciones iniciales de 5 y 10 ppm de plomo, se aprecia que a menor dosis de extracto, el sodio residual al final de la TAE, es también menor y, en el caso de una concentración inicial de 1 ppm de plomo, es significativo observar que se obtienen menores concentraciones con dosis entre 0.5-1g-extracto/g de plomo. Se observa, también, que para una Dosis 2 de calcio, el sodio residual es en general menor que para la Dosis 1, pero con un comportamiento similar. Estas tendencias indican en primer lugar, una relación directa entre la concentración inicial y la cantidad de $\text{Na}(\text{OH})$ necesaria para precipitar al plomo en el sistema y, en segundo lugar, indica que existe relación inversa entre el extracto (biosurfactante) y la adsorción de iones de sodio en el sistema.

El análisis de los residuales del modelo lineal factorial $5 \times 3 \times 2$ mostró que se cumplen los supuestos de Gauss-Markov, el coeficiente de determinación para las dos series experimentales (R^2) fue superior a 0.88 para plomo y 0.99 para calcio, lo que indica que es un diseño experimental confiable ($p < 0.05$), al demostrar la eficiencia de la técnica de aglomeración esférica, ya que los resultados experimentales obtenidos se encuentran acordes con la normatividad establecida

para la calidad del agua, NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996), para la concentración residual de plomo.

El análisis multivariado de varianza (MANOVA por sus siglas en inglés) aplicado a las concentraciones residuales de Pb(II) y Ca(II) en conjunto (Cuadro 16), mostró la existencia de diferencias significativas en la concentración inicial del metal, la dosis de extracto, así como en las interacciones dosis de extracto-dosis de calcio y dosis de extracto- concentración inicial del metal y en la interacción general: concentración inicial del metal-dosis de extracto-dosis de calcio, con un valor de significancia $p < 0.05$, tanto para la concentración residual de plomo como para la concentración residual de calcio, lo cual sugiere que los parámetros por sí solos, así como sus interacciones; son factores determinantes en los valores de eficiencia de remoción de Pb (II) por medio de TAE en modelos acuosos, mediante el uso de extractos de lechuguilla como biosurfactante.

El ANOVA realizado por separado, para la concentración residual de plomo (II) y para la concentración residual de calcio (II), muestra diferencias significativas para todas las variables y sus interacciones en el caso de la concentración residual de calcio, mientras que para la concentración residual de plomo, sólo la interacción Dosis calcio-Dosis extracto no señala diferencias significativas (Cuadro 17).

Para el caso de la concentración residual de plomo (II), es posible apreciar una relación directa entre la concentración inicial de plomo (II) y su concentración residual, donde a menor concentración inicial de plomo (II) menor es su concentración residual (Figura 51), así mismo se observa que, en general, la menor concentración residual de plomo se obtiene con una dosis de extracto de 0.5 g-extracto/g de extracto, lo cual puede considerarse como una dosis de extracto óptima. En relación a la interacción dosis calcio-dosis extracto, es posible apreciar que existen diferencias significativas (Cuadro 18), sin embargo, entre las distintas dosis s es posible definir que la remoción más alta se obtiene bajo una dosis de 0.5 g_{extracto}/g_{metal}.

Cuadro 16. MANOVA para la residuales de Pb (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE para el diseño factorial de bloques al azar 5.x.3.x.2 .

Fuente de variación	Valor	F calculado	Grados libertad (GL)	P valor
Intercepto	0.001292	11204.17	2	0.000000
Concentración Inicial de Pb(II)	0.001615	346.34	4	0.000000
Dosis Calcio	0.026973	523.07	2	0.000000
Dosis extracto	0.083182	17.89	8	0.000000
Concentración Inicial de Pb (II) * Dosis de Calcio	0.050592	49.97	4	0.000000
Concentración Inicial de Pb (II) * Dosis de Extracto	0.130780	6.40	16	0.000000
Dosis de Calcio* Dosis de extracto	0.458580	3.46	8	0.002549
Concentración Inicial de Pb(II) * Dosis de Calcio * Dosis de extracto	0.071482	9.93	16	0.000000

La Figura 51, indica que existen diferencias significativas entre las dosis 1 y dosis 2 de calcio aplicadas al sistema, observando, asimismo, que existen diferencias significativas entre las concentraciones iniciales 10, 5 y 1 ppm, obteniendo con esta última la menor concentración residual de plomo. En lo relacionado a la dosis de extracto (Figura 52), no se observan tendencias claras, sin embargo, se obtiene la menor concentración residual de calcio en la dosis de extracto 0.1 ($g_{\text{extracto}}/g_{\text{metal}}$), lo que indica que, al igual que ocurre con la concentración residual de plomo (II), existe una relación inversa en la absorción de calcio en el sistema, donde a menor dosis extracto, menor es la concentración residual de calcio al final de la TAE.

Cuadro 17. ANOVA para la concentración residual de Pb (II) y Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el diseño factorial de bloques al azar 5 x 3 x 2.

Fuente de variación	Grados de libertad (GL)	Análisis de Pb (II)		Análisis de Ca(II)	
		F calculado	p valor	F calculado	p valor
Intercepto	1	993.2899	0.000000	23111.89	0.000000
Concentración Inicial de Pb(II)	2	152.1630	0.000000	3832.59	0.000000
Dosis de Calcio	1	21.1616	0.000072	1082.02	0.000000
Dosis de extracto	4	12.0169	0.000006	41.56	0.000000
Concentración Inicial de Pb (II) * Dosis Calcio	2	13.3150	0.000073	156.32	0.000000
Concentración Inicial Pb (II) * Dosis Extracto	8	5.0761	0.000474	8.67	0.000005
Dosis Calcio* Dosis extracto	4	1.7988	0.155146	6.91	0.000458
Concentración Inicial de Pb(II) * Dosis Calcio * Dosis de extracto	8	2.6525	0.024945	26.27	0.000005

En el Cuadro 17, se aprecian tendencias interesantes, tanto en las dosis de extracto aplicadas (0.1, 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 g de extracto/g de metal), como en la concentración de plomo inicial (10.0, 5.0 y 1.0 ppm), lo que pone de manifiesto la interacción entre dichas variables.

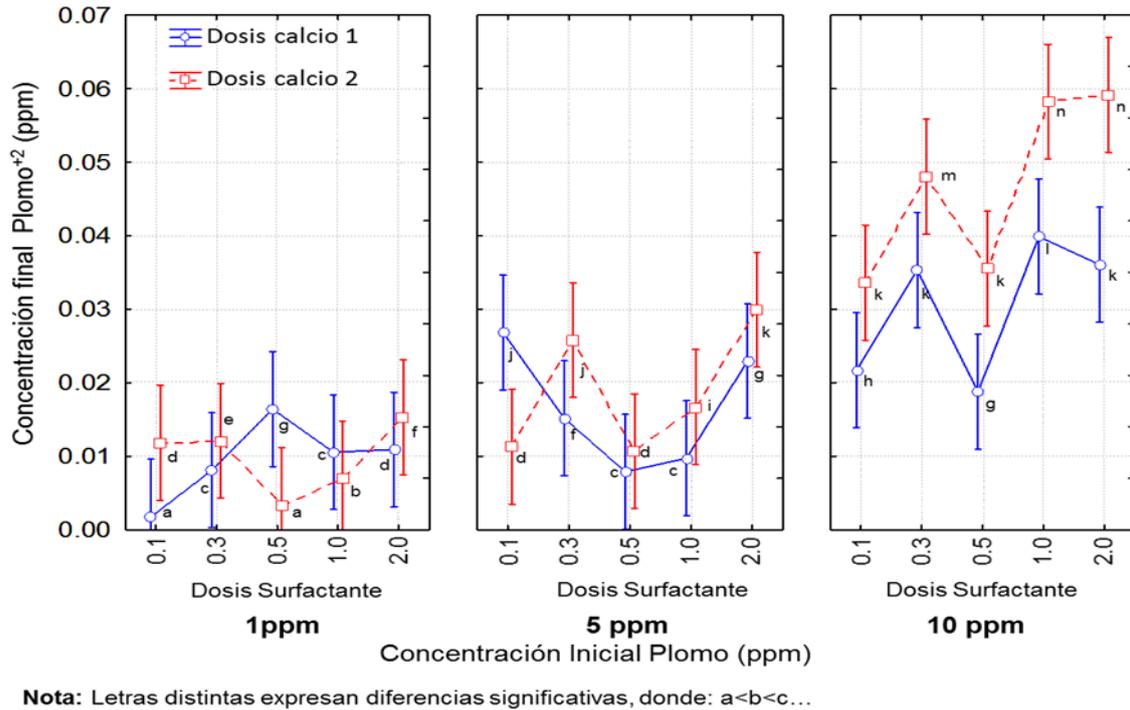


Figura 51. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Pb (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el diseño factorial de bloques al azar 5x3x2.

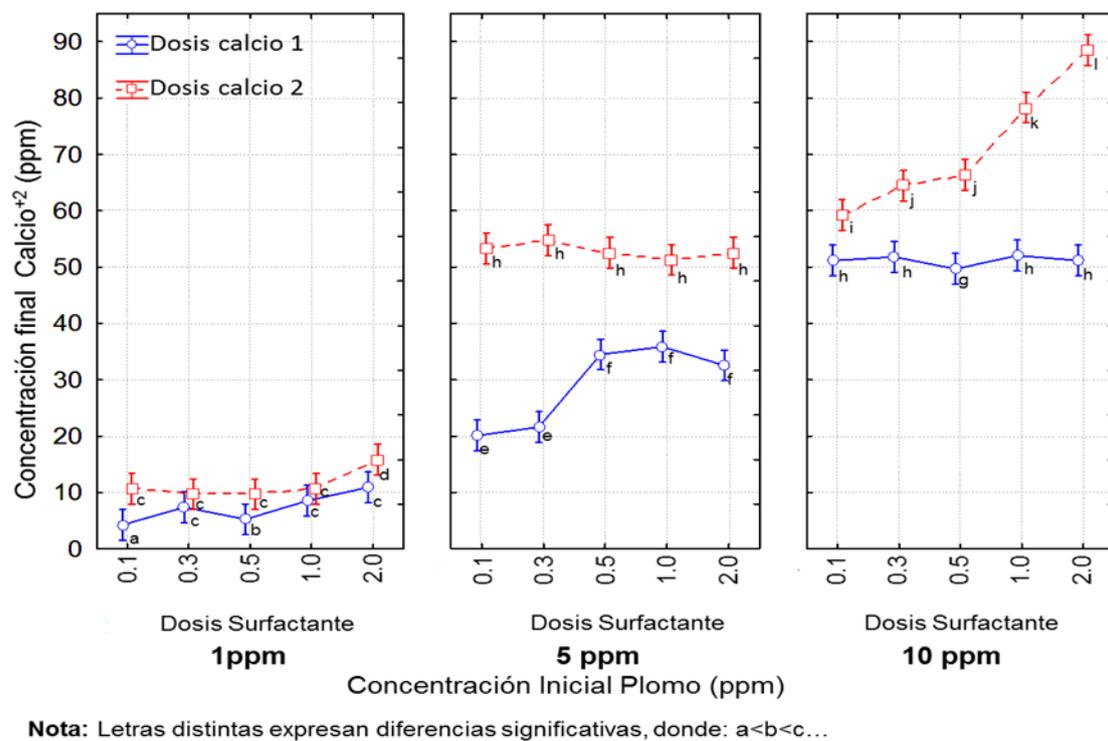


Figura 52. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, para el diseño factorial de bloques al azar 5x3x2.

A pesar de que el porcentaje alcanzado en la fase experimental para la remoción de Pb (II), presente en solución acuosa, mostró un rango de 98.36 a 99.84%, en los gráficos de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 54), se advierten diferencias significativas entre los distintos tratamientos, para cada uno de los niveles de dosificación y para cada nivel de concentración inicial.

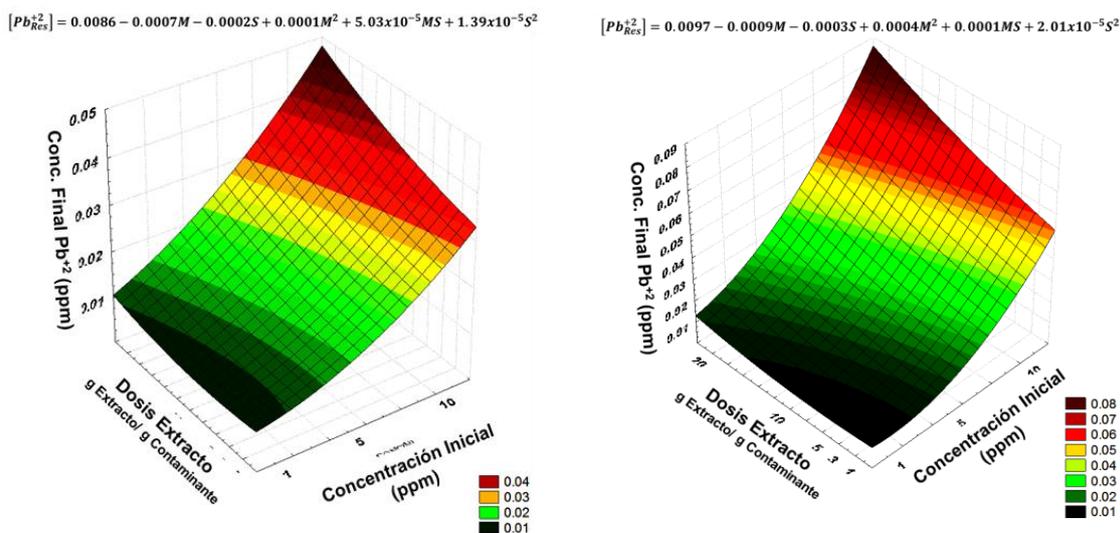


Figura 53. Superficie de respuesta para la concentración residual de Pb+2 (ppm) para ambas dosis de calcio 10:1 (derecha) y 20:1 (izquierda), en modelos acuosos.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 53), donde se trabajó con una relación de 10:1 g de calcio con respecto a la proporción estequiométrica del contaminante, es posible apreciar, tomando como referencia el eje que representa a la dosis de extracto, que la concentración residual de plomo alcanza su punto más bajo a medida que la dosis de extracto se hace menor a 1.0 g de extracto/g de metal y, gradualmente a partir de este valor, la concentración residual de plomo es mayor, las ecuaciones (58) y (59) explican el comportamiento en la remoción de plomo en agua, en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de plomo en modelos acuosos (M).

$$[Pb_{Res}^{+2}] = 0.0086 - 0.0007M - 0.0002S + 0.0001M^2 + 5.03 \times 10^{-5}MS + 1.39 \times 10^{-5}S^2 \quad (\text{Ec. 58})$$

$$[Pb_{Res}^{+2}] = 0.0097 - 0.0009M - 0.0003S + 0.0004M^2 + 0.0001MS + 2.01 \times 10^{-5}S^2$$

(Ec. 59)

En la Figura 53, en lo que respecta al eje que representa a la concentración inicial de plomo, se observa una relación directa y es posible advertir que el punto óptimo de remoción de plomo se localiza en una concentración de 1ppm, lo que sugiere que a esta concentración existe una mejor interacción entre las variables experimentales, misma que se aprecia en el Cuadro 17. En contraparte, en el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático que corresponde a los experimentos donde la relación de 20:1 gr de calcio con respecto a la proporción estequiométrica del contaminante (Figura 53), es posible distinguir que la concentración residual mínima se encuentra en una dosificación de 0.5 g extracto/g de plomo, lo cual coincide con el gráfico de comparación de medias (Figura 52). El comportamiento observado, respecto de la concentración inicial de plomo (10.0, 5.0 y 1.0 ppm), muestra una tendencia creciente en la concentración residual de plomo (II) a medida que la concentración inicial del mismo se incrementa.

En el caso de calcio residual, se observa en el gráfico de superficie de respuesta con ajuste lineal (Figura 54), que se sigue un comportamiento muy similar tanto para una Dosis 1 como para una Dosis 2, en donde se tiene un ajuste cuadrático. En el caso de la Dosis 1 de calcio, se observa una relación directa a una menor dosis de extracto y, a una concentración inicial de plomo (II) menor, la concentración residual de calcio es menor, lo que coincide con el gráfico de comparación de medias para calcio (Figura 52). A medida que la concentración inicial de plomo aumenta, también lo hace la concentración residual de calcio, manteniendo un comportamiento similar. En los experimentos con Dosis 2 de calcio (Figura 54), es posible observar un comportamiento similar, con una mayor concentración de calcio (II) residual, lo cual indica una sobredosis de calcio en el sistema, ya que la concentración residual promedio de plomo (II) y la concentración residual de calcio (II) son, en general, mayor para para una Dosis 2 de calcio (Cuadro 15), lo que sugiere que al saturarse el sistema con iones de calcio (II), no permite una interacción más eficiente con los iones de plomo (II) presentes en el mismo, las ecuaciones (60) y (61), explican dicho comportamiento, que muestra la concentración residual de plomo después de la aplicación de la TAE, en función

de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de plomo en modelos acuosos (M).

$$[Ca_{Res}^{+2}] = 0.7602 + 4.8614M + 0.3105S \quad (\text{Ec. 60})$$

$$[Ca_{Res}^{+2}] = 1.1274 + 13.5556M - 1.2971S - 0.5275M^2 + 0.0006MS + 0.0678S^2 \quad (\text{Ec. 61})$$

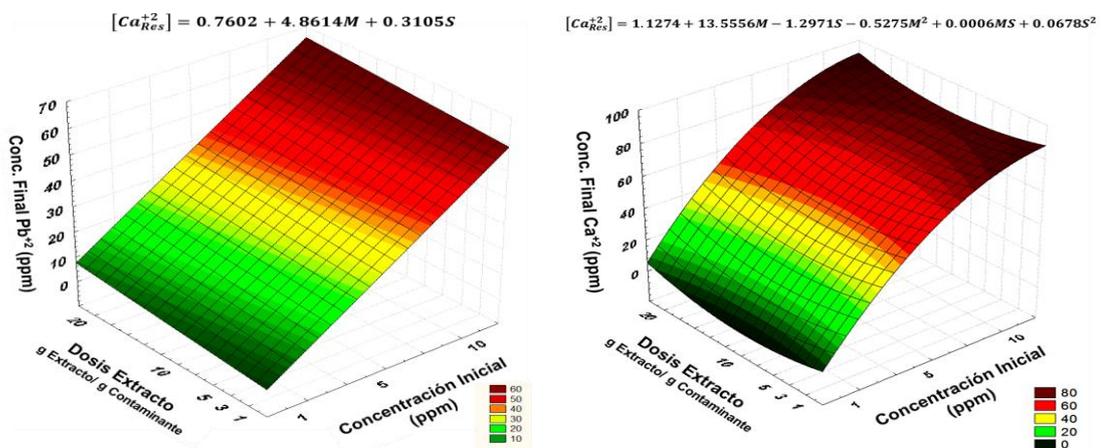


Fig. 54. Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca²⁺ (ppm) para ambas dosis de calcio 10:1 (derecha) y 20:1 (izquierda) en modelos acuosos.

VI.4.2.1.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

El plomo en modelos acuosos fue removido por medio de la TAE, mediante la hidrofobización de las partículas de hidróxido de plomo, precipitadas con Ca(OH)₂, a una magnitud de pH=9.0, mediante la aplicación de extracto de *A. lechuguilla*. Los resultados obtenidos en esta etapa fueron comparados con los estándares establecidos en la normatividad mexicana (NOM-127-SSA1-1994), para el caso de la remoción de plomo con una concentración inicial de 1 ppm y, comparado con la NOM-001-ECOL-1996, para el caso de las restantes concentraciones iniciales. El Cuadro 18, muestra la concentración residual de Pb (II), la concentración residual de Ca (II), la magnitud final de pH y los niveles de remoción de plomo (%),

obtenidos bajo el diseño experimental 3x3, (con tres niveles de concentración inicial y tres niveles de dosis de extracto de lechuguilla). De este modo, se observa el cambio de afinidad de las partículas de Pb (II), desde una naturaleza hidrofílica hacia una hidrofóbica mediante el efecto de adición de los extractos de lechuguilla, para todas las dosis de extracto utilizadas (0.3, 0.5, 1.0 $\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$), toda vez que en la remoción de plomo, mediante la aplicación de la TAE, se satisfacen los límites permisibles de la normatividad (NOM-001-ECOL-1996), puesto que la concentración residual de este elemento (Conc. Pb (II) Residual <0.2 ppm.

El Cuadro 18, también muestra las magnitudes finales de pH, donde todos los valores se encuentran acordes con la normatividad (NOM-127-SSA1-1994 y NOM-001-ECOL-1996), lo que indica una adecuada hidrofobización de los precipitados de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ por medio del extracto de lechuguilla y que las etapas siguientes de la técnica (humectación y aglomeración), se llevaron a cabo de modo correcto, observando que el promedio de la concentración residual de plomo es menor en las dosis de extracto de 0.3 $\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$, lo que indica que con una dosis moderada el sistema es más apto para adsorber a los iones de plomo (II), utilizando una magnitud de pH= 9 y empleando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente precipitante, lo que a la postre, permite una distribución de cargas más uniforme en la DCE.

La concentración residual de calcio en todos los experimentos realizados ($\text{Ca} < 30$ ppm), cumple con los límites permisibles establecidos por la normatividad (NOM-127-SSA1-1994 y NOM-001-ECOL-1996), lo cual indica que existe un balance adecuado de cargas en el sistema con el uso de extracto de lechuguilla.

El análisis de los residuales del modelo lineal factorial 3x3 mostró que se cumplen los supuestos de Gauss-Markov, el coeficiente de determinación para las dos series experimentales (R^2) fue superior a 0.95 para plomo y 0.86 para calcio, lo que confirma la confiabilidad del diseño experimental ($p < 0.05$), al demostrar la eficiencia de la técnica de aglomeración esférica, bajo estas condiciones y parámetros, ya que los resultados experimentales obtenidos se encuentran acordes con la normatividad establecida para la calidad del agua (NOM-001-ECOL-1996), para la concentración residual de plomo.

Cuadro 18. Remoción de Pb (II) por aglomeración esférica bajo el Modelo 2, utilizando extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

Concentración inicial de plomo (ppm)	Dosis de extracto††	Concentración residual de plomo (ppm) †	Concentración residual de calcio (ppm)	Magnitud final de pH	Remoción de plomo (%)
1	0.3	0.018 ± 0.007	13.15 ± 0.97	7.13	98.19 ± 0.75
1	0.5	0.020 ± 0.001	6.16 ± 3.15	7.03	98.05 ± 0.11
1	1	0.018 ± 0.002	7.20 ± 0.65	7.07	98.17 ± 0.18
5	0.3	0.034 ± 0.005	11.70 ± 1.80	7.07	99.32 ± 0.10
5	0.5	0.019 ± 0.002	15.47 ± 3.65	7.33	99.63 ± 0.03
5	1	0.053 ± 0.002	14.17 ± 5.06	7.20	98.94 ± 0.03
10	0.3	0.029 ± 0.006	24.50 ± 0.35	6.73	99.71 ± 0.06
10	0.5	0.089 ± 0.010	22.17 ± 3.01	6.53	99.11 ± 0.10
10	1	0.138 ± 0.022	24.63 ± 1.21	6.73	98.62 ± 0.22
Agua Potable¹		0.01 ppm	200ppm	6.5-8.5	
Aguas Residuales²		4.0-6.0 ppm		5.0-10.0	

†Se obtuvo a pH inicial=9.0, T°=22°C, ω =600 rpm y tiempo de reacción=160 min

††Unidades en g g⁻¹ (masa de extracto por gramo de plomo en agua)

1. NOM-127-SSA1-1994-MOD, Agua potable

2. NOM-001-ECOL-1996, Descargas de Aguas residuales

Nota: El Análisis de varianza (ANOVA) para la concentración de sodio residual indica que todos los niveles, con respecto a la concentración inicial de Pb (II), son diferentes.

El análisis de los residuales del modelo lineal factorial 3x3 mostró que se cumplen los supuestos de Gauss-Markov, el coeficiente de determinación para las dos series experimentales (R^2) fue superior a 0.95 para plomo y 0.86 para calcio, lo que confirma la confiabilidad del diseño experimental ($p < 0.05$), al demostrar la eficiencia de la técnica de aglomeración esférica, bajo estas condiciones y parámetros, ya que los resultados experimentales obtenidos se encuentran acordes con la normatividad establecida para la calidad del agua (NOM-001-ECOL-1996), para la concentración residual de plomo.

El análisis multivariado de varianza (MANOVA por sus siglas en inglés) aplicado a las concentraciones residuales de Pb (II) y Ca (II) en conjunto (Cuadro 19), mostró la existencia de diferencias significativas en la concentración inicial del

metal, en la dosis de extracto y en la interacción dosis de extracto-concentración inicial de cobre ($p < 0.05$), tanto para la concentración residual de plomo como para la concentración residual de calcio, lo cual indica que los parámetros por sí solos, así como sus interacciones; son factores determinantes en los valores de eficiencia de remoción de Pb (II) por medio de la TAE en modelos de acuosos, aplicando extractos de lechuguilla como biosurfactante.

Cuadro 19. MANOVA para los residuales de Pb (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE, bajo el Modelo 2.

Fuente de variación	Valor	F calculado	Grados libertad (GL)	P valor
Intercept	0.008683	970.4543	2	0.000000
Conc. Inicial Pb(II)	0.130102	15.0655	4	0.000000
Dosis extracto	0.032329	38.7738	4	0.000000
Conc. Inicial Cu (II) * Dosis Calcio	0.060250	13.0645	8	0.000000

Para el caso de la concentración residual de plomo (II), es posible apreciar, en el gráfico de comparación de medias (Figura 55), que a una concentración inicial de Pb (II) de 10ppm, existe una relación directa entre la concentración inicial de plomo (II) y su concentración residual, en tanto que para una concentración inicial de 5ppm, se observa que la menor concentración residual corresponde a una dosis de 0.5 $g_{\text{extracto}}/g_{\text{de metal}}$, en tanto que para una concentración inicial de 1ppm, no se aprecian diferencias significativas en los tres niveles de dosificación. Se observa, en general, para el efecto de la dosis de surfactante, que la concentración residual de Pb (II) es menor cuando se utilizan dosis entre 0.3 y 0.5 $g_{\text{extracto}}/g_{\text{de metal}}$.

En el caso de la concentración residual de calcio, la Figura 56, indica que existen diferencias significativas entre las concentraciones iniciales 10, 5 y 1 ppm, siendo esta última la que muestra menor concentración residual de calcio. En lo relacionado a la variación en la dosis de extracto, no se observan diferencias significativas en la concentración residual de calcio.

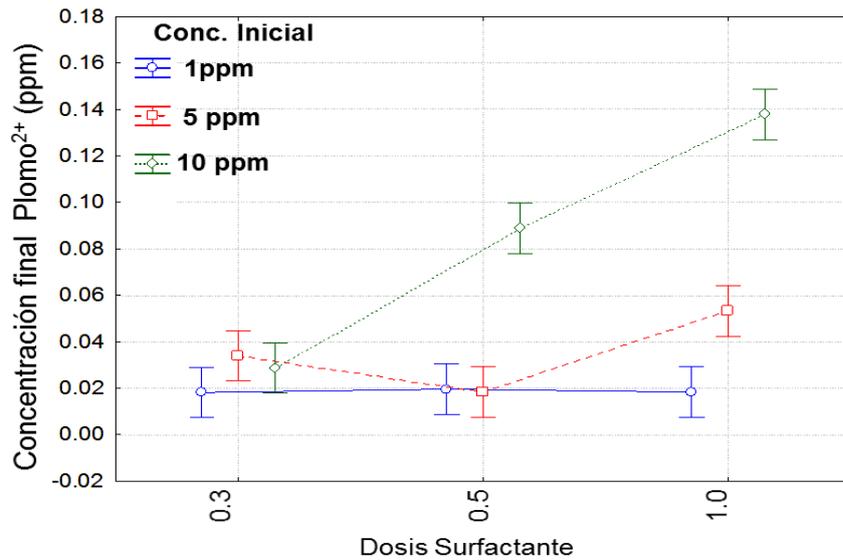


Figura 55. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Pb (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.

Si bien el porcentaje de remoción en los experimentos de Pb (II) se encontró en un rango de 98.18-99.63%, en los gráficos de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 57), se advierten diferencias entre los distintos tratamientos, para cada concentración inicial, mientras que es apreciable una ligera tendencia creciente en las dosis de extracto aplicadas (0.3, 0.5, 1.0 g_{extracto}/g_{metal}).

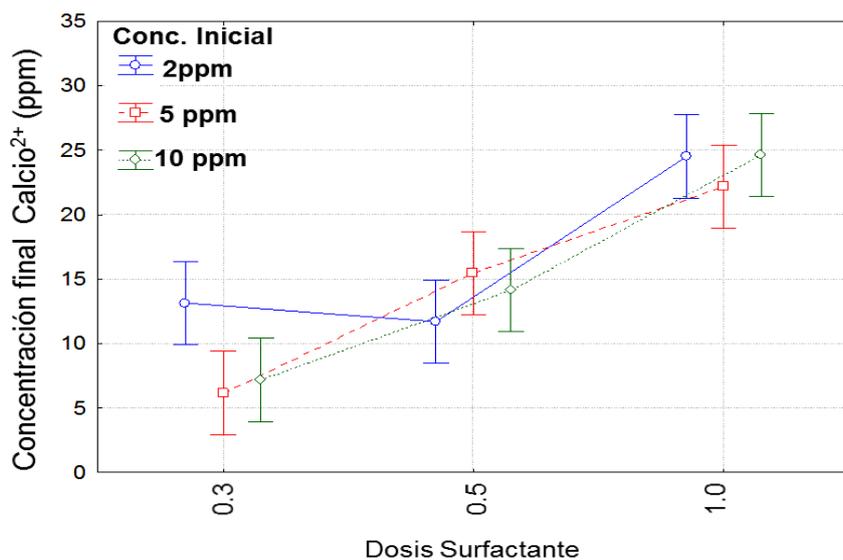


Figura 56. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.

En el gráfico (57), es posible apreciar, tomando como referencia el eje que representa a la dosis de extracto, que el porcentaje de remoción de plomo alcanza su punto máximo a una concentración de 10ppm y bajo una dosis de extracto entre 0.3 y 0.5 g_{extracto}/g_{metal}. La ecuación (62) explica el comportamiento en la remoción de Pb (II), en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de plomo en modelos acuosos (M).

En lo que respecta al eje que representa la dosis de extracto, se observa que el punto más alto de remoción, en toda la gama de dosificación, corresponde a 0.3 g_{extracto}/g_{metal}, lo que indica que cuando se tiene una precipitación completa, es posible tener porcentajes de remoción que permitan aplicar dosis más bajas de biosurfactante y obtener valores que permiten permanecer dentro de los límites normativos para la calidad del agua. Así mismo se observó que para el caso de Pb (II), independientemente de su concentración inicial y utilizando Ca(OH)₂ como biosurfactante, es necesario elevar el pH a la magnitud de 11.0, que de acuerdo con Armenante (1997), es en esa región de pH, en donde se encuentra la menor solubilidad para plomo, consiguiendo así una sobresaturación en el sistema y alcanzar mayores niveles de remoción, exigidos por la normatividad para agua potable.

$$\%Remocion Pb^{2+} = 96.6595 + 0.8608M - 0.2764S + 0.0522M^2 + 0.1803MS - 0.0259$$

(Ec. 62)

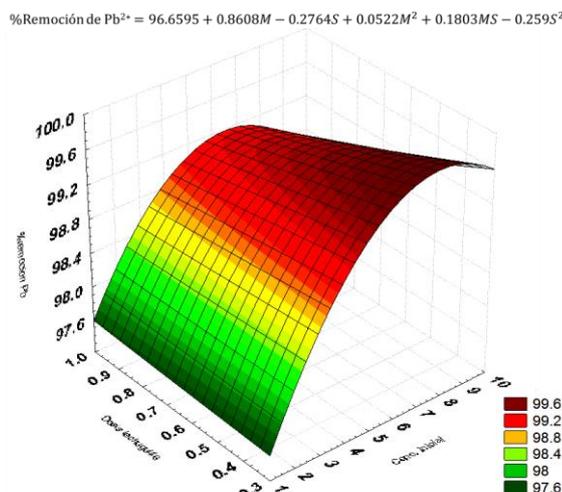


Figura 57. Superficie de respuesta para la concentración residual de Pb²⁺ (ppm) en modelos acuosos.

En el caso de calcio residual, se observa en el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 58), que se tiene una relación directa a una menor concentración inicial de plomo (II) y la concentración de calcio residual es menor, lo que coincide con el gráfico de comparación de medias para calcio (Figura 56), asimismo, a medida que la concentración inicial de plomo aumenta, también lo hace la concentración residual de calcio. Se aprecia (Figura 58), que la dosis de surfactante con menor concentración residual de calcio se encuentra en el rango de 0.8-0.9 g_{extracto}/g_{metal}. La ecuación (63), explica dicho comportamiento, que muestra la concentración residual de plomo después de la aplicación de la TAE, en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de plomo en los modelos acuosos (M).

$$[Ca_{Res}^{+2}] = 14.8428 + 0.847M - 26.1827S + 0.0438M^2 + 0.8242MS + 15.3206S^2 \quad (Ec. 63)$$

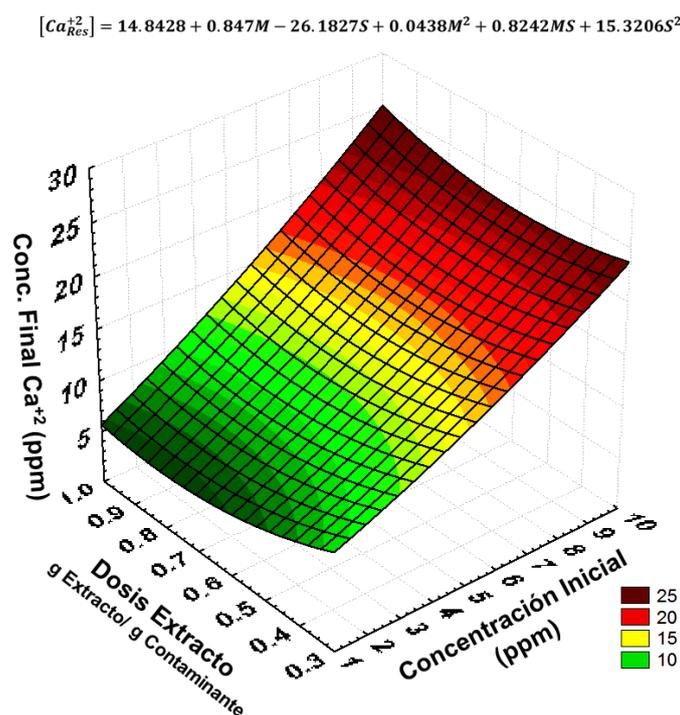


Fig. 58. Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca⁺² (ppm) en modelos acuosos.

VI.4.2.2 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante.

El extracto de *A. tequilana* mostró una buena eficiencia en la remoción de Pb (II) en modelos acuosos, aunque menor que el extracto de lechuguilla, obteniendo, sin embargo, porcentajes de remoción superiores al 99%, demostrando el cambio de naturaleza hidrofílica a hidrofóbica de los precipitados de hidróxido de plomo, mediante el uso de un extracto de *A. tequilana*, los resultados obtenidos se describen a continuación; en los siguientes apartados.

VI.4.2.2.1 Remoción de Plomo en modelos acuosos por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

El plomo en modelos acuosos fue removido por medio de la TAE, mediante la hidrofobización de las partículas de hidróxido de plomo, precipitadas con Ca(OH)₂ a una magnitud pH=11.0, mediante la aplicación de un extracto de *A. tequilana*. Los resultados obtenidos en esta etapa fueron comparados con los estándares establecidos en la normatividad mexicana (NOM-127-SSA1-1994 y NOM-001-ECOL-1996), no así para la de agua potable. El Cuadro 20, muestra la concentración inicial de Pb (II), su concentración residual, así como presenta, también, la magnitud final de pH y los niveles de remoción (%), obtenida bajo el diseño experimental 3x3, utilizando tres niveles de concentración inicial y tres niveles de dosis de extracto de *A. tequilana*. Se manifiesta el cambio de afinidad de las partículas de Pb (II) de naturaleza hidrofílica a una hidrofóbica, mediante el efecto de los extractos de tequilana, para todas las dosis de extracto utilizadas (0.3, 0.5, 1.0 g_{extracto}/g_{metal}), ya que con el uso de la TAE en la remoción de plomo, se satisfacen los límites permisibles de la normatividad para descarga a cuerpos de agua (NOM-001-ECOL-1996), no así con respecto a la normatividad para agua potable (NOM-127-SSA1-1994), para todos los casos de concentración experimental inicial de Pb (II), presente en los modelos acuosos (2, 5 y 10 ppm), toda vez que la concentración residual de este elemento (Conc. Pb (II) Residual <0.2 ppm) cumple con las especificaciones de la NOM-001-ECO-1996.

El Cuadro 20 muestra, además, las magnitudes finales de pH, donde todos los valores se encuentran acordes con la normatividad (NOM-127-SSA1-1994 y NOM-

001-ECOL-1996); lo cual indica la adecuada hidrofobización de los precipitados de $Pb(OH)_2$ por medio del extracto de tequilana y demuestra que las siguientes etapas de la TAE (humectación y aglomeración), se llevaron a cabo de modo correcto. En el mismo Cuadro 19, se observa que el promedio de la concentración residual de plomo es menor en las dosis de extracto de $0.3 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$, lo que indica que con una dosis moderada el sistema es más apto para adsorber a los iones de Pb (II), bajo una magnitud de $pH=9$ y empleando $Ca(OH)_2$ como agente precipitante, permitiendo una distribución de cargas más uniforme en la DCE.

Cuadro 20. Remoción de Pb (II) por TAE, bajo el Modelo2, utilizando extracto de A. tequilana. ($p<0.05$).

Conc. inicial de plomo (ppm)	Dosis de extracto††	Concentración residual de plomo (ppm) †	Concentración residual de calcio (ppm)	Magnitud final de pH	Remoción de plomo (%)
2	0.3	0.002 ± 0.001	21.93 ± 0.38	7.57	99.76 ± 0.24
2	0.5	0.002 ± 0.001	23.87 ± 1.24	7.37	99.77 ± 0.24
2	1	0.002 ± 0.001	22.73 ± 0.87	7.53	99.80 ± 0.09
5	0.3	0.027 ± 0.003	27.77 ± 1.85	7.33	99.46 ± 0.06
5	0.5	0.024 ± 0.002	27.13 ± 0.25	7.47	99.51 ± 0.05
5	1	0.019 ± 0.007	27.30 ± 0.36	7.43	99.62 ± 0.14
10	0.3	0.021 ± 0.007	35.97 ± 1.12	7.43	99.79 ± 0.07
10	0.5	0.032 ± 0.002	36.43 ± 1.70	7.37	99.68 ± 0.02
10	1	0.044 ± 0.003	38.83 ± 1.25	7.50	99.56 ± 0.03
Agua Potable¹		0.01 ppm	200ppm	6.5-8.5	
Aguas Residuales²		0.2 ppm		5.0-10.0	

†Se obtuvo a pH inicial=9.0, $T^\circ=22^\circ C$, $\omega=600 \text{ rpm}$ y tiempo de reacción=160 min

††Unidades en g g^{-1} (masa de extracto por gramo de plomo en agua)

1. NOM-127-SSA1-1994-MOD, Agua potable

2. NOM-001-ECOL-1996, Descargas de Aguas residuales

Nota: El Análisis de varianza (ANOVA) para la concentración de sodio residual indica que todos los niveles, con respecto a la concentración inicial de Pb (II), son diferentes.

La concentración residual de calcio en todos los experimentos realizados ($Ca < 40 \text{ ppm}$) cumple con los límites permisibles establecidos por la normatividad (NOM-127-SSA1-1994 y SEMARNAT, 1996), lo cual indica que existe un balance adecuado de cargas en el sistema con el uso de extracto de *A. tequilana*. El análisis

de los residuales del modelo lineal factorial (3x3) mostró que se cumplen los supuestos de Gauss-Markov, el coeficiente de determinación para las dos series experimentales (R^2) fue superior a 0.92 para plomo y 0.96 para calcio, lo que confirma la confiabilidad del diseño experimental ($p < 0.05$), al demostrar la eficiencia de la técnica de aglomeración esférica bajo estas condiciones y parámetros, ya que los resultados experimentales obtenidos se encuentran acordes con la normatividad establecida para la calidad del agua (NOM-001-ECOL-1996), teniendo como referencia la concentración residual de plomo.

El análisis multivariado de varianza (MANOVA por sus siglas en inglés) aplicado a las concentraciones residuales de Pb (II) y Ca (II) en conjunto (Cuadro 21), mostró la existencia de diferencias significativas en la dosis de extracto y en la interacción dosis de extracto-concentración inicial de plomo ($p < 0.05$), tanto para la concentración residual de plomo como para la concentración residual de calcio, lo cual indica que los parámetros por sí solos, así como sus interacciones; son factores determinantes en los valores de eficiencia de remoción de Pb (II) mediante la TAE en modelos de acuosos, empleando extractos de tequilana como biosurfactante.

Cuadro 21. MANOVA para los residuales de Pb (II) y Ca (II) en modelos acuosos, después de la aplicación de la TAE, bajo el Modelo 2.

Fuente de variación	Valor	F calculado	Grados libertad (GL)	P valor
Intercept	0.001023	8301.946	2	0.000000
Conc. Inicial Pb(II)	0.677169	1.829	4	0.145928
Dosis extracto	0.005888	102.276	4	0.000000
Conc. Inicial Cu (II) * Dosis Calcio	0.197210	5.320	8	0.000228

Para el caso de la concentración residual de Pb (II), es posible apreciar, en el gráfico de comparación de medias (Figura 59), que a una concentración inicial de 10ppm de metal en solución acuosa, existe una relación directa entre la

concentración inicial de plomo y su concentración residual, en tanto que para una concentración inicial de 5ppm de Pb (II), la menor concentración residual se obtiene en una dosis de 0.3 $\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$. Asimismo se observa que para una concentración inicial de 1ppm, no se aprecian diferencias significativas para los tres niveles de dosificación, manteniendo una concentración residual constante y observándose un comportamiento similar en los experimentos realizados a $\text{pH}=9.0$ y utilizando *A. lechuguilla* como biosurfactante. En general se observa que, para el efecto de la dosis de surfactante, la magnitud óptima se encuentra entre 0.3 y 0.5 $\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$, ya que la concentración residual es menor cuando se utilizan dichas dosis.

En lo que concierne a la concentración residual de calcio (Figura 60), se observa claramente que existen diferencias significativas entre las concentraciones iniciales (10, 5 y 1 ppm) de Pb (II), siendo esta última la que presenta menor concentración residual de calcio. En lo relacionado a la dosis de extracto (Figura 60), no se observan diferencias significativas en la concentración residual de calcio para cada dosis de *A. tequilana* utilizada.

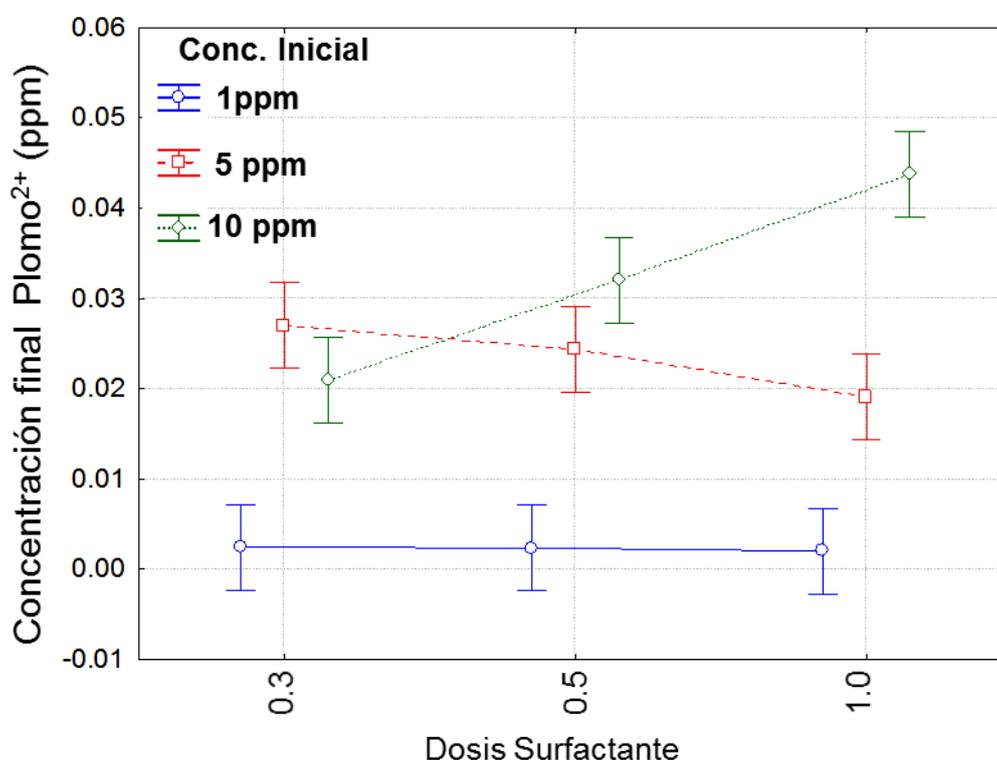


Figura 59. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Pb (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.

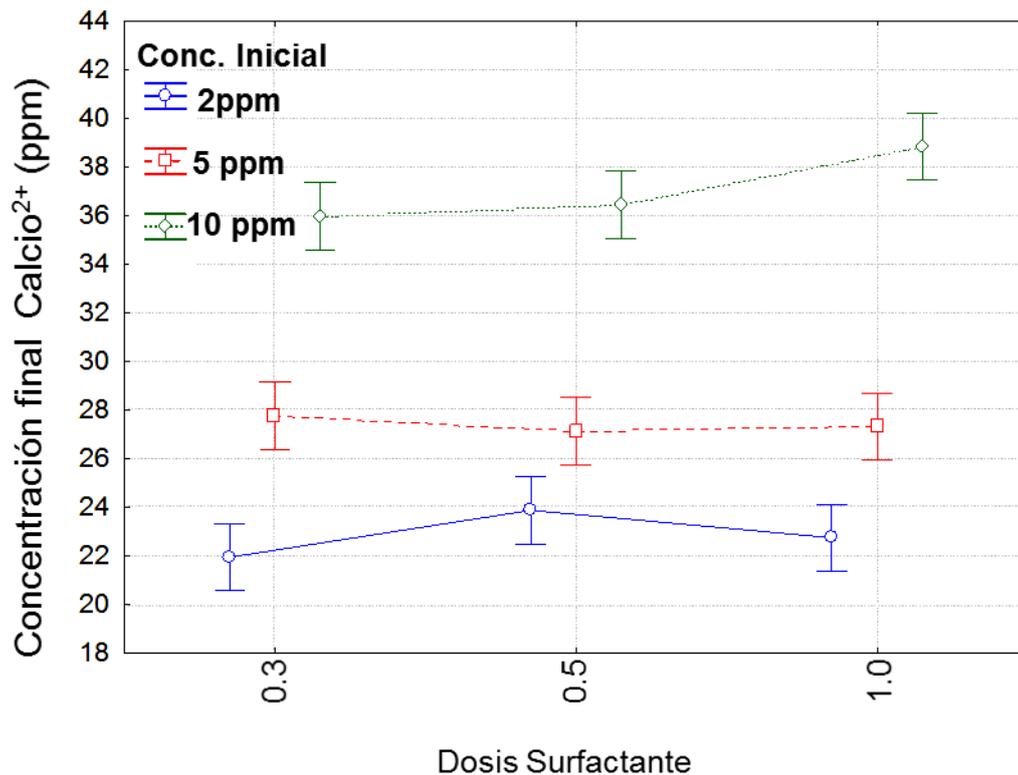


Figura 60. Gráfico de comparación de medias para la concentración residual de Ca (II), respectivamente, en modelos acuosos por TAE, bajo el Modelo 2.

Si bien el porcentaje de remoción en los experimentos de plomo se encontró en un rango de 99.51-99.80%, en los gráficos de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 61), se advierten diferencias entre los distintos tratamientos, para cada nivel de concentración inicial experimental de Pb (II). Mientras que es posible apreciar una ligera tendencia decreciente con respecto a las dosis de extracto aplicadas (0.3, 0.5, 1.0 $g_{\text{extracto}}/g_{\text{metal}}$). En el gráfico (Figura 61), es posible apreciar, tomando como referencia el eje que representa a la dosis de extracto, que el porcentaje de remoción de plomo, alcanza su punto máximo a una concentración de 1 ppm, independientemente de la dosis de ($g_{\text{extracto}}/g_{\text{metal}}$), la ecuación (64) explica el comportamiento de la remoción de plomo en modelos acuosos, en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de plomo en modelos acuosos (M).

En lo que respecta al eje que representa la dosis de extracto, se observa que el punto óptimo de remoción es constante en toda la gama de dosificación (0.3-

$1g_{\text{extracto}}/g_{\text{metal}}$), ya que no se observan diferencias significativas, lo que confirma que, cuando se tiene una precipitación completa es posible obtener porcentajes de remoción que permiten aplicar dosis más bajas de biosurfactante, obteniendo, de esa manera, valores que permiten cumplir con la normatividad (NOM-127-SSA1-1994).

$$\%Remoción Pb^{2+} = 99.9467 - 0.1465M + 0.1175S + 0.0138 - 0.0526MS + 0.1299 \quad (\text{Ec. 64})$$

$$\%Remoción de Pb^{2+} = 99.9467 - 0.1465M + 0.1175S + 0.0138M^2 - 0.0526MS + 0.1299S^2$$

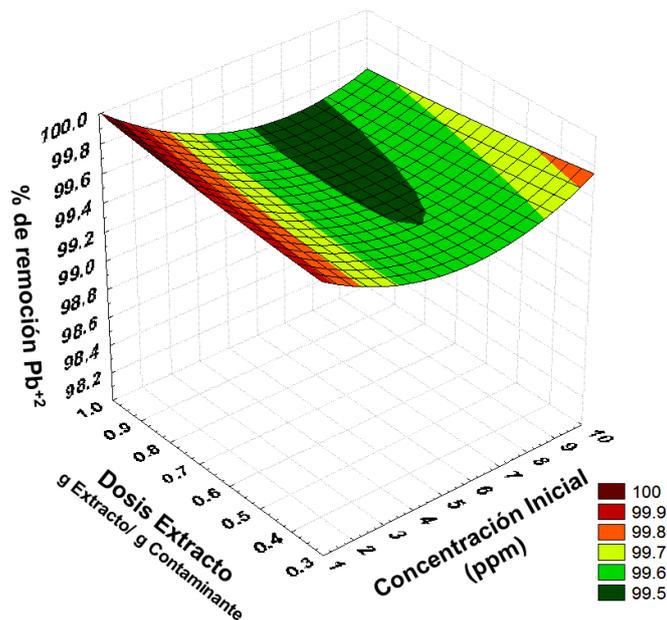


Figura 61. Superficie de respuesta para la concentración residual de Pb^{2+} (ppm) en modelos acuosos.

En el caso de calcio residual, se observa en el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figura 62), que se tiene una relación directa a una menor concentración inicial de plomo (II) y muestra que la concentración de calcio residual es menor, lo que coincide con el gráfico de comparación de medias para calcio (Figura 60), asimismo, a medida que la concentración inicial de Pb (II) aumenta, también lo hace la concentración residual de calcio y es posible apreciar que a medida que la concentración inicial de plomo es mayor y la dosis de extracto de tequilana es menor; la concentración final de calcio también es ligeramente menor. La ecuación (65) explica dicho comportamiento y muestra la concentración residual

de plomo después de la aplicación de la TAE, en función de la dosis de extracto de lechuguilla (S) y de la concentración inicial de plomo en los modelos acuosos (M).

$$[Ca_{Res}^{+2}] = 20.2225 + 0.8439S + 2.2922M + 0.0521M^2 + 0.516MS - 2.8413S^2 \quad (Ec. 65)$$

$$[Ca_{Res}^{+2}] = 20.2225 + 0.8439M + 2.2922S + 0.0521M^2 + 0.5162MS - 2.8413S^2$$

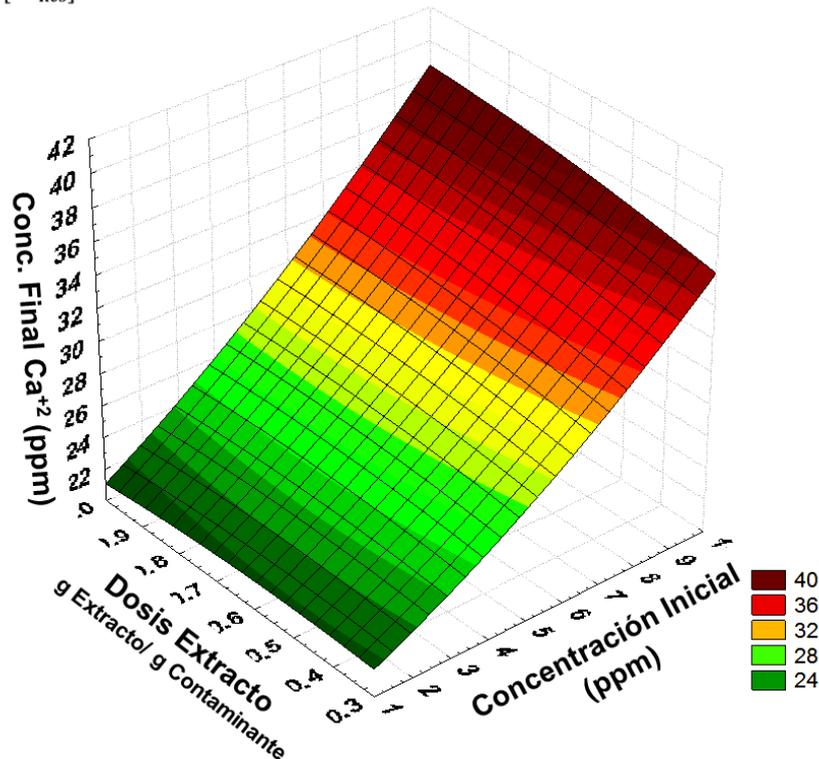


Figura 62. Superficie de respuesta para la concentración residual de Ca^{+2} (ppm) en modelos acuosos.

VI.4.3 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por TAE.

Se empleó la TAE bajo las condiciones de optimización obtenidas anteriormente para los modelos de cobre y plomo, en el proceso de remoción de metales pesados presentes en agua de pozo (agua subterránea) de la comunidad minera de San José de Avino, Durango, lo que se habrá de referir, en lo sucesivo, como nivel experimental de la muestra-1(M1), la cual presentó una alta contaminación de metales pesados, tales como Pb (0.69 ppm), Cu (230.5 ppm), Cr (4.18 ppm), Ni

(0.256ppm), Zn (115.9 ppm), Mn (123.3 ppm), Cd (7.8 ppm) y Ca (463 ppm). Es así que se tomaron estas concentraciones individuales de metales presentes en agua, como referencia para determinar la dosificación, tanto de surfactante, como de agente de humectación (n-heptano) y del agente de aglomeración (CaCl_2), utilizando, como se mencionó en el capítulo anterior (IV. Metodología), dos diferentes agentes de precipitación [NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$] y dos diferentes extractos de *Agave* (*A. lechuguilla* y *A. tequilana*), basados en un diseño experimental factorial de bloques al azar, tomando como variables independientes tres niveles de magnitud de pH y tres niveles de dosificación de surfactante y, como variable dependiente, se asumieron las concentraciones residuales de Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Cd, Ca y Na, para cada experimento, realizado por triplicado para, posteriormente, realizar un análisis estadístico que verificase la bondad de ajuste en el análisis MANOVA. Se obtuvo, asimismo, el coeficiente de determinación de Pearson (R^2) y el análisis de varianza para cada uno de los factores, utilizando (F) del estadístico de Fisher. Se verificaron los supuestos de Gauss- Markov y, posteriormente, se utilizó la prueba de diferencia mínima significativa para evaluar la comparación de medias.

VI.4.3.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante.

La aplicación de extractos de *A. lechuguilla* en la remoción de metales pesados presentes en aguas reales, resultó ser efectiva, toda vez que se alcanzaron niveles de remoción superiores al 99.95% (por debajo del límite de detección del equipo) en algunos metales, lo que confirma la eficiente hidrofobización de los coloides en la segunda etapa de TAE, para continuar, de manera eficiente, con la etapa final de aglomeración.

VI.4.3.1.1 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

Con base en el diseño descrito anteriormente, se realizaron 27 tratamientos para este objetivo específico, empleando solución 1M de Na(OH) como agente de precipitación y extracto de *A. lechuguilla* como surfactante, llevando a cabo el análisis de concentración residual de los metales pesados por espectrofotometría de absorción atómica, obteniendo, de esa manera, los siguientes resultados (Cuadro 22a y 22 b):

Cuadro 22a. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

		Pb ug/L (ppb)	Cu mg/L (ppm)	Cr ug/L (ppm)	Ni mg/L (ppm)	Zn mg/L (ppm)
Conc. Inic.		2140.0	210.94	121.0	0.645	9.74
Dosis Extracto	pH					
0.3	11	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.01	2.68 ± 0.66	0.08 ± 0.00	0.19 ± 0.01
0.5	11	0.13 ± 0.10	0.15 ± 0.01	1.64 ± 0.15	0.03 ± 0.02	0.19 ± 0.00
1	11	0.25 ± 0.00	0.39 ± 0.03	0.51 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.01 ± 0.01
0.3	10	0.42 ± 0.27	0.10 ± 0.00	0.62 ± 0.00	0.16 ± 0.05	0.01 ± 0.00
0.5	10	0.68 ± 0.08	0.18 ± 0.03	0.94 ± 0.16	0.14 ± 0.04	0.01 ± 0.01
1	10	0.09 ± 0.13	0.39 ± 0.05	0.48 ± 0.05	0.13 ± 0.07	0.01 ± 0.02
0.3	9	1.96 ± 0.47	0.24 ± 0.07	0.60 ± 0.14	0.17 ± 0.07	0.26 ± 0.03
0.5	9	1.52 ± 0.08	0.26 ± 0.04	0.43 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.23 ± 0.04
1	9	1.78 ± 0.15	0.66 ± 0.13	0.51 ± 0.07	0.17 ± 0.07	0.28 ± 0.03
NOM-127-SSA1- 1994-MOD		10.0	2.0	50	0.060	5.00
NOM-001-ECOL- 1996		200- 10000	4-6	500- 1500	2-4	10-20

Cuadro 22b. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

		Mn mg/L (ppm)	Cd mg/L (ppm)	Ca mg/L (ppm)	Na mg/L (ppm)
Conc. Inic.		111.25	5.25	438.74	463
Dosis Extracto	pH				
0.3	11	0.03 ± 0.01	4.53E-04 ± 0.00	238.28 ± 5.5	1033.7 ± 18.6
0.5	11	0.03 ± 0.01	2.72E-04 ± 0.00	234.64 ± 4.5	1003.8 ± 15.1
1	11	0.04 ± 0.01	1.49E-03 ± 0.00	442.81 ± 13.4	732.73 ± 0.8
0.3	10	1.41 ± 0.76	0.11 ± 0.03	525.35 ± 36.4	653.08 ± 53.1
0.5	10	0.34 ± 0.29	0.08 ± 0.02	496.33 ± 4.2	625.71 ± 5.9
1	10	0.39 ± 0.25	0.05 ± 0.05	473.65 ± 10.3	627.67 ± 48.6
0.3	9	30.56 ± 3.79	1.12 ± 0.02	502.68 ± 3.3	354.03 ± 18.8
0.5	9	26.79 ± 3.21	0.94 ± 0.10	502.68 ± 3.6	369.66 ± 13.0
1	9	37.46 ± 8.98	1.34 ± 0.34	496.93 ± 8.4	332.04 ± 28.8
NOM-127-SSA1-1994-MOD		0.15	0.005	400	200
NOM-001-ECOL-1996		2.0	0.05-0.4	N/A	N/A

En el Cuadro 22a, se observa que la remoción de metales como Pb, Cu, Cr, Ni, y Zn es óptima, ya que después de la aplicación de la TAE, estos metales cumplen con las especificación de la NOM-127-SSA1-1994, lo que también cumple para todas las magnitudes de pH y para todos los niveles de dosificación de surfactante ($g_{\text{extracto}}/g_{\text{metal}}$), no así para manganeso (Cuadro 22b), indicando con ello que la solución no llegó a la sobresaturación y, por tanto, no existía la presencia completa de Mn (II) en el coloide formado, para el cual, solo podría cumplirse con la normatividad de calidad del agua a un pH=11.0 de precipitación, mientras que para una neutralización de la solución con 1M de NaOH, hasta alcanzar una magnitud de pH=10.0, solo se cumple con las especificaciones para agua de descarga a cuerpos de agua de la NOM-001-ECOL-1996, lo que coincide con la máxima precipitación para este metal (Armenante, 1997).

Situación similar ocurre en el caso del Cadmio (Cuadro 22b), cuyo comportamiento sigue la misma tendencia del manganeso, dado que también requiere de magnitudes de pH=11.0, para su completa precipitación en agua. Es por ello que para magnitudes más bajas de pH (10.0 y 9.0), durante el proceso de precipitación, estos cationes (Mn^{2+} y Cd^{2+}) no alcanzan la completa precipitación, reflejando altos valores de concentración residual y, en consecuencia, solo cumplen con las especificaciones de la NOM-001-ECOL-1996, para descargas residuales en aguas y bienes nacionales.

En el caso del calcio residual (Cuadro 22b), solo se cumple con la normatividad en la magnitud de pH más alta y con las dosificaciones de biosurfactante más bajas, lo cual indica que existe una sobresaturación de iones Ca^{2+} por la adición de $CaCl_2$, en la última etapa de TAE.

En lo que respecta al sodio residual (cuadro 22b), en ningún experimento se cumple con la norma, lo que indica que la presencia de este agente de precipitación (NaOH) sobresatura el sistema y, por ese motivo, se plantea la imperiosa necesidad de buscar otra alternativa.

El Cuadro 23, muestra los porcentajes de remoción de los metales presentes en el agua subterránea, al final de la aplicación de TAE, mostrando niveles de remoción superiores al 99% para el caso particular de Pb, Cu, Cr y Zn, lo que concuerda con Miretzky y col. (2005), quienes también obtuvieron eficiencias altas de remoción de metales pesados en agua. En el caso del Ni, Mn, y Cd, los porcentajes decrecen cuando en la precipitación inicial la magnitud del pH=9.0, obteniendo rendimientos inferiores de hasta un 25% menor que lo observado, para esos mismos elementos a magnitudes de pH mayores (10.0 y 11.0). Caso contrario se observa para el cromo, ya que bajo una magnitud de pH=9.0 durante la precipitación, se observan porcentajes de remoción de 99.02-99.29%, observando que a una mayor magnitud de pH=11.0, el porcentaje de remoción llega a disminuir hasta un 95.58%.

En el caso del zinc (Cuadro 23a), se tiene un pH inicial óptimo de 10.0, ya que su porcentaje de remoción disminuye bajo otras magnitudes de pH (9.0 y 11.0), respectivamente, lo cual concuerda con Kongsricharoern y Polprasert, (1995), quienes señalan que incluso en la magnitud ideal de pH para remover un metal,

puede suceder que éste también se rediluya en la solución. En nuestro estudio para experimentos de remoción de Zn^{2+} , presente en agua subterránea, la magnitud óptima de pH fue 9.0, observando rendimientos inferiores de hasta un 25% para otras magnitudes de pH (10.0 y 11.0).

El Cuadro 24, muestra asimismo, las características finales del agua real tratada por la TAE, como pH_{final} , y la conductividad eléctrica final (CE_{final}). Se observa que todas las magnitudes de pH_{final} , a excepción de los valores en los extremos del diseño experimental, se encuentran acordes con la normatividad para agua potable, mientras que CE_{final} , se encuentra acorde con la NOM- 001-ECOL-1996. Podemos concluir para esta serie de experimentos, que el valor de pH_{final} depende del pH inicial del experimento, existiendo una relación directa entre ellos; a menor pH inicial, menor es el pH final después de la aplicación de la técnica.

Cuadro 23a. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

		Pb (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)
Dosis Extracto	pH				
0.3	11	99.996 ± 0.00	99.96 ± 0.01	95.58 ± 1.09	73.82 ± 0.00
0.5	11	99.99 ± 0.00	99.93 ± 0.01	97.30 ± 0.24	90.10 ± 5.64
1	11	99.99 ± 0.00	99.82 ± 0.02	99.16 ± 0.04	60.33 ± 7.72
0.3	10	99.98 ± 0.01	99.95 ± 0.00	98.97 ± 0.00	51.41 ± 15.44
0.5	10	99.97 ± 0.00	99.92 ± 0.02	98.45 ± 0.27	55.87 ± 13.37
1	10	99.996 ± 0.01	99.82 ± 0.03	99.21 ± 0.09	60.33 ± 20.43
0.3	9	99.91 ± 0.02	99.88 ± 0.03	99.02 ± 0.24	46.96 ± 20.43
0.5	9	99.93 ± 0.00	99.87 ± 0.02	99.29 ± 0.04	46.96 ± 7.72
1	9	99.92 ± 0.01	99.69 ± 0.06	99.16 ± 0.11	46.96 ± 20.43

Cuadro 23b. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

Dosis extracto	pH	Zn (%)	Mn (%)	Cd (%)
		115.9	123.3	
0.3	11	96.00 ± 0.14	99.98 ± 0.01	99.99 ± 0.01
0.5	11	96.13 ± 0.09	99.97 ± 0.01	99.99 ± 0.00
1	11	99.88 ± 0.13	99.96 ± 0.01	99.97 ± 0.00
0.3	10	99.85 ± 0.05	98.73 ± 0.68	97.88 ± 0.51
0.5	10	99.74 ± 0.17	99.69 ± 0.26	98.49 ± 0.31
1	10	99.74 ± 0.31	99.65 ± 0.49	98.96 ± 0.93
0.3	9	94.64 ± 0.56	72.53 ± 3.41	78.69 ± 0.35
0.5	9	95.34 ± 0.79	75.92 ± 2.88	82.00 ± 1.84
1	9	94.21 ± 0.61	66.32 ± 8.07	74.50 ± 6.56

Cuadro 24. Características finales del agua tratada después de la remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

Dosis extracto	pH Inicial	pH final	Cond final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0.3	11	9.07 ± 1.12	4.94 ± 0.02
0.5	11	7.60 ± 0.69	4.80 ± 0.06
1	11	8.57 ± 0.31	4.81 ± 0.05
0.3	10	8.07 ± 0.06	4.78 ± 0.05
0.5	10	8.03 ± 0.21	4.80 ± 0.04
1	10	8.33 ± 0.38	4.77 ± 0.05
0.3	9	6.87 ± 0.12	4.55 ± 0.07
0.5	9	6.67 ± 0.06	4.57 ± 0.03
1	9	6.37 ± 0.12	4.47 ± 0.01
NOM-127-SSA1-1994-MOD		6.5-8.6	($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C) ≤ 0,06 < 0,1
NOM-001-ECOL-1996		5.0-10	N/E ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C) ≤ 2000 < 15000

VI.4.3.1.2 Remoción de metales pesados presentes en aguas reales por la TAE, utilizando extractos de *A. lechuguilla* como biosurfactante e hidróxido de Calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

Con base en el diseño descrito anteriormente, también se realizaron 27 tratamientos en total para este caso, donde se utilizó Ca(OH)₂ como agente de precipitación y extracto de *A. lechuguilla* como surfactante, utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración residual de metales en el sistema, mostrando los siguientes resultados (Cuadro 25a y 25b):

Cuadro 25a. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)₂ y extracto de *A. lechuguilla* (p<0.05).

		Pb ug/L (ppb)	Cu mg/L (ppm)	Cr ug/L (ppb)	Ni mg/L (ppm)
Conc. Inic.		690	230.5	4180.0	0.256
Dosis Extracto	pH				
0.3	9	[Pb]>0.0005	0.36 ± 0.01	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.5	9	1.06 ± 0.08	0.08 ± 0.01	0.65	[Ni]>0.002
1	9	2.02 ± 0.08	0.08 ± 0.03	0.07	[Ni]>0.002
0.3	10	[Pb]>0.0005	0.23 ± 0.10	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.5	10	[Pb]>0.0005	0.42 ± 0.02	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
1	10	1.55 ± 0.22	0.22 ± 0.05	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.3	11	[Pb]>0.0005	0.31 ± 0.04	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.5	11	[Pb]>0.0005	0.45 ± 0.01	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
1	11	[Pb]>0.0005	1.08 ± 0.09	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
NOM-127-SSA1-1994-MOD		10.0	2.0	50	0.060
NOM-001-ECOL-1996		200-10000	4-6	500-1500	2-4

Cuadro 25b. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

		Zn mg/L (ppm)	Mn mg/L (ppm)	Cd mg/L (ppm)	Na mg/L (ppm)
Conc. Inic.		115.9	123.3	7.80	463
Dosis Extracto	pH				
0.3	9	0.72±0.003	21.420±0.91	4.53E-04 ± 0.00	45.633±0.32
0.5	9	0.002±0.002	19.420±1.58	2.72E-04 ± 0.00	45.233±0.61
1	9	0.003±0.003	19.300±2.37	1.49E-03 ± 0.00	45.067±0.15
0.3	10	[Cd]>0.002	1.817 ±2.40	[Cd]>0.002	45.067 ± 0.47
0.5	10	[Cd]>0.002	0.821 ±0.12	[Cd]>0.002	45.000 ± 1.05
1	10	[Cd]>0.002	0.980±0.21	[Cd]>0.002	45.333 ± 0.31
0.3	11	[Cd]>0.002	[Mn]>0.002	[Cd]>0.002	45.767 ± 0.31
0.5	11	[Cd]>0.002	[Mn]>0.002	[Cd]>0.002	45.600 ± 0.46
1	11	[Cd]>0.002	[Mn]>0.002	[Cd]>0.002	44.033 ± 1.17
NOM-127-SSA1-1994-MOD		5.00		0.005	400
NOM-001-ECOL-1996		10-20		0.05-0.4	N/A

En el Cuadro 25a , se observa que la remoción de los metales Pb, Cu, Cr, Ni, y Zn (Cuadro 25b) es óptima, ya que después de la aplicación de la TAE, la concentración de éstos cumple con las especificaciones de la NOM-127-SSA1-1994, para todas las magnitudes de pH, con respecto a todos los experimentos realizados en todos los niveles de dosificación de surfactante en ($g_{\text{extracto}}/g_{\text{metal}}$), no así para Manganeso (Cuadro 25b), indicando con ello, que la solución no alcanzó la sobresaturación y por tanto, no existe la presencia completa del Manganeso en el coloide formado en las magnitudes de pH=9.0 y pH=10.0, cumpliendo solo a pH=11.0, para este elemento, con la normatividad (NOM-127-SSA1-1994), lo que coincide con la máxima precipitación para este metal (Armenante, 1997).

Situación similar ocurre para el Cadmio (Cuadro 25a), que también presenta magnitudes óptimas de pH de precipitación de 10.0 y 11.0, mientras que para magnitudes más bajas de pH (9.0), se registran valores de concentración residual que tampoco cumplen con la norma (NOM-127-SSA1-1994). En lo que respecta al sodio residual (Cuadro 25b), la concentración final se encuentra dentro de los valores que especifica la norma para agua potable, lo que indica que el cambio de agente de precipitación [Ca(OH)_2 en lugar de NaOH] representó una buena

alternativa, resolviendo así el problema de la concentración final de sodio en el sistema, ya que se tuvo una remoción de este elemento del 90% en todos los tratamientos.

El Cuadro 26a, muestra los porcentajes de remoción de los metales en agua real, en donde, para el caso de Pb, Cu, Cr y Zn (Cuadro 26b), se observan porcentajes de remoción superiores al 99%, lo que concuerda con Miretzky y col. (2005), quienes también obtuvieron eficiencias altas en la remoción de esos metales pesados. En el caso de Ni, Mn, y Cd (Cuadro 26b) ; los porcentajes decrecen cuando la magnitud de pH es 9.0, teniendo rendimientos inferiores de hasta un 25% menos que lo alcanzado en otras magnitudes magnitudes de pH (10.0 y 11.0). Caso contrario presentó en comportamiento del cromo, en donde a un pH=9.0, se observan porcentajes de remoción de 99.02-99.29%, mientras que en un pH=11.0, el porcentaje de remoción llega a disminuir hasta un 95.58, por las razones de ineficiente sobresaturación del sistema acuoso con estos metales, antes explicado.

Cuadro 26a. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

Dosis Extracto	pH	Pb	Cu	Cr	Ni
		(%)	(%)	(%)	(%)
0.3	9	%<99.95	99.84± 0.01	%<99.95	%<99.95
0.5	9	99.85±0.34	99.89 ± 0.03	%<99.95	%<99.95
1	9	99.71±0.13	99.68 ± 0.03	%<99.95	%<99.95
0.3	10	%<99.95	99.90 ± 0.04	%<99.95	%<99.95
0.5	10	%<99.95	99.82 ± 0.01	%<99.95	%<99.95
1	10	%<99.95	99.50 ± 0.09	%<99.95	%<99.95
0.3	11	99.77±0.06	99.87 ± 0.02	%<99.95	%<99.95
0.5	11	%<99.95	99.81 ± 0.01	%<99.95	%<99.95
1	11	%<99.95	99.53 ± 0.04	%<99.95	%<99.95

Cuadro 26b. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

Dosis extracto	pH	Zn	Mn	Cd
		(%)	(%)	(%)
0.3	9	86.77 ± 6.90	81.52 ± 0.79	99.42 ± 0.01
0.5	9	78.44 ± 4.56	83.24 ± 1.36	99.48 ± 0.00
1	9	85.18 ± 2.07	83.35 ± 2.05	99.94 ± 0.00
0.3	10	% < 99.95	98.43 ± 2.07	% < 99.95
0.5	10	% < 99.95	99.29 ± 0.10	% < 99.95
1	10	% < 99.95	99.15 ± 0.18	% < 99.95
0.3	11	% < 99.95	% < 99.99	% < 99.95
0.5	11	% < 99.95	% < 99.99	% < 99.95
1	11	% < 99.95	99.95 ± 0.02	% < 99.95

En el caso del zinc, se alcanza una magnitud óptima de pH inicial igual a 10.0 y 11.0, mientras que su porcentaje de remoción disminuye en otras magnitudes de pH (9.0), respectivamente (Cuadro 26b), lo cual concuerda con Kongsricharoen y Polprasert, (1995), quienes estudiaron la relación que guarda la magnitud de pH respecto a la redisolución del metal en forma de cationes metálicos en el sistema acuoso. En este trabajo, el pH óptimo de precipitación inicial es 10.0 y 11.0, y se obtuvieron rendimientos inferiores, de hasta un 25% menor, bajo una magnitud experimental de pH=9.0.

El Cuadro 27, muestra las características finales del agua real tratada por la TAE, como pH_{final} y CE_{final} , observando que todas las magnitudes de pH_{final} , a excepción de los valores en los extremos del diseño experimental, se encuentran acordes con la normatividad para agua potable (NOM-127-SSA1-1994), mientras que la conductividad eléctrica (CE_{final}) se encuentra acorde con la NOM-001-ECOL-1996. Se demuestra, para esta serie de experimentos que utiliza $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como biosurfactante, al igual que lo observado anteriormente, con la adición de NaOH, y empleando *A. lechuguilla*, que el valor de pH_{final} depende del pH inicial del experimento, existiendo una relación directa entre ellos; a menor pH inicial, menor es el pH final después de la aplicación de la técnica.

Cuadro 27. Características finales del agua después del tratamiento para la remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y extracto de *A. lechuguilla* ($p < 0.05$).

Dosis extracto	pH Inicial	pH final	Cond final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0.3	9	8.23 \pm 1.85	4.88 \pm 0.48
0.5	9	8.11 \pm 0.09	5.03 \pm 0.02
1	9	8.23 \pm 0.06	5.39 \pm 0.60
0.3	10	9.03 \pm 0.46	5.01 \pm 0.02
0.5	10	9.13 \pm 0.06	4.76 \pm 0.03
1	10	9.13 \pm 0.06	4.85 \pm 0.08
0.3	11	10.07 \pm 0.06	4.95 \pm 0.04
0.5	11	10.13 \pm 0.06	4.91 \pm 0.02
1	11	10.10 \pm 0.00	4.77 \pm 0.07
NOM-127-SSA1-1994-MOD		6.5-8.6	($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C) \leq 0,06 < 0,1
NOM-001-ECOL-1996		5.0-10	N/E ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C) \leq 2000 < 15000

VI.4.3.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante.

La aplicación de extractos de *A. tequilana* resultó ser eficiente para la remoción de metales pesados presentes en aguas reales, su eficiencia fue, sin embargo, levemente inferior a la obtenida mediante la aplicación de extractos de *A. lechuguilla*, dada la mayor presencia de saponinas por unidad de masa foliar para este último.

VI.4.3.2.1 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

En general la TAE funcionó de manera eficiente en la remoción de metales pesados utilizando un extracto de *A. tequilana* como biosurfactante, logrando eficiencias de remoción superiores al 99.9% para Pb y Cu, de donde fueron

obtenidos los parámetros fisicoquímicos óptimos, para los experimentos con soluciones acuosas, y trasladados para esta serie de experimentos, de acuerdo a lo desarrollado en el capítulo anterior (IV. Metodología). Para esta serie de experimentos, empleando NaOH como agente de precipitación de metales en agua, se obtuvieron concentraciones finales para estos elementos (residuales), dentro de las especificaciones de la norma NOM-127-SSA1-1994 (Cuadro 28a y 28b), no obstante que para Cd y Mn (Cuadro 28b), se obtiene un comportamiento similar al obtenido con el uso de *A. lechuguilla*, debido a la alta magnitud de pH inicial elegida en la etapa de precipitación que, al igual que ocurrió en el caso anterior, con el uso de lechuguilla, es un factor significativo a lo largo del empleo de la técnica (TAE).

Cuadro 28a. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. tequilana* ($p < 0.05$).

		Pb ug/L (ppb)	Cu mg/L (ppm)	Cr ug/L (ppb)	Ni mg/L (ppm)	Zn mg/L (ppm)
Conc. Inic.		2140.0	210.94	121.0	0.645	9.74
Dosis	pH					
Extracto						
0.3	11	4.50 ± 2.05	0.44 ± 0.04	1.70 ± 0.15	0.12 ± 0.03	0.21 ± 0.01
0.5	11	0.37 ± 0.35	0.68 ± 0.11	0.60 ± 0.42	0.17 ± 0.02	0.21 ± 0.01
1	11	2.57 ± 1.34	2.26 ± 0.04	0.70 ± 0.67	0.19 ± 0.02	0.20 ± 0.01
0.3	10	0.25 ± 0.23	0.48 ± 0.05	0.94 ± 0.08	0.14 ± 0.05	0.20 ± 0.01
0.5	10	1.08 ± 0.68	0.86 ± 0.03	1.59 ± 1.26	0.19 ± 0.02	0.21 ± 0.01
1	10	1.83 ± 0.80	2.32 ± 0.05	0.65 ± 0.08	0.04 ± 0.02	0.23 ± 0.01
0.3	9	1.87 ± 0.53	0.60 ± 0.06	1.04 ± 0.14	0.07 ± 0.02	0.41 ± 0.10
0.5	9	2.70 ± 0.08	1.18 ± 0.07	0.89 ± 0.06	0.05 ± 0.00	0.53 ± 0.11
1	9	2.44 ± 0.40	2.96 ± 0.10	0.69 ± 0.19	0.06 ± 0.02	0.53 ± 0.08
NOM-127-SSA1-1994-MOD		10.0	2.0	50	0.060	5.00
NOM-001-ECOL-1996		200-10000	4-6	500-1500	2-4	10-20

Cuadro 28b. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. tequilana* ($p < 0.05$).

		Mn mg/L (ppm)	Cd mg/L (ppm)	Ca mg/L (ppm)	Na mg/L (ppm)
Conc. Inic.		111.25	5.25	438.74	463
Dosis Extracto	pH				
0.3	11	0.46 ± 0.47	0.04 ± 0.04	349.72 ± 11.82	1116.16 ± 20.37
0.5	11	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.04	265.95 ± 82.12	1056.37 ± 37.66
1	11	0.06 ± 0.01	0.00 ± 0.00	209.87 ± 24.99	1038.59 ± 51.80
0.3	10	2.02 ± 0.26	0.08 ± 0.03	263.04 ± 11.58	920.21 ± 4.37
0.5	10	2.39 ± 1.47	0.13 ± 0.06	272.87 ± 2.27	813.96 ± 172.83
1	10	4.43 ± 1.60	0.22 ± 0.06	269.60 ± 7.11	835.77 ± 11.26
0.3	9	32.30 ± 12.56	0.60 ± 0.49	280.16 ± 4.55	629.72 ± 74.89
0.5	9	37.99 ± 6.31	1.25 ± 0.23	277.97 ± 4.42	603.86 ± 34.20
1	9	34.96 ± 6.63	1.11 ± 0.17	276.52 ± 1.89	604.27 ± 30.89
NOM-127-SSA1- 1994-MOD		0.15	0.005	400	200

El porcentaje de remoción para Cr (Cuadro 29a), se mantiene dentro de los mismos niveles de remoción obtenidos con el uso de extracto de lechuguilla, en tanto que para Zn, el porcentaje de remoción decrece significativamente cuando la magnitud de pH es menor (9.0), como ya se había señalado anteriormente. En el caso del Ni, los porcentajes de remoción (Cuadro 29a) se mantuvieron bajos debido a la magnitud baja de pH de precipitación (9.0), lo cual concuerda con Prinetto y col. (2000), quienes señalan la presencia de Ni residual en sus experimentos de remoción en agua, debido a un valor de pH bajo, de la misma manera; Armenante (1997), afirma que la solubilidad del Ni en solución disminuye a su punto mínimo en magnitudes de pH mayores.

Cuadro 29a. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. tequilana* (p<0.05).

Dosis Extracto	pH	Pb	Cu	Cr	Ni
		(%)	(%)	(%)	(%)
0.3	11	99.79± 0.10	99.79± 0.02	97.19 ± 0.24	64.05 ± 9.77
0.5	11	99.98 ± 0.02	99.68 ± 0.05	99.00 ± 0.70	47.77 ± 5.64
1	11	99.88 ± 0.06	98.93 ± 0.02	98.85 ± 1.10	41.26 ± 5.64
0.3	10	99.99 ± 0.01	99.77 ± 0.03	98.44 ± 0.14	57.54 ± 14.92
0.5	10	99.95 ± 0.03	99.59 ± 0.02	97.38 ± 2.08	41.26 ± 5.64
1	10	99.91 ± 0.04	98.90 ± 0.03	98.93 ± 0.13	86.84 ± 5.64
0.3	9	99.91 ± 0.02	99.72 ± 0.03	98.29 ± 0.23	77.08 ± 5.64
0.5	9	99.87 ± 0.00	99.44 ± 0.03	98.52 ± 0.10	83.59 ± 0.00
1	9	99.89 ± 0.02	98.59 ± 0.05	98.86 ± 0.32	80.33 ± 5.64

Cuadro 29b. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. tequilana* (p<0.05).

Dosis extracto	pH	Zn	Mn	Cd
		(%)	(%)	(%)
			115.9	123.3
0.3	11	95.72± 0.24	99.59 ± 0.42	99.16± 0.68
0.5	11	95.75 ± 0.19	99.98 ± 0.02	99.49± 0.83
1	11	95.88 ± 0.14	99.94 ± 0.01	99.98± 0.00
0.3	10	95.91 ± 0.24	98.18 ± 0.23	98.44± 0.60
0.5	10	95.66 ± 0.16	97.85 ± 1.32	97.53± 1.23
1	10	95.25 ± 0.29	96.02 ± 1.43	95.90± 1.22
0.3	9	91.57 ± 2.08	70.97 ± 11.29	88.56± 9.36
0.5	9	89.06 ± 2.29	65.85 ± 5.67	76.17± 4.41
1	9	89.09 ± 1.62	68.57 ± 5.96	78.77± 3.22

Cabe señalar que con el uso del extracto de tequilana como surfactante, la concentración de calcio es menor, que lo observado con el uso de lechuguilla, obteniendo para todos los tratamientos, que la concentración residual de calcio satisface los límites de la NOM-127-SSA1-1994, lo cual indica que existe una mayor adsorción de cargas positivas en el sistema coloidal con el uso de *A. tequilana*, que con el uso de *A. lechuguilla*, y es importante señalar que, caso contrario a lo observado para el uso de lechuguilla, la concentración de sodio es mayor al utilizar el extracto de tequilana.

El Cuadro 30, muestra las características finales del agua real tratada por la TAE, como la magnitud de pH_{final} y CE_{final}, observando que todos los valores reportados, a excepción de la magnitud de pH, se encuentran acordes con la normatividad para agua potable, mientras que la conductividad eléctrica (CE_{final}), se encuentra acorde con la norma de agua para descarga (NOM- 001-ECOL-1996). Se puede observar también que, para el caso de empleo del extracto de tequilana, el valor de pH_{final} no depende tan proporcionalmente del pH inicial del experimento, como se observó para el caso de lechuguilla, en similares condiciones.

Cuadro 30. Características del agua subterránea tratada por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando NaOH y extracto de *A. tequilana* ($p < 0.05$).

DOSIS	pH Inicial	pH final	Cond final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0.3	11	6.90 \pm 0.10	5.86 \pm 0.12
0.5	11	6.87 \pm 0.15	5.12 \pm 0.67
1	11	7.07 \pm 0.35	4.83 \pm 0.02
0.3	10	7.53 \pm 0.15	4.84 \pm 0.07
0.5	10	7.10 \pm 0.10	4.79 \pm 0.10
1	10	7.20 \pm 0.52	4.69 \pm 0.11
0.3	9	7.07 \pm 0.29	4.60 \pm 0.04
0.5	9	6.87 \pm 0.06	4.50 \pm 0.05
1	9	6.83 \pm 0.06	4.52 \pm 0.04
NOM-127-SSA1-1994-MOD		6.5-8.6	($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C) $\leq 0,06 < 0,1$
NOM-001-ECOL-1996		5.0-10	N/E ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C) $\leq 2000 < 15000$

VI.4.3.2.2 Remoción de metales pesados por la TAE, utilizando extractos de *A. tequilana* como biosurfactante e hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] como agente precipitante.

La TAE funcionó de manera eficiente, en general, para la remoción de metales pesados utilizando un extracto de *A. tequilana* como biosurfactante, logrando eficiencias de remoción superiores al 99.9% para Pb y Cu, de donde fueron obtenidos los parámetros fisicoquímicos óptimos, para los experimentos con soluciones acuosas, y trasladados para esta serie de experimentos, de acuerdo a lo desarrollado en el capítulo anterior (IV. Metodología). Para esta serie de experimentos, empleando NaOH como agente de precipitación de metales en agua, se obtuvieron concentraciones finales para estos elementos (residuales), dentro de las especificaciones de la norma NOM-127-SSA1-1994 (Cuadro 31a y 31b), no obstante que para Cd y Mn (Cuadro 31b), al igual que se observó para el uso de NaOH como agente precipitante, bajo las mismas condiciones de experimentación, se obtiene un comportamiento muy parecido al obtenido con el uso de *A. lechuguilla*, debido a la alta magnitud de pH inicial elegida en la etapa de precipitación que, al igual que ocurrió en el caso anterior, con el uso de lechuguilla, es un factor significativo a lo largo del empleo de la técnica (TAE).

El porcentaje de remoción para Cr (Cuadro 32a), utilizando *A. tequilana*, es menor que el obtenido mediante el uso de extractos de *A. lechuguilla*, bajo similares condiciones de experimentación, en tanto que para Zn, el porcentaje de remoción superó el 99.95%, lo cual se encuentra por debajo de los límites de detección del equipo de EAA, obteniendo mejores niveles de remoción con el empleo de Ca(OH)₂ como agente de precipitación, que con el uso de NaOH. Similares porcentajes de remoción (>99.95%) se obtuvieron para Ni, mostrando resultados idénticos, bajo estas mismas condiciones de operación, a los obtenidos con *A. lechuguilla*.

Cuadro 31a. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de *A. tequilana* ($p < 0.05$).

		Pb ug/L (ppb)	Cu mg/L (ppm)	Cr ug/L (ppb)	Ni mg/L (ppm)
Conc. Inic.		690	230.5	4180.0	0.256
Dosis Extracto	pH				
0.3	9	0.002 ± 0.001	1.613 ± 0.02	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.5	9	0.010 ± 0.001	3.457 ± 0.15	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
1	9	0.016 ± 0.009	7.727 ± 0.54	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.3	10	0.003 ± 0.002	1.380 ± 0.11	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.5	10	0.006 ± 0.001	2.973 ± 0.09	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
1	10	0.029 ± 0.002	7.373 ± 0.09	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.3	11	0.002 ± 0.001	1.590 ± 0.18	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
0.5	11	0.004 ± 0.001	2.180 ± 0.27	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
1	11	0.011 ± 0.001	6.627 ± 0.15	[Cr]>0.002	[Ni]>0.002
NOM-127-SSA1-1994-MOD		10.0	2.0	50	0.060
NOM-001-ECOL-1996		200-10000	4-6	500-1500	2-4

Cuadro 31b. Remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)_2 y extracto de *A. tequilana* ($p < 0.05$).

		Zn mg/L (ppm)	Mn mg/L (ppm)	Cd mg/L (ppm)	Na mg/L (ppm)
Conc. Inic.		115.9	123.3	7.8	463
Dosis Extracto	pH				
0.3	9	0.070 ± 0.01	21.487 ± 4.40	0.708 ± 0.17	45.633 ± 0.70
0.5	9	0.108 ± 0.02	25.610 ± 1.03	0.781 ± 0.05	44.833 ± 0.81
1	9	0.533 ± 0.68	28.167 ± 3.71	0.738 ± 0.18	44.200 ± 1.06
0.3	10	0.033 ± 0.01	5.638 ± 1.21	0.042 ± 0.03	46.000 ± 0.20
0.5	10	0.036 ± 0.01	5.844 ± 0.12	0.030 ± 0.03	45.133 ± 0.42
1	10	0.031 ± 0.01	4.008 ± 0.99	0.005 ± 0.00	45.500 ± 0.35
0.3	11	0.006 ± 0.01	0.228 ± 0.09	0.008 ± 0.00	45.400 ± 0.40
0.5	11	0.030 ± 0.01	0.250 ± 0.06	0.007 ± 0.00	44.900 ± 0.87
1	11	0.066 ± 0.02	1.853 ± 1.34	0.005 ± 0.00	46.333 ± 0.42
NOM-127-SSA1-1994-MOD		5.00	0.15	0.005	200

NOM-001-ECOL-1996	10-20	2.0	0.05-0.4	N/A
-------------------	-------	-----	----------	-----

Cuadro 32a. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y extracto de *A. tequilana* ($p < 0.05$).

Dosis Extracto		pH	Pb (%)	Cu (%)	Cr (%)	Ni (%)
0.3	9		99.76 ± 0.08	99.30 ± 0.01	%<99.95	%<99.95
0.5	9		98.58 ± 0.08	98.50 ± 0.07	%<99.95	%<99.95
1	9		97.71 ± 1.24	96.65 ± 0.24	%<99.95	%<99.95
0.3	10		99.54 ± 0.34	99.40 ± 0.05	%<99.95	%<99.95
0.5	10		99.17 ± 0.11	98.71 ± 0.04	%<99.95	%<99.95
1	10		95.84 ± 0.29	96.80 ± 0.04	%<99.95	%<99.95
0.3	11		99.78 ± 0.15	99.31 ± 0.08	%<99.95	%<99.95
0.5	11		99.35 ± 0.17	99.05 ± 0.12	%<99.95	%<99.95
1	11		98.43 ± 0.20	97.13 ± 0.07	%<99.95	%<99.95

Cuadro 32b. Porcentaje de remoción de metales pesados por TAE, bajo el Modelo 3, utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y extracto de *A. tequilana* ($p < 0.05$).

Dosis extracto		pH	Zn (%)	Mn (%)	Cd (%)
0.3	9		72.63 ± 3.00	81.5 ± 3.80	99.43 ± 0.14
0.5	9		57.79 ± 6.32	77.9 ± 0.89	99.37 ± 0.04
1	9		46.13 ± 2.62	75.7 ± 3.20	99.40 ± 0.15
0.3	10		87.12 ± 4.67	95.1 ± 1.05	99.97 ± 0.02
0.5	10		85.91 ± 2.78	95.0 ± 0.10	99.98 ± 0.02
1	10		87.86 ± 4.22	96.5 ± 0.85	100.00 ± 0.00
0.3	11		97.70 ± 1.98	99.8 ± 0.08	99.99 ± 0.00
0.5	11		88.18 ± 5.57	99.8 ± 0.05	99.99 ± 0.00
1	11		74.21 ± 6.32	98.4 ± 1.15	99.999 ± 0.00

El cuadro 33, muestra las características finales del agua real tratada por la TAE, como pH_{final} y CE_{final} . Se observa que todos los valores, a excepción de la magnitud

de pH final, son acordes con la normatividad (NOM- 001-ECOL-1996). Se observa, también, que en el caso del extracto de tequilana, el valor de pH_{final} depende del pH inicial del experimento.

Cuadro 33. Características del agua subterránea antes y después de la aplicación de TAE, bajo el Modelo 3, utilizando Ca(OH)₂ y extracto de *A. tequilana* (p<0.05).

DOSIS	pH Inicial	pH final	Cond final (uS/cm)
0.3	9	8.13 ± 0.12	5.04 ± 0.12
0.5	9	8.10 ± 0.00	4.94 ± 0.12
1	9	8.13 ± 0.06	4.93 ± 0.12
0.3	10	8.50 ± 0.10	5.00 ± 0.12
0.5	10	8.47 ± 0.06	4.97 ± 0.12
1	10	8.57 ± 0.12	4.81 ± 0.12
0.3	11	9.13 ± 0.06	4.85 ± 0.07
0.5	11	9.23 ± 0.06	4.89 ± 0.08
1	11	8.63 ± 0.15	4.84 ± 0.09
NOM-127-SSA1-1994-MOD		6.5-8.6	(μS/cm a 25°C) ≤ 0,06 < 0,1
NOM-001-ECOL-1996		5.0-10	N/E (μS/cm a 25°C) ≤ 2000 < 15000

VI.4.3.3 Comparación de la aplicación de los extractos lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de metales pesados presentes en aguas reales, utilizando hidróxido de sodio como agente de precipitación.

A pesar de que se obtuvieron niveles de remoción por encima del 94% para Pb, Cu, Cr y Zn, en los experimentos con aguas reales, en los gráficos de superficie de respuesta con ajuste cuadrático (Figs. 64, 65, 66 y 68), se advierten ligeras diferencias entre los distintos tratamientos, teniendo en cuenta todas las variables del sistema, para cada biosurfactante y para cada magnitud de pH, en cada uno de los niveles de dosificación y para cada metal. Se aprecian tendencias distintas tanto en las dosis de extracto aplicadas (0.3, 0.5, 1.0 g de extracto/g de metal), como en la magnitud de pH inicial (9.0, 10.0 y 11.0 ppm), lo que pone de manifiesto la interacción entre dichas variables. En los siguientes gráficos de superficie de

respuesta; se comparan los resultados de la aplicación de los diferentes extractos con cada metal en particular, donde se observan comportamientos diferentes que se describen a continuación.

VI.4.3.3.1 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Plomo.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático correspondiente al plomo (Figura 63), es posible apreciar diferencias en la concentración final para ambos extractos, siendo menor la concentración en el caso de la aplicación de extracto de lechuguilla. En el caso de este biosurfactante (*A. lechuguilla*), tomando como referencia el eje que representa a la dosis de extracto, se observa que la concentración residual de plomo alcanza su punto más bajo a medida que la dosis de extracto se hace menor ($0.3 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$) y a partir de este valor la concentración residual de plomo aumenta, en tanto que para la magnitud del pH, se obtienen concentraciones menores cuando el pH es más cercano a 9. Para el extracto de tequilana la remoción alcanza un punto óptimo a un pH de 10, mientras que el eje que corresponde a la dosis se mantiene constante, indicando que hay una significancia solo con el pH.

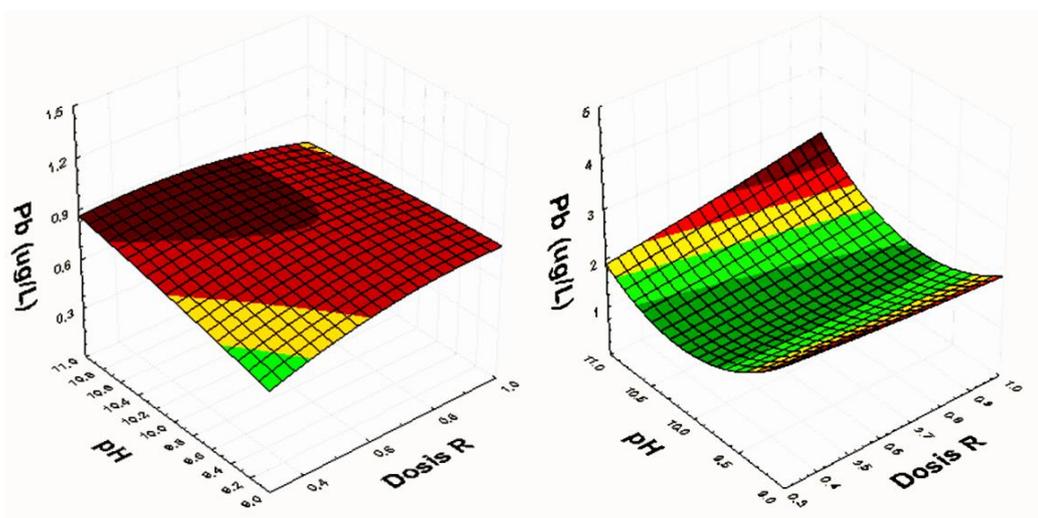


Figura 63. Superficies de respuesta para la remoción de Pb (II) en aguas reales dosificando dos extractos diferentes, *A. lechuguilla* (derecha) y *A. tequilana* (izquierda).

VI.4.3.3.2 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Cobre.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático correspondiente al cobre (Figura 64), se aprecian diferencias en la concentración final para ambos extractos, siendo menor la concentración cuando se dosificó extracto de lechuguilla. En el caso de lechuguilla, tomando como referencia el eje que representa a la dosis de extracto, se observa que la concentración residual de cobre encuentra su punto más bajo a medida que la dosis de extracto se hace mayor, teniendo como óptimo valor $0.8 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$ y, con dosificación menor, la concentración residual de cobre es mayor, en tanto que para la magnitud de pH se obtienen concentraciones menores cuando el pH es más cercano a 11. Para el extracto de tequilana, se encuentra comportamiento similar y la remoción alcanza un punto óptimo a una magnitud de $\text{pH}=11$, mientras que el eje que corresponde a la dosis se mantiene constante, indicando que hay una significancia solo con el pH, sin detectarse una tendencia significativa para el comportamiento en la dosificación.

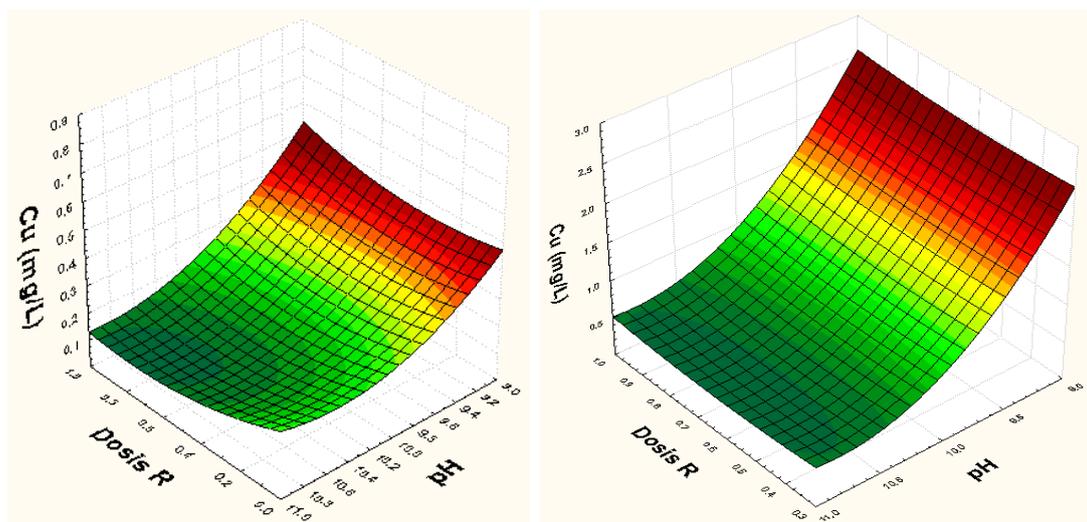


Figura 64. Superficies de respuesta para la remoción de Cu (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; lechuguilla (derecha) y tequilana (izquierda).

VI.4.3.3 Comparación de la aplicación de los extractos lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Cromo.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático correspondiente al cromo (Figura 65), se observan ligeras diferencias en la concentración final de este elemento con respecto al empleo de ambos extractos, siendo menor la concentración cuando se dosificó extracto de tequilana, bajo una magnitud de $\text{pH}=11.0$, sin embargo se observa que con una magnitud de pH baja (9.0), la concentración residual de cromo es menor para el caso de lechuguilla. Para este caso (*A. lechuguilla*) y tomando como referencia el eje que representa al $\text{pH}_{\text{inicial}}$, se observa que la concentración residual óptima de cromo se logra a medida que el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ es menor, teniendo como valor óptimo una magnitud de $\text{pH}=9.0$, en tanto que para la variable dosis de extracto de lechuguilla; no hay una interacción significativa, observando un comportamiento constante a lo largo de todo el rango de dosificación. Para el extracto de tequilana, no obstante presentar un comportamiento similar al de lechuguilla, aunque menos evidente, la remoción alcanza también un punto óptimo a $\text{pH}=9.0$, en tanto que el eje que corresponde a la dosis de extracto de tequilana ($\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$) se mantiene constante, indicando que hay una significancia solo con el pH , sin detectarse una tendencia tan significativa para el comportamiento en la dosificación.

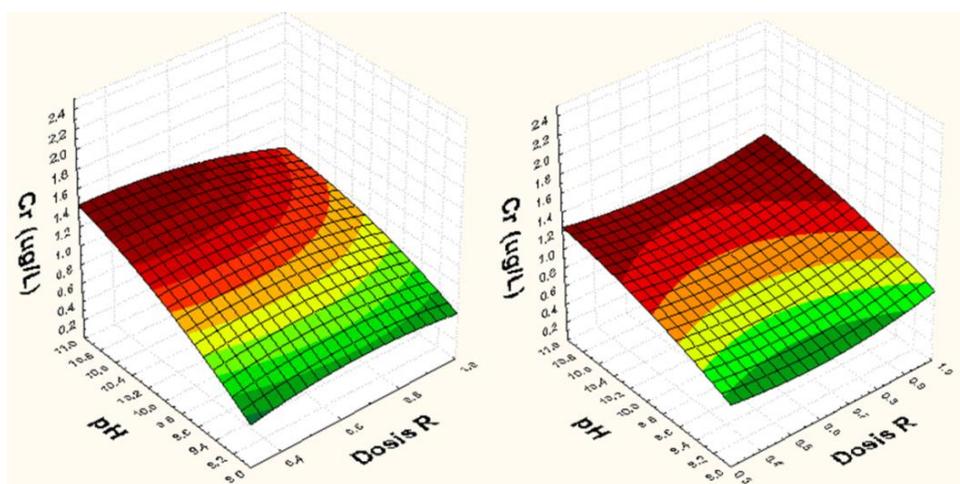


Figura 65. Superficies de respuesta para la remoción de Cromo en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; *A. lechuguilla* (derecha) y *A. tequilana* (izquierda).

VI.4.3.3.4 Comparación de la aplicación de los extractos de lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Níquel.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático correspondiente a Níquel (Figura 66), se aprecian comportamientos completamente diferentes para ambos surfactantes, y diferencias en la concentración final de este elemento al utilizar cada extracto, logrando menores concentraciones residuales cuando se dosificó extracto de tequilana. En el caso de lechuguilla, tomando como referencia el eje que representa al $pH_{inicial}$, se aprecia que la concentración residual de níquel más baja se obtuvo a pH de 10.0, aumentando la concentración final a medida que la magnitud de $pH_{inicial}$ es mayor y/o menor a $pH=10.0$. Para el caso de la variable de la dosis de extracto de lechuguilla, no hay una interacción significativa y se observa un comportamiento constante a lo largo de todo el rango de dosificación. Para el extracto de tequilana, el comportamiento es completamente diferente, la remoción alcanza un punto óptimo en magnitudes de pH extremas dentro del diseño experimental (pH 9.0 y 11.0), elevando así la concentración final (residual) de este catión cuando el pH se encuentra en puntos centrales del diseño experimental (aprox. $pH=10.0$).

En lo que respecta al eje de la dosis de extracto de tequilana ($g_{extracto}/g_{metal}$), éste se mantiene casi constante, de manera similar que ocurre para otros metales, con ligeras tendencias de menor concentración hacia los diferentes extremos del diseño experimental, indicando que hay una significancia solo con el pH, sin detectarse una tendencia significativa para el comportamiento en la dosificación en ambos casos.

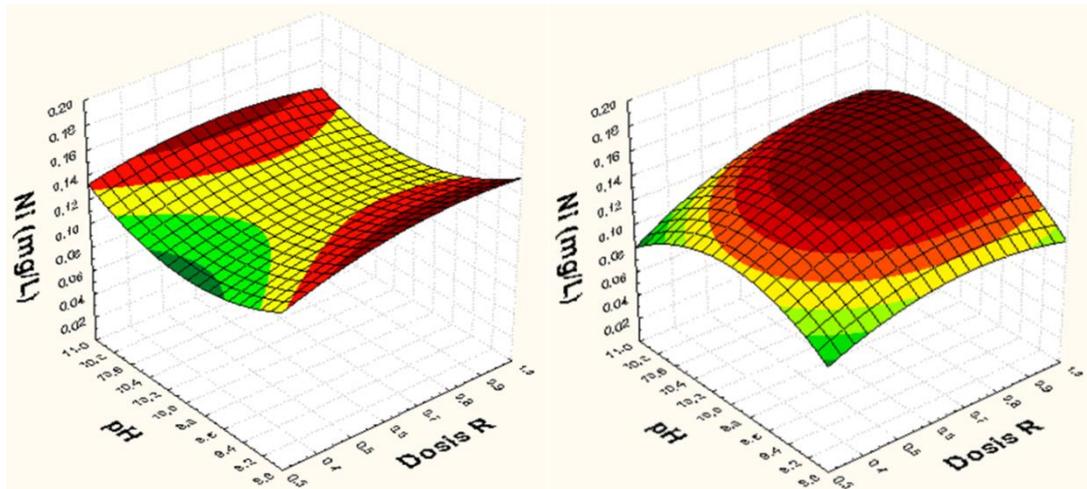


Figura 66. Superficies de respuesta para la remoción de Ni (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; *A. lechuguilla* (derecha) y *A. tequilana* (izquierda).

VI.4.3.3.5 Comparación de la aplicación de los extractos lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Zinc.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático correspondiente al Zinc (Figura 67), se observan comportamientos similares para ambos surfactantes y diferencias en la concentración final (residual) de este elemento respecto al uso de cada biosurfactante, logrando menores concentraciones residuales cuando se dosificó extracto de lechuguilla. En el caso de lechuguilla, tomando como referencia el eje que representa al $\text{pH}_{\text{inicial}}$, se aprecia que la concentración residual más baja de zinc se obtuvo a $\text{pH}=9.0$, aumentando la concentración final a medida que la magnitud de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ es mayor. Para el caso de la variable de la dosis de extracto de lechuguilla, no existe una interacción significativa y se observa un comportamiento constante a lo largo de todo el rango de dosificación.

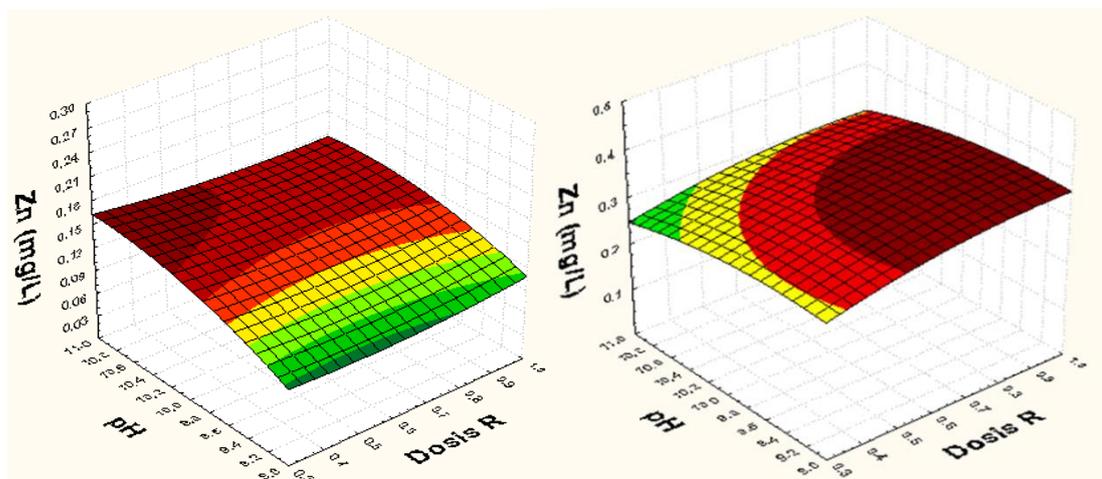


Figura 67. Superficies de respuesta para la remoción de Zn (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; *A. lechuguilla* (derecha) y *A. tequilana* (izquierda).

Para el empleo del extracto de tequilana, el comportamiento es completamente diferente, la remoción alcanza un punto óptimo en magnitudes de pH altas, teniendo como referencia los valores del diseño experimental (pH=11.0), elevando así la concentración residual de Zinc, obtenida cuando la magnitud de pH se encuentra en puntos centrales del diseño experimental (aprox. pH=10.0). En lo que respecta al eje de la dosis de extracto de tequilana ($g_{\text{extracto}}/g_{\text{metal}}$), ésta se mantiene casi constante, como habría de esperarse igualmente para otros metales, con ligeras tendencias de encontrar la menor concentración residual del elemento en la magnitud de pH=11.0. Del mismo modo que ocurre con otros metales en este diseño, no se detecta una tendencia significativa para el comportamiento en la dosificación en ambos casos.

VI.4.3.3.6 Comparación de la aplicación de los extractos lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Manganeso.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático correspondiente al Manganeso (Figura 68), se observan comportamientos completamente diferentes para el empleo de ambos surfactantes, así como diferencias en la concentración final para ambos extractos, logrando menores concentraciones residuales de este elemento cuando se dosificó extracto de lechuguilla. En el caso de lechuguilla, tomando como referencia el eje que representa al pH_{inicial}, se aprecia que la

concentración residual de manganeso más baja se obtuvo a un pH cercano a 10.0, aumentando la concentración final a medida que la magnitud de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ es mayor y menor a $\text{pH}=10.0$. Para la variable de la dosis de extracto de lechuguilla se registra una interacción significativa y se observa que existe una menor concentración residual con dosis de $0.3 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$.

Para el empleo de extracto de tequilana, el comportamiento es completamente diferente, la remoción de manganeso alcanza un punto óptimo bajo la magnitud de pH que se encuentra en los extremos del diseño experimental ($\text{pH } 9.0$ y 11.0), elevando así su concentración final (residual) cuando el pH se encuentra en puntos centrales del mismo. (aprox. $\text{pH}=10.0$). En lo que respecta al eje de la dosis de extracto de tequilana ($\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{de metal}}$), se observan ligeras tendencias de menor concentración hacia los diferentes extremos del diseño experimental, como habría de esperarse, también, para otros cationes metálicos, indicando que hay una significancia solo con el pH, sin detectarse una tendencia significativa para el comportamiento en la dosificación en ambos casos.

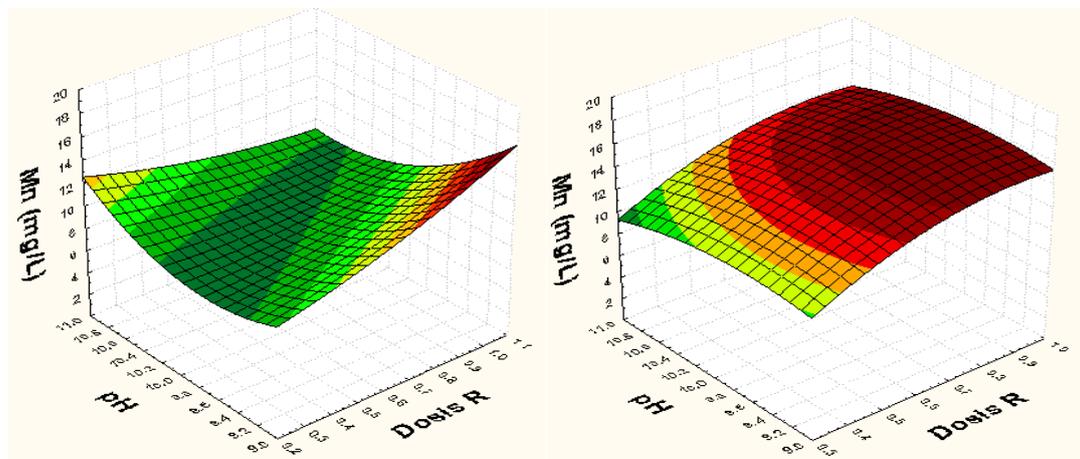


Figura 68. Superficies de respuesta para la remoción de Mn (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; A. lechuguilla (derecha) y A. tequilana (izquierda).

VI.4.3.3.7 Comparación de la aplicación de los extractos lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de Cadmio.

En el gráfico de superficie de respuesta con ajuste cuadrático correspondiente al Cadmio (Figura 69), se observan comportamientos completamente diferentes para ambos surfactantes, y diferencias en la concentración final de cadmio para ambos

extractos, logrando menores concentraciones residuales al dosificar extracto de tequilana. En el caso de lechuguilla, tomando como referencia el eje que representa al $\text{pH}_{\text{inicial}}$, se aprecia que la concentración residual de cadmio más baja se obtuvo a un pH cercano a 10.0, aumentando la concentración final a medida que la magnitud de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ es mayor y menor a esta magnitud. Para el caso de la variable de la dosis de extracto de lechuguilla, se registra la tendencia hacia una menor concentración residual, con una dosis de $0.3 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$.

En el caso de la aplicación del extracto de tequilana, se observa un comportamiento completamente diferente, puesto que la remoción de cadmio alcanza un punto óptimo en la magnitud de $\text{pH}=11.0$, elevando su concentración final cuando el pH disminuye. En lo que respecta al eje de la dosis de extracto de tequilana ($\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$), la dosis que permite la máxima remoción para este diseño es $0.3 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$, con tendencia a aumentar la concentración final cuando hay una mayor dosificación de extracto, detectándose una tendencia notable para el comportamiento en la dosificación para *A. Tequilana*.

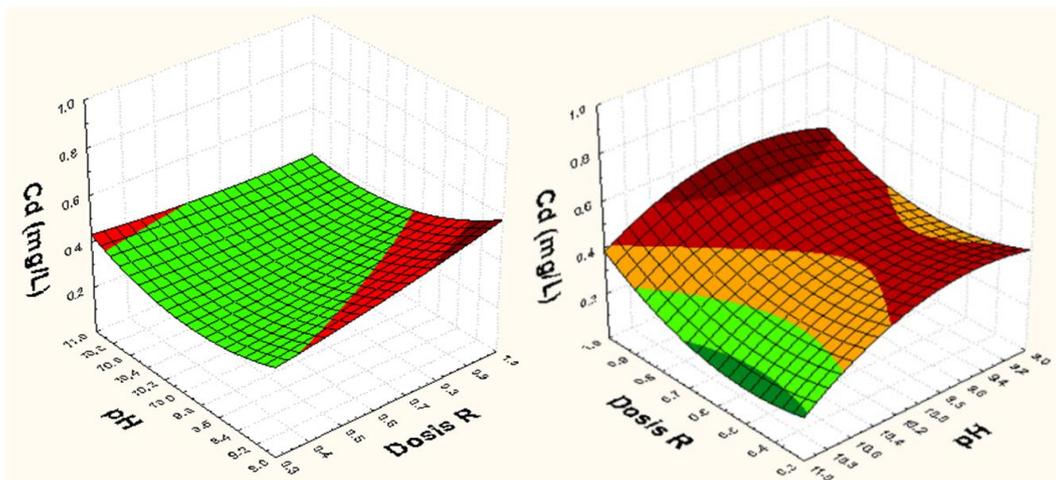


Figura 69. Superficies de respuesta para la remoción de Cd (II) en aguas reales, dosificando dos extractos diferentes; A. lechuguilla (derecha) y A. tequilana (izquierda).

La aplicación tanto de lechuguilla como de tequilana, muestra diferencias en los resultados de concentración final de cadmio (residual) como en el comportamiento que siguen en los gráficos de superficie de respuesta, lo cual pone de manifiesto

que en la remoción de metales pesados presentes en aguas reales, la interacción que generan dichos extractos es diferente, debido a que el contenido y el número de especies de saponina es distinto para cada extracto, lo cual sugiere la realización de más estudios encaminados a investigar el comportamiento de los diferentes tipos de saponinas en la remoción de metales pesados mediante la aplicación de la TAE.

VI.4.4.1 Comparación de la aplicación de los extractos lechuguilla vs extractos de tequilana en la remoción de metales pesados en aguas reales, utilizando hidróxido de calcio como agente de precipitación.

No obstante que se obtuvieron porcentajes de remoción para metales pesados presentes en muestras de agua real por encima del 99.95%, utilizando hidróxido de calcio, se advierten, en general, diferencias entre los tratamientos donde se utilizó extracto de lechuguilla y extracto de tequilana, encontrando que la aplicación del extracto de lechuguilla arroja mejores resultados en los niveles de remoción, en general, observando también la misma tendencia entre los dos distintos surfactantes, para cada magnitud de pH y en cada uno de los niveles de dosificación para cada metal. Se aprecian también ligeras tendencias tanto en las dosis de extracto aplicadas ($0.3, 0.5, 1.0 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$), manteniéndose los niveles de remoción estables, en comparación con la magnitud de pH inicial (9.0, 10.0 y 11.0 ppm), en donde se encuentra el mayor efecto, poniendo de manifiesto que, cuando se alcanza una hidrofobización completa en el sistema es posible realizar una optimización en la aplicación del extracto.

VII. CONCLUSIONES

La comparación de los picos característicos en los cromatogramas obtenidos para el extracto de lechuguilla (*A. lechuguilla*), contra el estándar utilizado, por HPLC/DAD, evidenciaron la presencia de saponinas con diferentes tiempos de retención (34.4117; 36.9343; 38.6797 min).

La comparación de los picos característicos en los cromatogramas obtenidos para el extracto *A. tequilana*, contra el estándar utilizado, por HPLC/DAD, comprobaron la presencia de saponinas con diferentes tiempos de retención (RT: 34.338; 38.299 min).

La formación de coloides en la primera etapa de la TAE, observada en las micrografías tomadas para $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{Pb}(\text{OH})_2$ por microscopía electrónica de barrido, permitió verificar la formación de estructuras microheterogéneas con un tamaño de partícula adecuado para garantizar las etapas siguientes de la TAE; hidrofobización, humectación y aglomeración.

El tamaño de partícula de plomo coloidal es menor que el de cobre coloidal, presentando así, una mayor superficie de contacto y logrando concentraciones residuales de plomo menores que en los tratamientos similares para el cobre.

Los modelos desarrollados para la remoción de Cu (II) en agua por aglomeración esférica, empleando NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente de precipitación, así como utilizando *A. lechuguilla* o *A. tequilana* como agente surfactante, alcanzaron muy altas eficiencias de remoción para todos los experimentos realizados (hasta del 99.97%), bajo amplios intervalos de concentración de cobre presente en modelos acuosos (2-15 ppm) y en amplios espectros de dosificación ($0.1-2 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$) de extractos de lechuguilla, en el primer estudio y, posteriormente, bajo rangos optimizados de concentración (2-10 ppm) y en espectros de dosificación moderados ($0.3-1.0 \text{ g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$), lo cual demuestra que los extractos de lechuguilla contienen saponinas que pueden ser utilizadas como biosurfactantes y se pueden aplicar en la remoción de Cu (II) presente en modelos de agua, por aglomeración esférica.

El análisis de los residuales de los modelos lineales factorial 5×4 y 3×3 , ya optimizados, para los extractos de tequilana, con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostraron que

se cumplen con los supuestos de Gauss-Markov. Asimismo, los coeficientes de determinación obtenidos ($R^2 < 0.90$) permiten considerar diseños experimentales confiables ($p < 0.05$), y demuestran la eficiencia del método de remoción de Cu (II) en agua, utilizando la técnica de aglomeración esférica.

La eficiencia de remoción de Cu (II) en agua utilizando extractos de lechuguilla es mayor a la que muestra el uso de oleato de sodio por esta técnica, teniendo, como parámetro de comparación, la dosis de agente tensoactivo utilizado ($\text{g}_{\text{extracto}}/\text{g}_{\text{metal}}$) en solución acuosa y en agua subterránea, toda vez que en este estudio se aplicaron exitosamente dosis de extractos de lechuguilla en el intervalo de 0.1-2 g de extracto/g de metal, en comparación con las dosis óptimas que reportan otros autores ($2-8 \text{ g}_{\text{oleato de sodio}}/\text{g}_{\text{metal}}$) para remover metales pesados con concentraciones proporcionales a las experimentadas en este trabajo para Cu (II) en agua.

Las concentraciones residuales de Cu (II) en agua (Conc. Cu (II) residual < 2 ppm), y de Ca^{2+} , obtenidas en todos los experimentos realizados por aglomeración esférica, utilizando ambos extractos; de lechuguilla y de tequilana, cumplen con la normatividad vigente establecida para la calidad del agua.

Los estudios iniciales para la remoción de Cu (II) permitieron realizar un diseño experimental que permite optimizar la aplicación de extractos de *A. tequilana*, resultando ser muy eficiente el diseño experimental de 3×3 , y de manera similar a los resultados obtenidos en los experimentos con extracto de lechuguilla, se cumplió con la normatividad para agua potable (NOM-127-SSA1-1994). Sin embargo, para modelos con cobre, el extracto de lechuguilla resultó ser más que el extracto de tequilana para la remoción de ese metal.

El uso de un agente precipitante distinto al tradicional NaOH, como lo fue $\text{Ca}(\text{OH})_2$, representó ventajas considerables, ya que en el caso de Cu (II) en modelos acuosos, con el aumento en la magnitud del pH, fue posible utilizar dosis más bajas de extracto de *A. tequilana*, teniendo una concentración final de metal que satisface los estándares de la normatividad para agua potable y permitió, asimismo, eliminar la presencia de sodio en el sistema.

El presente estudio ha permitido confirmar, también, la efectividad de la técnica de aglomeración esférica (TAE) en la remoción de Pb (II) en modelos acuosos con el uso de extractos de *A. lechuguilla* y *A. tequilana* como biosurfactante, en un amplio intervalo de dosis (0.1-2 g de extracto/ g de metal) en el primer estudio con lechuguilla y, posteriormente, bajo rangos optimizados de concentración de Pb (II) (1- 10 ppm) y en amplias dosis (0.3-1.0 g de extracto/ g de metal) para el uso de *A. tequilana*.

En las primeras pruebas para la remoción de Pb (II) en solución acuosa, se observó que la concentración residual de plomo, además de la concentración residual de calcio, satisfacen la norma para descargas de aguas (NOM-001-ECOL-1996), para todas las concentraciones iniciales experimentales del metal, para todas las dosis de extracto de *A. lechuguilla* y ambas dosis estequiométricas de calcio aplicadas al sistema. Es importante señalar que a menor dosis de calcio en la etapa de precipitación de TAE, se permite una mayor remoción de plomo, lo que sugiere que a dosis moderadas de Ca^{2+} , el sistema coloidal es más apto para adsorber plomo, evitando la competencia iónica entre sí, por causa de una posible sobresaturación en el sistema acuoso.

Los resultados obtenidos en el estudio de remoción de plomo extienden el campo de aplicación de la TAE para la remoción de un amplio espectro de metales pesados, en un intervalo considerable de concentración inicial de metal en agua (2-15 ppm). El análisis estadístico de los residuales mediante los modelos lineales factorial 5x3 y 3x3, ya optimizados, para los extractos de tequilana, con aplicación de NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostraron que se cumplen con los supuestos de Gauss-Markov. Asimismo, los coeficientes de determinación obtenidos ($R^2 < 0.90$) permiten considerar diseños experimentales confiables ($p < 0.05$), y demuestran la eficiencia del método de remoción de Pb (II) en agua, utilizando la técnica de aglomeración esférica.

El análisis estadístico realizado, puso de manifiesto la alta interacción de la dosis de calcio aplicada al sistema en la etapa final de la TAE con el extracto de *A. lechuguilla*, al generarse un adecuado balance de cargas en el sistema, teniendo mejores resultados con la dosis mas baja de calcio, lo cual permitió el crecimiento de los aglomerados. Estos estudios indican también que el extracto de *A.*

lechuguilla es eficiente en un rango considerable de dosificación bajo amplios rangos de concentración (2- 15 ppm) de metal y en amplios espectros de dosificación (0.1-2 g de extracto/ g de metal) de extractos de lechuguilla, en el estudio con modelos acuosas y, posteriormente, bajo rangos optimizados de concentración (1-10 ppm) de metal presente en agua subterránea y en amplios espectros de dosificación (0.3-1.0 g de extracto/ g de metal), lo que demuestra la efectividad de este extracto como un biosurfactante.

Los extractos de *A. tequilana* resultaron ser también eficientes para la remoción de Pb (II) y, con la adición de otro agente precipitante, como lo fue Ca(OH)_2 , se encontraron ventajas muy considerables, toda vez que, para la remoción de Pb (II) en modelos acuosos, con el aumento en la magnitud del pH, fue posible utilizar dosis más bajas de extracto de *A. tequilana*, obteniendo una concentración residual que satisface los estándares de la calidad del agua (NOM-001-ECOL-1996), y permitiendo también, eliminar la presencia de sodio en el sistema.

En el caso del tratamiento de aguas reales, la TAE resultó ser eficiente en la remoción de metales pesados presentes en las muestras de aguas reales, en diferentes niveles de pH y bajo un margen considerable de dosificación de agente surfactante (0.3-1.0 g de extracto/ g de metal).

El efecto del agente precipitante, ya sea NaOH o Ca(OH)_2 , sobre la remoción de metales pesados, afecta directamente en la concentración final de cada uno de los metales presentes en el sistema.

La Aplicación de Ca(OH)_2 como agente precipitante mostró, en general, mejores resultados y rendimientos que el agente Na(OH), ya que se emplea menor concentración del primero para alcanzar el óptimo pH de precipitación, alcanzando una menor concentración residual de metales.

El extracto de *A. tequilana* mostró, en general, menor eficiencia en la remoción de metales pesados en aguas reales que el extracto de *A. lechuguilla*.

Por lo antes expuesto, el presente estudio sugiere el uso de extractos de lechuguilla (*A. lechuguilla* y *A. tequilana*) en la remoción de metales pesados en agua por TAE y recomienda sustituir el empleo de surfactantes industriales, como oleato de sodio, en la etapa de hidrofobización de la técnica.

Un punto adicional a considerar, consiste en señalar a la lechuguilla (*A. lechuguilla*) como una materia prima económica y abundante, pues la pulpa constituye un subproducto de deshecho del aprovechamiento de la fibra presente en el material foliar y por ese motivo, esta especie puede, generar alta expectativa en la planeación de su cultivo a mayor escala. Así mismo es importante considerar que el material foliar de *A. tequilana* representa una alternativa excelente, debido a que anualmente se producen más de 1000 toneladas de deshecho de sus hojas, lo que retribuye en el aprovechamiento de éstas como fuente de saponinas y su posterior utilización como agente surfactante en TAE.

VIII. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

1. Futuros trabajos deben incluir un seguimiento para estudiar el tamaño de partícula de la precipitación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de hidróxidos de metal, tanto en modelos acuosos como en aguas reales, con la finalidad de compararlos con aquellos obtenidos con solución 1M NaOH.
2. Se recomienda el estudio de más especies vegetales características de la región que presenten potencial y disponibilidad para la obtención de biosurfactantes, y de esta manera ampliar el espectro de aplicación para la técnica de aglomeración esférica.
3. Estudios posteriores podrían enfocarse a la caracterización de los extractos de *A. lechuguilla* y *A. tequilana*, mediante el uso de otras técnicas analíticas, tales como Espectrometría de masas y/o Resonancia Magnética Nuclear.
4. Se sugiere el estudio de la aplicación de extractos combinados (*A. lechuguilla* y *A. tequilana*), debido a que estos muestran diferencias y comportamientos distintos en las concentraciones finales tanto de metales pesados como de calcio en su aplicación.
5. Es recomendable el estudio del *potencial zeta* a lo largo de la técnica, con la finalidad de estudiar el comportamiento de aglomeración de los coloides.
6. Trabajos futuros podrían estudiar la aplicación de agentes de humectación más económicos y más amigables con el medio ambiente, así como el estudio de la dosis óptima de aplicación, con la finalidad de hacer más aplicable la técnica de aglomeración esférica a escala real.
7. Estudios posteriores deben enfocarse al estudio de números adimensionales como Número de *Reynolds*, Número de *Schmidt*, y Número de *Froude*, entre otros, con la finalidad de estudiar la dinámica de los fluidos en la Técnica de Aglomeración Esférica, para un escalamiento a nivel piloto y posteriormente a escala real.

IX. BIBLIOGRAFÍA

Adamson, A. W. y Gast, A. P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition (Pp. 400-408). Wiley, New York.

Alcázar-Medina, F., Proal-Nájera, J., Gallardo-Velázquez, T., Cháirez-Hernández, I., Antileo-Hernández, C. y Alvarado-de la Pena, A. (2014) Copper (II) removal from water models by spherical agglomeration. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13(2), 605-617.

Allen, J. P. y Torres, I. G. (1994). *Physical separation techniques for contaminated sediment*. AD-A280 911, 121.

Alvarado de la Peña, A. I. (2010). *Remoción de arsénico y cromo en agua subterránea por la técnica de aglomeración esférica* (Tesis de maestría. CIIDIR-IPN Durango, México).

Alyüz, B. y Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 167(1), 482-488.

Aniansson, E. A. G. y Wall, S. N. (1974). Kinetics of step-wise micelle association. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(10), 1024-1030.

Antuna, D. M. (2008). *Remoción de metales pesados cadmio y níquel en modelos de soluciones acuosas por la técnica de aglomeración esférica* (Tesis de maestría. CIIDIR-IPN Durango, México).

Apfel, H. P. (1992). Untersuchungen zum Anwendbarkeit der Umbenetzungsagglomeration zur Reinigung Schwermetallhaltiger Abwasser. Diplomarbeit. *Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe* (TH), Germany.

Apiratikul, R. y Pavasant, P. (2008). Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 99(8), 2766-2777.

Armenante, P.M. (1997). *Precipitation of Heavy Metals from wastewaters*. Ed. New Jersey Institute of Technology, USA.

ATSDR. (2005). Reseña Toxicológica del Cinc (versión actualizada) (en inglés). Atlanta, GA: *Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU.*, Servicio de Salud Pública. http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts60.pdf

ATSRD, (2005). Reseña Toxicología de Cadmio. Atlanta, GA. *Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU.*, Servicio de Salud Pública. <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/cadmium/cadmium.html>

ATSRD, (2005). Reseña Toxicología de Níquel. Atlanta, GA. *Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU.*, Servicio de Salud Pública. http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts15.pdf

Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A. y Stuart, A. D. (1997). Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Water Research*, 31(5), 973-980.

Belkacem, M., Khodir, M. y Abdelkrim, S. (2008). Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*, 228(1), 245-254.

Blunden G., Carabot C. y Cripps A.L. (1980). Ruizgenin, a new steroidal sapogenin diol from *Agave lechuguilla*. *Steroids* 35(5):503-510.

Bruneton, J, 1995. *Pharmacognosy, Phytochemistry, Medicinal Plants*. Lavoisier Publishing, Paris, Pp. 538–544 (ISBN 2-4730-0028-7).

Capes, C. E., Germain, R. J., McIlhinney, A. E., Puddington, I. E. y Sirianni, A. F. (1977). U.S. Patent No. 4,033,729. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Carr, G. M. y Neary, J. P. 2008. *Water quality for ecosystem and human health*. UNEP/Earthprint (Pp. 19-30).

Chang, Q. y Wang, G. (2007). Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical engineering science*, 62(17), 4636-4643.

Chapagain, A.K., A. Y. Hoekstra y H.H.G. Savenije. Water saving through international trade of agricultural products. *Hydrology and Earth System Sciences* 10: 455-468. 2006.

Chapman, D. V. (Ed.). (1996). Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring (Pp 108-111).

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, 38(1), 11-41.

Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G. y Tyrer, M. (2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water research*, 43(10), 2605-2614.

Cheok, C. Y., Salman, H. A. K. y Sulaiman, R. (2014). Extraction and quantification of saponins: A review. *Food Research International*, 59, 16-40.

CNA (2007). Estadísticas del agua en México. Comisión Nacional del Agua. <http://www.cna.gob.mx/conagua/Default.aspx>

CNA (2011). Estadísticas del Agua en México. *Comisión Nacional del Agua. Primera edición 2011. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. México* (pp. 43-56).

CNA (2012). Atlas del Agua en México 2012. *Comisión Nacional del Agua. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.* pp. 22-62. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGP-36-12.pdf>

Colunga-GarcíaMarín, P. y Zizumbo-Villarreal, D. (2007). El tequila y otros mezcales del centro-occidente de México: domesticación, diversidad y conservación de germoplasma. *En lo Ancestral hay Futuro: del Tequila, los Mezcales y otros Agaves. P Colunga-GarcíaMarín, L Eguiarte, A Larqué, D Zizumbo-Villarreal (eds). CICY-CONACYT-CONABIO-SEMARNAT-INE. México DF Pp*, 113-131.

Corkill, J. M., Goodman, J. F., Walker, T. y Wyer, J. (1969). The multiple equilibrium model of micelle formation. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 312(1509), 243-255.

Corral-Bermúdez M. L. (2012) *Estudio socioambiental de la actividad minera, sobre el recurso agua, en el poblado de San José de Avino Durango* (Tesis de maestría. CIIDIR-IPN Durango, México).

Cosgrove, T. (Ed.). (2010). *Colloid science: principles, methods and applications* (Pp. 24-42). John Wiley & Sons.

Cosgrove, W. J. y Rijsberman, F. R. (2014). *World water vision: making water everybody's business*. Routledge. Capítulo 2 Pag. 6-21.

Cséfalvay, E., Pauer, V. y Mizsey, P., 2009. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240(1), 132-142.

Custodio, E. (2002). Aquifer overexploitation: what does it mean? *Hydrogeology Journal*, 10(2), 254-277.

da Silva, B. P., de Sousa, A. C., Silva, G. M., Mendes, T. P. y Parente, J. P. (2002). A new bioactive steroidal saponin from *Agave attenuata*. *Zeitschrift fur aturforschung C*, 57(5/6), 423-428.

Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J. y Sánchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, 85(4), 833-846.

Dodds, W.K. y Oakes, R.M. (2004). A technique for establishing reference nutrient concentrations across watersheds affected by humans. *Limnology and Oceanography Methods*, 2,333-341.

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 la que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación, 22 de Nov., de 2000.

Eriksson, P. (1988). Nanofiltration extends the range of membrane filtration. *Environmental Progress*, 7(1), 58-62.

Evanko, C. R. y Dzombak, D. A. (1997). Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. *Ground-water remediation technologies analysis center*. TE-97-01, 14, 41.

Evans, D. F. (1988). Self-organization of amphiphiles. *Langmuir*, 4(1), 3-12.

Fenwick, G. R., Price, K. R., Tsukamoto, C., & Okubo, K. (1991). Saponins. *Toxic substances in crop plants*, 285-327.

Fernand, S. (1959). U.S. Patent No. 2,915,365. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Fernandez A.L., 2005. Fitoquímica del *Agave salmiana*. Tesis. Universidad de las Américas. Puebla.

Fu, F. y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

García-Mendoza, A. (2002). Distribution of agave (Agavaceae) in Mexico. *Cactus Succulentus Journal (USA)*, 74(4), 177-187.

García-Arámbula, C. G., (2011). *Aplicación de sapogenina como agente surfactante, en la remoción de metales Cd y Ni en modelos de agua* (Tesis de maestría. CIIDIR-IPN Durango, México).

García-Herrera, E. J., Méndez-Gallegos, S. J. y Talavera-Magaña, D. (2010). El género *Agave* spp. en México: principales usos de importancia socioeconómica y agroecológica. *Revista Salud Pública y Nutrición*, Special Ed, 5, 109-129.

Gentry, H. S., 1982. *Agaves of Continental North America*. The University of Arizona Press. Tucson. 670 pp.

Ghoghari, A. M. y Rajani, M. (2006). Densitometric determination of hecogenin from *Agave americana* leaf using HPTLC. *Chromatographia*, 64(1-2), 113-116.

Ghosh, P., Samanta, A. N. y Ray, S. (2011). Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, 266(1), 213-217.

González R. (2003)., Remoción de metales pesados Mn(2+), Fe(3+) y Zn (2+) en modelos de agua residual por el método de aglomeración esférica. Tesis, Instituto Politécnico Nacional, México, 51-54

González Valdez, L. S., (2011). *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 Doctoral CIIDIR-IPN, México).

González, E. M., Galván, V. R., López, E. I. L., Reséndiz, R. L. y González, E. M. S. (2009). Agaves, magueyes, lechuguillas y noas del estado de Durango y sus alrededores. *CONABIO, México*.

González-Muñoz, M. J., Rodríguez, M. A., Luque, S. y Álvarez, J. R. (2006). Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 200(1), 742-744.

Griffin, W. C. (1949). Hydrophilic-lipophilic balance. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1, 311.

Haralampidis, K., Trojanowska, M. y Osbourn, A. E. (2002). Biosynthesis of triterpenoid saponins in plants. *In History and Trends in Bioprocessing and Biotransformation* (Pp. 31-49). Springer Berlin Heidelberg.

Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N. y Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2355-2388.

Henry G. y Heinke G., (1999). *Ingeniería Ambiental*. Ed.2da, Ed. Pearson Educación. México 422-424.

Hernández, R., Lugo, E., Díaz, L. y Villanueva, S. (2005). Extracción y cuantificación indirecta de las saponinas de *Agave lechuguilla* Torrey. *Revista e-Gnosis*, 3, 1-9.

Hiemenz, P. C. y Rajagopalan, R. (Eds.). (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, revised and expanded (Vol. 14, pp 01-58) CRC Press.

Holmberg, K. (2001). Natural surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(2), 148-159.

Holmberg, K. Ed. (1998) Novel Surfactants. Chap 1. *Marcel Dekker*, New York

Hong, K. J., Tokunaga, S., Ishigami, Y. y Kajiuchi, T. (2000). Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins. *Chemosphere*, 41(3), 345-352.

Hostettmann, K., Hostettmann, M., & Marston, A. (1991). Saponins. *Methods in plant biochemistry*, 7, 435-471.

Hostettmann K., Marston A., (1995). Saponins *Chemistry and Pharmacology of Natural Products*. Cambridge University Press. New York.

House, C.I. y Veal, C.J. (1989). Selective recovery of chalcopryrite by spherical agglomeration. *Minerals Engineering* 2, 171- 184.

Huisman, J. L., Schouten, G. y Schultz, C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1), 106-113.

Hunter, R. J. (1987) Foundations of Colloid Science Volume I. Oxford University Press, New York.

Iñiguez-Covarrubias, G., Diaz-Teres, R., Sanjuan-Dueñas, R., Anzaldo-Hernández, J. y Rowell, R. M. (2001). Utilization of by-products from the tequila industry. Part 2: potential value of *Agave tequilana* Weber azul leaves. *Bioresource Technology*, 77(2), 101-108.

Issabayeva, G., Aroua, M. K. y Sulaiman, N. M. (2006). Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell. *Desalination*, 194(1), 192-201.

Jiang, M.Q., Jin, X.Y., Lu, X.Q. y Chen, Z.L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252, 33e39.

Jin, Y. L., Kuk, J. H., Oh, K. T., Kim, Y. J., Piao, X. L. y Park, R. D. (2007). A new steroidal saponin, yuccalan, from the leaves of *Yucca smalliana*. *Archives of Pharmacal Research*, 30(5), 543-546.

Jusoh, A., Su Shiung, L., Ali, N. A. y Noor, M. J. M. M. (2007). A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, 206(1), 9-16.

Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H. y Kim, K. W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56(2), 141-147.

Kawashima, Y., Handa, T., Takeuchi Y II, H., Takenaka, H. y Lin, S. Y. (1986). Spherical agglomeration of calcium carbonate dispersed in aqueous medium containing sodium oleate. *Powder Technology*, 46(1), 61-66.

Kiliç, E., Font, J., Puig, R., Çolak, S. y Çelik, D. (2011). Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 456-462.

Kongsricharoern, N. y Polprasert, C. (1995). Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater. *Water science and technology*, 31(9), 109-117.

Kongsuwan, A., Patnukao, P. y Pavasant, P. (2009). Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehnbark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(4), 465-470.

Kresheck, G. C. (1975) *In Water a Comprehensive Treatise*. Ed. F. Franks, *Plenum Press*, New York (Pp. 95–167).

Lamidi, M., Martin-Lopez, T., Ollivier, E., Crespín-Maillard, F., Ekekang, L. N. y 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(5-6), 581-584.

Laurent B., 1993. Untersuchungen zur behandlung schwermetallhaltiger abwaessser durch umbenet zung saggglomeration. Diplomarbeit. Universital Karlsruhe (Pp. 9-27).

Liu, Z. R., Zhou, L. M., Wei, P., Zeng, K., Wen, C. X. y Lan, H. H. (2008). Competitive adsorption of heavy metal ions on peat. *Journal of China University of Mining and Technology*, 18(2), 255-260.

Lu, S. y Song, S. (1991). Hydrophobic interaction in flocculation and flotation 1. Hydrophobic flocculation of fine mineral particles in aqueous solution. *Colloids and surfaces*, 57(1), 49-60.

Lu, Y., Yu, K., Qu, H. B. y 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(1-2), 19-24.

Mansour, S. A. y Sidky, M. M. (2002). Ecotoxicological studies. 3. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt. *Food Chemistry*, 78(1), 15-22.

Marín, Rafael (2003). Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. *Tratamiento y control de calidad de aguas*. Ed. Díaz Santos. Madrid, España. 3-29.

Mariscal Acosta M., Jiménez López L.A., Lugo Cervantes E. y Cardador Martínez A. (2006). Actividad antioxidante y contenido de fenoles y saponinas en las hojas de agave tequilana weber var. Azul. *IV Congreso Internacional de Ingeniería Bioquímica y XV Congreso Nacional de Ingeniería Bioquímica*.

Matlock, M. M., Henke, K. R. y Atwood, D. A. (2002). Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. *Journal of hazardous materials*, 92(2), 129-142.

Mendes, T. P., De Medeiros Silva, G., Da Silva, B. P., & Parente, J. P. (2004). A new steroidal saponin from *Agave attenuata*. *Natural Product Research*, 18(2), 183-188.

Mendoza, A. G. (2007). *Los Agaves de México*. Ciencias, (087).

Mireles Martínez, A. (2011). *Determinación de la eficiencia de extractos de Agave durangensis en la remoción de arsénico en agua* (Tesis de maestría. CIIDIR-IPN Durango, México).

Miretzky, P., Saralegui, A. y Fernández Cirelli, A. (2006). Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*, 62(2), 247-254.

Monterrosas-Brisson, N., Ocampo, M. L. A., Jiménez-Ferrer, E., Jiménez-Aparicio, A. R., Zamilpa, A., González-Cortazar, M. y Herrera-Ruiz, M. (2013). Anti-Inflammatory Activity of Different Agave Plants and the Compound Cantalasaponin-1. *Molecules*, 18(7), 8136-8146.

Montgomery, D. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos*. Ed. 2ª Limusa Wiley. México. 170-178, 365-372.

Motsi, T., Rowson, N. A. y Simmons, M. J. H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92(1), 42-48.

Mukerjee, P. (1972). Size distribution of small and large micelles. Multiple equilibrium analysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(4), 565-570.

Mulligan, C. N. (2005). Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution*, 133(2), 183-198.

Mulligan, C. N., Yong, R. N. y Gibbs, B. F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60(1), 193-207.

Murray, R. y Larry J., (2001). *Estadística*. Ed 3ª McGraw Hill. México. 365

Ncube, B., Ngunge, V. N. P., Finnie, J. F. y Staden, J. V. (2011). A comparative study of the antimicrobial and phytochemical properties between outdoor grown and micropropagated *Tulbaghia violacea* Harv. plants. *Journal of Ethnopharmacology*, 134, 775–780.

NMX-AA, N. M. 051-SCFI-2001. Análisis de aguas - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, *Diario Oficial de la Federación*.

Nobel, P.S. y Quero, E. (1986). Environmental productivity indices for a Chihuahuan desert CAM plant, *Agave lechuguilla*. *Ecology* 67, 1-11.

Núñez Núñez, C. M. (2011). *Evaluación de la eficiencia del extracto de Yucca sp, como agente tensoactivo en la remoción de arsénico en agua* (Tesis de maestría. CIIDIR-IPN Durango, México).

Ogino, K., & Abe, M. (Eds.). (1992). Mixed surfactant systems (Pp. 01-20). CRC Press.

Oleszek, W. A, Sitek, M., Stochmal, A., Piacente, S., Pizza, C., & Cheeke, P. (2001). Steroidal saponins of *Yucca schidigera* Roezl. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(9), 4392-4396.

Oleszek, W.A. (2002). Chromatographic determination of plant saponins. *Journal of Chromatography A* 967, 147- 162.

Ostroski, I. C., Barros, M. A., Silva, E. A., Dantas, J. H., Arroyo, P. A. y Lima, O. (2009). A comparative study for the ion exchange of Fe (III) and Zn (II) on zeolite NaY. *Journal of hazardous materials*, 161(2), 1404-1412.

Oztekin, Y. y Yazicigil, Z. (2006). Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination*, 190(1), 79-88.

Özverdi, A. y Erdem, M. (2006). Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 626-632.

Pando-Moreno, M., Eufrazio, O., Jurado, E. y Estrada, E. (2004). Post-harvest growth of lechuguilla (*Agave lechuguilla* Torr., Agavaceae) in Northeastern Mexico. *Economic botany*, 58(1), 78-82.

Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzsis, A., Haralambous, K. J. y Loizidou, M. (2004). Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal

finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation and purification technology*, 39(3), 181-188.

Park, H. G., Kim, T. W., Chae, M. Y. y Yoo, I. K. (2007). Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process biochemistry*, 42(10), 1371-1377.

Pietsch, W. (2008). Agglomeration processes: phenomena, technologies, equipment (Pp. 29-109). John Wiley & Sons.

Piorkowski, D. T. y McClements, D. J. (2013). Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. *Food Hydrocolloids*, 42 (1), 15 December 2014, Pages 5–41 1–37.

Plattes, M., Bertrand, A., Schmitt, B., Sinner, J., Verstraeten, F. y Weltring, J. (2007). Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes. *Journal of hazardous materials*, 148(3), 613-615.

PNUMA-GEMS. 2007 Programa del Agua “*Water Quality Outlook*”. PNUMA Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente, Programa del Agua, Instituto Nacional de Investigación sobre el Agua. Burlington, Ontario. 2007.

Price, K. R., Johnson, I. T., Fenwick, G. R., & Malinow, M. R. (1987). The chemistry and biological significance of saponins in foods and feedingstuffs. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 26(1), 27-135.

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.

Proal, J., Martínez, L., y Mueller, M. (1997). Estudio sobre el tratamiento de aguas residuales industriales altamente concentradas en metales bajo aglomeración esférica. *Sociedad Química de México. AC*, 41(2), 51-56.

Ralph H. 1982. *General Chemistry. Principles and Modern Applications*. Ed. Macmillan Publishing Co. E.U New York. 21-25.

Rao, G. P., Lu, C. y Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 224-231.

Ravina, L., y Moramarco, N. (1993). Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. *Zeta-Meter Inc.*

Reyes-Agüero, J. A., Aguirre-Rivera, J. R. y Peña-Valdivia, C. B. (2000). Biología y aprovechamiento de Agave lechuguilla Torrey. *Boletín de la Sociedad Botánica de México*, (67), 75-88.

Robb, I. D. (1997). Specialist surfactants. Chap 1. *Blackflies Academic and Professional*, London.

Robertson, D.M., Saad, D.A. y Heisey, D.M. 2006. "A regional classification scheme for estimating reference water quality in streams using land-use-adjusted spatial regression-tree analysis." *Environmental Management* 37 (2): 209-229.

Romero, J. (2000). *Calidad del agua*. Ed.2da. Ed. Alfaomega. Colombia. 69-70 ,73-78,123-129

Romero-González, J., Cano-Rodríguez, I., Walton, J.C., Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E. y Gardea-Torresdey, J.L. (2005). Un modelo para describir la adsorción y reducción de Cr (VI) de una solución acuosa por biomasa de *Agave lechuguilla*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 261- 272.

Rossetti, D., Pepin, X. y Simons, S. J. (2003). Rupture energy and wetting behavior of pendular liquid bridges in relation to the spherical agglomeration process. *Journal of colloid and interface science*, 261(1), 161-169.

Rubio, J., Souza, M. L. y Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, 15(3), 139-155.

Sadowski, Z. (1993). The influence of the sodium oleate adsorption on the behavior of calcite suspensions. *Chemical engineering science*, 48(2), 305-312.

Sadrzadeh, M., Mohammadi, T., Ivakpour, J. y Kasiri, N. (2009). Neural network modeling of Pb²⁺ removal from wastewater using electrodialysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(8), 1371-1381.

Sánchez, V. y Rebolledo, O. (2010). Especies de *Trichoderma* en suelos cultivados con *Agave tequilana* en la región de Los Altos Sur, Jalisco y valoración de su capacidad antagonista contra *Thielaviopsis paradoxa*. *Revista Mexicana de Micología*, 32, 11-18.

Sastry, K. V. y Fuerstenau, D. W. (1973). Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. *Powder Technology*, 7(2), 97-105.

Schwarz, K., (1977). *Clinical Chemistry and Chemical Toxicology of Metals*. (Ed.): S.S. Browred (pp. 135). Elsevier, Amsterdam

Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U. y Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35, 109-136.

SEMARNAT (1996). NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicado en el Diario Oficial de la Federación, 6 de Enero de 1997.

SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales). (2012). Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales, indicadores clave y de desempeño ambiental. Capítulo 6 (Pp. 258-316), Edición 2012 México, D.F.

Shahalam, A. M., Al-Harthy, A. y Al-Zawhry, A. (2002). Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East. *Desalination*, 150(3), 235-245.

Singh, R. K., Chavan, S. L. y Sapkale, P. H. (2007). Heavy metal concentrations in water, sediments and body tissues of red worm (*Tubifex spp.*) collected from natural habitats in Mumbai, India. *Environmental monitoring and assessment*, 129 (1-3), 471-481.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (p. 639). Madrid: McGraw-Hill.

Sparg, S., Light, M. E. y Van Staden, J. (2004). Biological activities and distribution of plant saponins. *Journal of Ethnopharmacology*, 94(2), 219-243.

Stark, J. R. (2000). *Water Quality in the Upper Mississippi River Basin*, Minnesota, Wisconsin, South Dakota, Iowa, and North Dakota, 1995-98.

StatSoft, Inc. (2002). STATISTICA for Windows [Computer program manual]. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 2300 East 14th Street, Tulsa, OK, 74104-4442, (918) 749-1119, fax: (918) 749-2217, e-mail: info@statsoft.com, Web: <http://www.statsoft.com>.

Stock, D. I. (1952) Micro-spherical aggregation of barium sulphate. *Nature*, 423-423.

Sun, L., Miznikov, E., Wang, L. y Adin, A. (2009). Nickel removal from wastewater by electroflocculation-filtration hybridization. *Desalination*, 249(2), 832-836.

Sunderman, W. F. (2001). Metales propiedades químicas y toxicidad Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, Cap. 63, vol. III Ministerio y asuntos sociales.

Taffarel, S. R., y Rubio, J. (2009). On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22(4), 336-343.

Tanford, C. (1980). *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. Chap 1. 2d Ed. J. Wiley..

Tebbutt, T.H.Y. (1998). *Principles of Water Quality Control*, 5th edition. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann (Pp. 63-91).

Toral M.L., *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*. 1^a Edición. Edit. Urmo, España 1973. p: 304.

UN Educ. Sci. Cult. Organ. (UNESCO). (2009). The United Nations World Water Development Report 3: *Water in a Changing World*. Paris/New York: UNESCO/Berghahn Books.

van Hattem A., Process development of the SPS in coal slurry de-watering, Proc XIV International Mining Process 5th Congress., 7 (1982) 6.1.

Verza, S. G., Silveira, F., Cibulski, S., Kaiser, S., Ferreira, F. y Gosmann, G. (2012). Immunoadjuvant activity, toxicity assays, and determination by UPLC/Q-TOF-MS of triterpenic saponins from *Chenopodium quinoa* seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3113–3118.

Wang, L. K., Hung, Y. T. y Shammass, N. K. (Eds.). (2007). Advanced physicochemical treatment technologies. *Electrochemical wastewater treatment processes* (Pp. 57-106). Humana Press.

Wickham, J.D., Riitters, K.H., Wade, T.G. y Jones KB. (2005). Evaluating the relative roles of ecological regions and land-cover composition for guiding establishment of nutrient criteria. *Landscape Ecology*, 20(7), 791-798.

William J.B., Iqbala M.J., Bollaerta M., Chickrisa N., Jamesa B., Higginbothama D.A. y Murphy L. 2007. Ginseng modifies the diabetic phenotype and genes associated with diabetes in the male. *Phytomedicine*, 14, 681-689.

WHO. (2012). "Progress on Drinking-Water and Sanitation 2012 Update" launched on 6 March 2012. www.unicef.org/media/files/JMPReport2012.pdf

www.fao.org/nr/water/aquastat/data/. Fecha de consulta: julio de 2014.

Yoshiki, Y., Kudou, S. y OkuBo, K. (1998). Relationship between chemical structures and biological activities of triterpenoid saponins from soybean. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 62(12), 2291-2299.

Young, T. y Phil. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. (London), 95, p. 65, 95.