



10561 2y.
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**REMOCION DE METALES PESADOS EN MODELOS
DE AGUA RESIDUAL POR LA TECNICA
DE AGLOMERACION ESFERICA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A
GLORIA / CRUZ LEON**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSE BERNARDO PROAL NAJERA
PROF. DE LA E.N.C.B. - I.P.N.**

**MEXICO, D. F.,
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

OCTUBRE DE 1997.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**EL PRESENTE TRABAJO DE TESIS FUE
REALIZADO EN :**

**LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**EN EL LABORATORIO DE TOXICOLOGÍA ACUÁTICA DEL
DEPARTAMENTO DE FARMACIA**

**EL LABORATORIO DE FÍSICOQUÍMICA DEL
DEPARTAMENTO DE BIOFÍSICA**

**EL LABORATORIO DE LA CENTRAL DE
INSTRUMENTACIÓN DEL DEPARTAMENTO DE BIOFÍSICA**

**BAJO LA DIRECCIÓN DE EL DOCTOR EN CIENCIAS
JOSE BERNARDO PROAL NAJERA
(PROFESOR DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL)**

AGRADECIMIENTOS

**TEC. DRAUCIN JIMENEZ CELI POR EL APOYO
TECNICO PARA LA FABRICACION DE LOS
RECIPIENTES EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO**

Q. SAUL SANCHEZ POR SU VALIOSO APOYO EN EAA

**TEC. RODOLFO ROBLES Y Q.F.B. ROSARIO RUIZ
VENEGAS POR SU APOYO EN LA TOMA DE
MICROSCOPIA ELECTRONICA**

**M.C. ESTHER AGACINO VALDES Y Q.F.B. MANUEL
ZACATE MILAN POR EL APOYO EN FT-IF**

**DR. JOSE BERNARDO PROAL NAJERA
M.C. VICTOR MANUEL GONZALEZ ROBLES
SR. RAFAEL MANZO CERVANTES
Q.F.B. JUANA CABRERA HERNANDEZ
SR. MARIO FUENTES VALLEJO
Q. JUAN JOSE MENDOZA FLORES
SRA. SUSANA RODRIGUEZ PEREZ
DR. VLADIMIR E. TCHIOV**

A TODOS GRACIAS POR LA AYUDA BRINDADA

**AL JURADO POR SUS CRITICAS, VALIOSOS
COMENTARIOS Y EL TIEMPO DEDICADO A LA
REVISION DE LA TESIS**

DEDICATORIA

**QUIERO DEDICAR LA PRESENTE TESIS A MIS SINODALES,
AMIGOS Y A AQUELLAS PERSONAS QUE SIEMPRE ME
APOYARON Y ESTUVIERON CONMIGO**

**DR. ADOLFO OBAYA VALDIVIA
DR. JOSE BERNARDO PROAL NAJERA
M.C. GUILLERMO VAZQUEZ COUTIÑO
DRA. LAURA MARTINEZ TABCHE
DRA. THELMA LILIA VILLEGAS GARRIDO
DR. VLADIMIR E. TCHIOV**

**"DE LO QUE HAGAMOS HOY POR NUESTRO MEDIO
AMBIENTE DEPENDERA LA CALIDAD DE VIDA DE
NUESTRO MAÑANA"**

INDICE

GLOSARIO	I
RELACION DE FIGURAS	II
RELACION DE TABLAS	II
RELACION DE GRAFICAS	III
RESUMEN	IV
I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1. ANALISIS DEL AGUA	6
II.1.1. TIPOS DE ANALISIS DE AGUA	6
II.1.2. TRATAMIENTO GENERAL DEL AGUA	10
II.1.2.1. TRATAMIENTO PRIMARIO	10
II.1.2.2. TRATAMIENTO SEGUNARIO	11
II.1.2.3. TRATAMIENTO TERCARIO	11
II.2. METODOS INSTRUMENTALES	12
II.3. PARAMETROS INORGANICOS	16
II.4. PARAMETROS ORGANICOS	18
II.5. ANALISIS BIOLÓGICO DEL AGUA	21
II.5.1. ANALISIS MICROBIOLÓGICO DEL AGUA	24
II.5.2. REQUERIMIENTOS Y ESPECIFICACIONES PARA EL AGUA POTABLE	25
II.6. SISTEMAS HETEROGENEOS	29
II.6.1. EXTENSION DE LIQUIDOS EN LIQUIDOS	29
II.6.2. EXTENSION DE SOLIDOS SOBRE SOLIDOS Y ANGULO DE CONTACTO	30
II.6.3. ENERGIA SUPERFICIAL Y ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS	31

II.6.4. CONCENTRACION MICELAR CRITICA	32
II.6.5. AGENTES TENSOACTIVOS Y SISTEMA IILB	34
II.6.6. COLOIDES	38
II.7. EL MODELO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA	40
II.7.1. DOBLE CAPA RIGIDA	40
II.7.2. DOBLE CAPA DIFUSA	40
II.7.3. DOBLE CAPA ELECTRICA	41
II.7.4. FENOMENOS ELECTROKINETICOS	43
II.7.5. POTENCIAL ZETA	44
II.8. MECANISMO DE AGLOMERACION	46
III. OBJETIVOS	51
IV. MATERIAL Y METODOS	52
IV.1. TECNICA DE AGLOMERACION ESFERICA	52
IV.2. ESTUDIO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA	52
IV.3. ESTUDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA	53
IV.4. ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	54
V. RESULTADOS	55
VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	73
VI.1. COMPORTAMIENTO DE LA AGLOMERACION DE METALES PESADOS	73
VI.2. ADSORCION DE ACIDO OLEICO Y LAURIL SULFATO DE SODIO SOBRE LA SUPERFICIE MINERAL	78
VI.3. PERSPECTIVA EXPERIMENTAL DE LA KINETICA DE AGLOMERACION DE LOS METALES PESADOS	81
VII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	83
VIII. SUGERENCIAS PARA EL TRABAJO FUTURO	85
IX. BIBLIOGRAFIA	86

GLOSARIO

EAA	Espectrometría de Absorción Atómica
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo
LSS	Lauril Sulfato de Sodio
NOM	Norma Oficial Mexicana
UV	Radiación Ultravioleta
FES	Espectrometría de Emisión de Flama
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
TOC	Carbono Orgánico Total
DOC	Carbono Orgánico Disuelto
BOD	Demanda Bioquímica de Oxígeno
HUC	Categoría de Sustancias Húmicas
γ	Tensión superficial
γ_L	Tensión superficial del Líquido
S	Coefficiente de Extensión
S_{LS}	Coefficiente de Extensión de la Interfase Líquido-Sólido
W_{adh}	Trabajo de Adhesión
W_{coh}	Trabajo de Cohesión
θ	Angulo de Contacto
Γ	Exceso de Concentración Superficial
Γ_2	Exceso de Concentración Superficial de Soluta
μ	Potencial Químico
C_2	Concentración de Soluta
R	Constante Universal del Gas Ideal
T	Temperatura Absoluta (°K)
CMC	Concentración Micelar Crítica
HLB	Balace Hidrófilo Lipófilo
Ψ	Potencial Eléctrico
Ψ_b	Potencial de Gouy
Ψ_d	Potencial de Stern
ζ	Potencial zeta
ϕ	Tamaño de partícula
NaOH	Hidróxido de Sodio
μm	Micrometros (Partícula Coloidal)

RELACION DE FIGURAS

Fig. 1	Botella de muestreo Ruttner	9
Fig. 2	Botella de muestreo para determinar actividad residual	9
Fig. 3	Muestreo de agua residual	9
Fig. 4	Ducto de muestreo de agua residual	9
Fig. 5	Esquema del proceso de Emisión Atómica	13
Fig. 6	Diagrama del proceso de EAA.	15
Fig. 7	Angulo de contacto con escasa humectación	30
Fig. 8	Angulo de contacto con buena humectación	30
Fig. 9	Representación esquemática de una micela de LSS	33
Fig. 10	Doble capa rígida de Helmholtz	40
Fig. 11	Doble capa difusa de Gouy-Chapman	40
Fig. 12	La doble capa de Stern	41
Fig. 13	Modelo de partícula coloidal hidrofobizada	50
Fig. 14	Sistema de agitación	58
Fig. 15	Micrografía de un aglomerado de manganeso con Ac. oléico y n-heptano	59
Fig. 16	Aglomerados de 1-Níquel, 2-Manganeso con Ac. oléico y 3-Manganeso, 4-Cobre con LSS	59
Fig. 17	Aglomerados de Hierro (0.5mmol de LSS), Cadmio (0.5mmol Ac. oléico) y Hierro (0.5mmol de Ac. oléico) de solución mineral 0.001M	60
Fig. 18	Aglomerados de 1-Cadmio, 2-Hierro con 0.4mmol de LSS ; 3-Níquel y 4-Manganeso con 0.75mmol de Ac. oléico.	61

RELACION DE TABLAS

Tabla 1.	Valores de HLB para diversos agentes tensoactivos.	37
Tabla 2.	Condiciones de trabajo para EAA.	53
Tabla 3.	Norma Oficial Mexicana y tipo de descarga.	55
Tabla 4.	Límites máximos permisibles y concentración en ppm de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana respectiva.	55
Tabla 5.	Valores de pH antes y después de la aglomeración.	56
Tabla 6.	Resultados promedio mínimos obtenidos en ppm en modelos de agua residual después de aplicar la técnica de aglomeración esférica .	56
Tabla 7.	Porcentaje residual y eliminado de metales pesados con cantidades óptimas de acondicionador.	57

RELACION DE GRAFICAS

Gráf.1	Concentración Micelar Crítica.	33
Gráf.2	Variación del potencial eléctrico.	41
Gráf.3	Variación del potencial con la distancia.	44
Gráf.4	Representación del proceso de Aglomeración Esférica.	48
Gráf.5	Curva de Calibración de Cobre.	62
Gráf.6	Curva de Calibración de Manganeso.	62
Gráf.7	Curva de Calibración de Fierro.	63
Gráf.8	Curva de Calibración de Niquel.	63
Gráf.9	Curva de Calibración de Cadmio.	64
Gráf.10	Concentración residual de Cobre contra cantidad de Ac. oléico.	64
Gráf.11	Concentración residual de Manganeso contra cantidad de Ac. oléico.	65
Gráf.12	Concentración residual de Fierro contra cantidad de Ac. oléico.	65
Gráf.13	Concentración residual de Niquel contra cantidad de Ac. oléico.	66
Gráf.14	Concentración residual de Cadmio contra cantidad de Ac. oléico.	66
Gráf.15	Concentración residual de Cobre contra cantidad de LSS.	67
Gráf.16	Concentración residual de Manganeso contra cantidad de LSS.	67
Gráf.17	Concentración residual de Fierro contra cantidad de LSS.	68
Gráf.18	Concentración residual de Niquel contra cantidad de LSS.	68
Gráf.19	Concentración residual de Cadmio contra cantidad de LSS.	69
Gráf.20	Concentración residual de Metal contra cantidad de Ac. oléico.	69
Gráf.21	Concentración residual de Metal contra cantidad de LSS.	70
Gráf.22	Relación entre la concentración residual de Niquel y el pH.	70
Gráf.23	Espectro FT-IR de Ac. oléico puro.	71
Gráf.24	Espectro FT-IR de aglomerado multimetalico con Ac. oléico.	71
Gráf.25	Espectro FT-IR de LSS puro.	72
Gráf.26	Espectro FT-IR de aglomerado de Cadmio con LSS.	72
Gráf.27	Espectro FT-IR de aglomerado multimetalico con LSS.	73

RESUMEN

El trabajo expone una secuencia experimental multiparamétrica para eliminar metales pesados de modelos de agua por la técnica de Aglomeración Esférica, la investigación se realizó evaluando concentraciones residuales de metales por Espectrofotometría de Absorción Atómica y optimizando parámetros, hasta obtener los límites permitidos en las Normas Oficiales Mexicanas.

Los metales pesados fueron eliminados con eficiencia del 99% de los modelos propuestos empleando Lauril Sulfato de Sodio y Ac.Oléico como agentes extractores , los aglomerados obtenidos alcanzaron diámetros de hasta 2000 μ m.

Asimismo se encontró que la concentración de surfactante, el tiempo de agitación, el tiempo esperado entre la adición de acondicionador y líquido ligante, el pH y la velocidad de agitación son los parámetros más significativos para llevar a cabo el control de la aglomeración. El tamaño y consistencia de los aglomerados disminuye ligeramente con temperaturas superiores a los 30°C.

El efecto de la adición de LSS y Ac.Oléico fué analizado usando espectroscopia FT-IR. Los resultados sugieren la adhesión superficial de estos compuestos a la superficie, indicando que la alta quimisorción a la superficie mineral es un hecho trascendente para que la aglomeración esférica se lleve a cabo.

La técnica básicamente consiste en encontrar la concentración adecuada de agente acondicionador y transformar el sistema hacia su naturaleza hidrofóbica, para posteriormente humectarlo y realizar la colección de moléculas hasta formar aglomerados.

I. INTRODUCCION

Uno de los principales problemas que nuestro país enfrenta, es la contaminación ambiental. La contaminación ambiental del aire y del agua se consideran hoy en día uno de los problemas más importantes que afectan a los habitantes del planeta, por lo que encontramos el punto de partida para desarrollar este trabajo.

Entre los contaminantes más perjudiciales del ambiente se encuentran los metales pesados ya que no se degradan y se utilizan en casi todos los procesos industriales provocando que su desecho ocasione daños morfológicos, etiológicos y fisiológicos en los organismos y en general perjudicando el ambiente.

Numerosos estudios han sido realizados para evaluar el grado de contaminación en los ríos, lagunas y océanos debido a las concentraciones de metales pesados; muchos de ellos orientados en la dirección de investigar sedimentos acuáticos (6)(9), debido a que la actividad biológica en sedimentos marinos ha registrado severos daños y bajas de especies por la distribución de los diferentes contaminantes en varios lugares, sin embargo se están planteando alternativas para corregir este deterioro analizando principalmente el origen de fuentes antropogénicas y dando alternativas de eliminación de la contaminación .

Otros intentos para tratar aguas residuales involucran el uso de plantas acuáticas flotantes, empleando el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) donde sus raíces especiales se emplearon como sistema de filtro biológico para extraer productos perniciosos de las aguas como los metales pesados (13), paralelamente se iniciaron estudios para purificar las aguas por técnicas de precipitación y sistemas de filtros.

La separación rápida y limpia de sólidos finamente divididos en líquidos es frecuentemente un requerimiento industrial. El estudio de los sistemas dispersos (sistemas heterogéneos) ha proporcionado el fundamento para plantear procedimientos que lleven a desarrollar técnicas orientadas al tratamiento de aguas residuales. Las investigaciones sugieren la eliminación de contaminantes por procesos basados en las propiedades de los sistemas dispersos, la doble capa eléctrica y sus fenómenos electrocinéticos asociados; para obtener estructuras fáciles de eliminar como cristales, coagulados o aglomerados, estas estructuras formadas por la unión de partículas como resultado de la ganancia de energía de atracción sobre la energía de repulsión hacen que la Físicoquímica de las interacciones de contacto tenga cada vez más interés y desarrollo.

La aglomeración esférica se presenta aquí como un método para eliminar metales pesados de aguas residuales, sin embargo el campo es amplio y es conveniente, además de las descripciones fenomenológicas; seguir desarrollando el tema planteando modelos matemáticos y definiciones precisas aún no disponibles, que serían de gran ayuda en este proceso.

II ANTECEDENTES

En particular, los metales pesados se caracterizan porque permanecen en el ambiente de manera indefinida, por su tendencia a la bioconcentración y porque producen diversos daños a los seres vivos, lo que indica la necesidad de eliminarlos lo más adecuadamente posible.

La formación de agregados esféricos de sólidos en suspensión fué reportada por primera vez por Stock en 1952 (14) cuando partículas de sulfato de bario fueron suspendidas en líquidos orgánicos como benceno en presencia de un segundo líquido que preferentemente humectaba las partículas, se planteó que este líquido es selectivamente adsorbido sobre la superficie del sólido desplazando parcialmente al medio de suspensión y permitiendo la adhesión de las partículas coloidales; posteriormente Farnand explicó que la formación de estas esferas depende de un gran número de factores como las cantidades de acondicionador y líquido ligante. Argumenta que una suspensión de 10% de carbonato de calcio requiere la adición de 0.5% de ácido oléico como acondicionador y 3% de nitrobenzono como agente de unión para dar, mediante agitación mecánica, aglomerados esféricos de aproximadamente 2mm de diámetro y que su formación es debida a las colisiones al azar de los componentes, más tarde la técnica de aglomeración esférica se propuso en los años sesenta (10) para separar partículas de carbón, Bausch (11) describe que usando la aglomeración esférica húmeda fué posible formar aglomerados de un polvo de proteína animal suspendiendo, éste en un líquido orgánico y adicionando una pequeña cantidad de un líquido acuoso ligante a un pH que garantiza la estabilidad de la proteína, reportando aglomerados cercanamente esféricos de diámetros de 250 a 1000µm.

Sastry (15) propone que el mecanismo responsable de la formación y crecimiento de los aglomerados involucra nucleación, coalescencia y crecimiento rápido, el mecanismo fue identificado empleando dos calcitas con similar comportamiento de pelletización pero con diferentes características de fluorescencia.

Más tarde Wei Kewu (16) reportó el proceso de aglomeración hidrofóbica para partículas de volframita empleando oleato de sodio como agente de aglomeración o colector y aceite combustible como líquido de combinación, concluye que las cantidades de estos últimos son las mejores variables a controlar para que la aglomeración se lleve a cabo.

Los trabajos de Kawashima y colaboradores (17) establecen que la aglomeración esférica de una suspensión líquida de sólidos coloidales pueden ser llevada a cabo por la adición de una pequeña cantidad de un segundo líquido inmiscible que humecta las partículas y forma los aglomerados. Se establece que partículas de carbonato de calcio dispersadas en medio acuoso con oleato de sodio fueron esféricamente aglomeradas por adición de un líquido organofílico denominado líquido ligante como benceno o queroseno; el fenómeno se explica por la humectación preferencial que las partículas de carbonato de calcio tratadas con el oleato de sodio tienen por el líquido ligante. La concentración de oleato de sodio en el medio determinó la velocidad y el volumen de sedimentación de los aglomerados.

Sadowski (18)(19) explica que partículas de barita en suspensión pueden ser aglomeradas en presencia de un surfactante y un cosurfactante (alcoholes de cadenas alifáticas), menciona que para iniciar la aglomeración, la suspensión requiere alcanzar una concentración crítica de surfactante que depende del tipo de cosurfactante a emplear, de otro modo la adición de cloruro de sodio como activador provoca la formación de microemulsiones.

Los estudios descritos presentan la desventaja de emplear oleato de sodio como acondicionador cuyo costo resulta excesivo y de difícil obtención (250mg-\$200.00 M/N), este trabajo pretende reducir costos y presentar un método que resulte rentable a cualquier tipo de industria empleando surfactantes de bajo costo y de uso comercial como el Lauril sulfato de sodio (LSS) y el Acido oléico.

Los procesos de producción industrial que tienen relación con el maquinado de piezas metálicas, recubrimientos electrolíticos por galvanoplastia, uso de sales de metales pesados, etc., liberan una cantidad importante de metales pesados que contaminan las aguas del proceso y que son descargadas a la red de alcantarillado municipal. Las normas oficiales mexicanas establecen que las aguas de desecho sean sometidas a un pretratamiento que disminuya la concentración de metales hasta los límites prescritos para cada tipo de industria (3).

Los elementos que generalmente se señalan como importantes de remover de las aguas por razones de su toxicidad, son : Cadmio, Cromo, Cobre, Fierro, Plomo, Manganeso, Níquel, y Zinc (7)(8), los cuales se presentan en forma cualitativa y cuantitativa en el desarrollo experimental de este trabajo.

II.1. ANALISIS DEL AGUA

Toda forma de vida sobre la tierra depende del agua. La forma en que este compuesto químico se manifiesta por sí mismo es modificada por sus propiedades físicas, su capacidad para disolver sólidos, líquidos y gases, por su acción química secundaria y por el hecho de que el agua proporciona un habitat para gran variedad de organismos. Estas características son un importante factor para el hombre, quien la usa para beber o para propósitos técnicos.

Para ser capaz de usar el agua disponible, el hombre debe examinarla, debe averiguar si puede ser usada para la intensión propuesta o si debe tratarla. La forma más simple del análisis de agua es la inspección local y la examinación sensorial. Los métodos modernos de análisis de agua emplean complejas separaciones químicas y fisicoquímicas. Así como técnicas de determinación, donde las lecturas son suministradas por instrumentos de trabajo sobre una variedad de principios de medición.

En los párrafos II.1. al II.7. de este capítulo nosotros seguimos las Refs.1, 4, 5.

II.1.1. TIPOS DE ANALISIS DE AGUA

Análisis bacteriológico simple: determina el total de cuenta bacteriológica por 1ml, examinado para *Escherichia coli* y bacterias coliformes por 100ml de agua en cada caso.

Análisis bacteriológico extenso: para *Salmonellae*, *Shigellae*, *Clostridia*, microorganismos anaeróbicos y similares.

Análisis químico-higiénico: Este comprende, además de una inspección local, un análisis bacteriológico y realizar higiénicamente la determinación de parámetros químicos importantes (oxígeno, compuestos nitrogenados, hierro y manganeso, también toxicidad de metales pesados y polutantes orgánicos).

Análisis químico abreviado: Este análisis puede dar una idea general de las condiciones químicas del agua. Ejemplos: temperatura del agua, apariencia, pH, conductividad eléctrica, potencial óxido-reducción, agua dura, hierro y manganeso, compuestos nitrógenados, cloro, sulfatos.

Análisis químico extendido: Depende del objetivo, en este rubro, se efectúan algunos análisis adicionales al agua tales como: Determinación de fosfato, ácido silícico, calcio, magnesio, sodio y potasio o sustancias orgánicas.

Análisis químico comprensivo: En adición a todas las mediciones cuantitativas necesarias para evaluar el agua, este análisis incluye también pruebas para eliminar metales pesados tóxicos y pruebas para indicar contaminación orgánica como fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos halogenados y para combustibles de pesticidas.

Análisis mineral de agua a pequeña escala: Aquí el componente principal se determina cuantitativamente y es investigado bacteriológicamente con detalle para evaluar su comportamiento.

Análisis mineral del agua completo o Análisis medicinal de agua: En este análisis todas las sustancias contenidas en el agua son determinadas.

Análisis de agua para determinar agresores a metales y materiales de construcción: En adición a investigaciones locales con medidas de pH, conductividad eléctrica, potencial óxido-reducción, oxígeno, dióxido de carbono, también se requiere determinar contenido de cloruros, sulfato, magnesio, calcio y metales.

Análisis de agua para propósitos de irrigación: Medición de pH, conductividad eléctrica, potencial óxido-reducción, sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, manganeso, cloruro, sulfato, compuestos nitrogenados y boro, selenio y metales pesados así como pesticidas y herbicidas.

Análisis de aguas sucias: El análisis de rutina incluye temperatura, pH, sustancias solubles, demanda de oxígeno, solventes orgánicos, fenoles, detergentes, metales pesados, sustancias orgánicas (aceites y grasas), pesticidas y otros polutantes que pueden inhibir la degradación química.

PRESERVACION DE MUESTRAS DE AGUA

El mejor método para preservar las muestras de agua tomadas y proporcionarlas para el análisis tan pronto como sea posible es en envase obscuro y frío a aproximadamente 4°C, para evitar reacciones microbiológicas u otros procesos secundarios como la precipitación de hierro y otros metales pesados y evitar degradaciones microbiológicas de sustancias orgánicas.

TECNICAS DE MUESTREO DEL AGUA

El equipo de muestreo para muestras continuas de superficies o aguas residuales contempla un amplia variedad de equipo automático y semi-automático como se puede apreciar en las figuras 1, 2, 3 y 4.

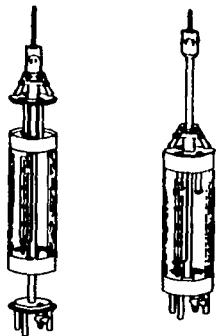


Fig. 1 Botella de muestreo Ruttner.
El dispositivo toma la muestra de agua sin intermezclar aire, después éste cierra automáticamente por activación de un peso que cae (1).

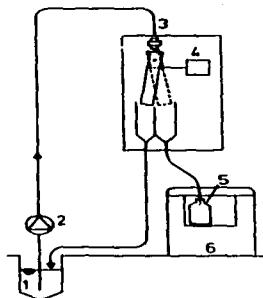


Fig. 2 Muestreo de agua residual.
1. Punto de muestreo. 2. Bomba MOHNO.
3. Interruptor de división de flujo.
4. Unidad de transporte. 5. Vaso colector.
6. Gabinete refrigerante (1).

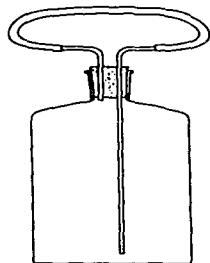


Fig. 3 Botella de muestreo para determinar actividad residual (1).

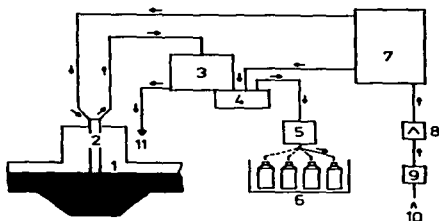


Fig. 4 Ducto de muestreo de agua residual.
1. Ducto de alcantarillado. 2. Bomba de agua.
3. Vaso colector. 4. Bomba de proporciónamiento.
5. Unidad de distribución. 6. Llenado de botellas.
7. Unidad de control. 8. Reductor de presión.
9. Filtro de aire. 10. Compresor de aire (1).
11. Para alcantarilla.

II.1.2. TRATAMIENTO GENERAL DEL AGUA

El tratamiento que se decida dar al agua, para que cumpla con la normatividad vigente, dependerá de su caracterización inicial, de su volumen y composición y de los usos que se le vayan a dar una vez tratada .

II.1.2.1. TRATAMIENTO PRIMARIO

En la primera etapa de tratamiento, las aguas de desecho son sometidas a un pretratamiento cuyo objetivo es la retención del volumen del agua para evitar fluctuaciones durante el proceso de tratamiento posterior. En esta etapa también se lleva a cabo la igualación u homogeneización que tiene como finalidad amortiguar las variaciones de contaminantes. En resumen, la función del pretratamiento es garantizar que las aguas lleguen al proceso primario de tratamiento con las mismas características (pH, concentraciones de sustancias orgánicas e inorgánicas, sólidos suspendidos, etc.).

Durante el proceso de tratamiento primario se ajusta el pH de las aguas para llevar a cabo el proceso de coagulación. Este se realiza por medio de la adición de un agente coagulante inorgánico con frecuencia acompañado por un polímero. Posteriormente se llevan a cabo los procesos de sedimentación filtración y separación de aceites y grasas por medio de flotación. En este tratamiento primario se eliminan fundamentalmente los siguientes contaminantes: por neutralización; ácidos y álcalis, por sedimentación; partículas suspendidas coloidales orgánicas (materia orgánica muerta, bacterias, algas, etcétera), e inorgánicas y por flotación; grasa y aceites. Quedando como contaminantes fundamentales materia orgánica e inorgánica disuelta. Las aguas pueden cumplir con las normas después de este tratamiento o quedar preparadas para un tratamiento biológico o tratamiento secundario (3).

II.1.2.2. TRATAMIENTO SECUNDARIO

El tratamiento biológico o tratamiento secundario tiene como objetivo eliminar esencialmente la materia orgánica biodegradable que no se elimina durante el tratamiento primario. La pertinencia del tratamiento secundario depende de las características de los compuestos orgánicos que el efluente contenga. Así, resultará recomendable someterlo a uno o a una combinación de varios tratamientos biológicos; por ejemplo: Lodos Activados, Lagunas Anaerobias, Filtros Percoladores, Lagunas Aeradas o Lagunas de Estabilización. Las aguas que resultan de este tratamiento se someten a un proceso de sedimentación con el fin de eliminar el material suspendido que contengan (3). Este es uno de los métodos más económicos de eliminación de material orgánico.

Las aguas residuales pueden estar preparadas, después de esta etapa, para los fines a que se desean aplicar, si no es así, es preciso someterlas a un tratamiento terciario.

II.1.2.3. TRATAMIENTO TERCIARIO

Durante el tratamiento terciario las aguas son "pulidas", sometiéndolas a procesos que requieren en algunos casos de un tratamiento especial, coagulación y sedimentación, filtración, adsorción en carbón activado, intercambio iónico, ósmosis inversa, ozonización, coloración o radiación UV. En este tratamiento se eliminan las sustancias remanentes de los tratamientos primario y secundario, tales como: partículas suspendidas coloidales, bacterias, virus, sustancias orgánicas y metales pesados disueltos. Los tratamientos terciarios generan aguas de muy alta calidad mediante la aplicación de uno o varios procesos. Aunque presentan la desventaja de encarecer mucho el producto al final del proceso (3).

En algunas ocasiones previo al tratamiento primario se realiza un tratamiento llamado "en planta", que tiene por objetivo disminuir los niveles de sustancias inhibidoras de los procesos biológicos y se constituyen por procesos de óxido-reducción, precipitación, filtración o adsorción, dependiendo del tipo de desechos que contenga el agua a tratar.

Los procesos de tratamiento del agua, en cualquiera de sus niveles (primario, secundario, terciario o "en planta"), requieren de una inversión importante en recursos materiales y humanos. Con respecto a los primeros, es preciso contar con una planta de tratamiento y equipo necesario, al hablar de los segundos, debe considerarse la capacitación del personal y su constante actualización en las modernas tecnologías.

II.2. METODOS CLASICOS E INSTRUMENTALES

El análisis de agua nos ofrece la alternativa de examinar una o más sustancias, acorde al método directamente o si debe seleccionarse un proceso de concentración para la muestra. A menudo esto es necesario en el análisis de agua para remover sustancias por medio de la evaporación ó destilación o para eliminar sustancias ó constituyentes que alteren la calidad por medio de precipitación, adsorción o extracción.

ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISION DE FLAMA (FES)

En FES frecuentemente referida como FOTOMETRIA DE FLAMA, la muestra bajo investigación es convertida a vapor atómico por medio de energía térmica (una flama). Los átomos son llevados a un estado excitado en que duran un tiempo corto (entre 4 y 10 segundos). En este proceso la diferencia de energía entre el nivel excitado y el campo electrónico es liberada. La línea de radiación emitida es caracterizada para cada elemento.

Esta técnica es empleada para determinar compuestos orgánicos principalmente. El principio de la FES se basa en la medida de la cantidad de la radiación de emisión de la intensidad . La figura 5 indica el proceso de emisión atómica.

1. Excitación
2. Estado excitado
3. Energía térmica
4. Atomo en estado basal
5. Emisión

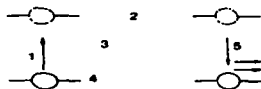


Fig.5 Esquema del proceso de emisión atómica.

ANALISIS DEL ESPECTRO DE EMISION

Usado para análisis cualitativo y cuantitativo. El análisis es para medir espectros electromagnéticos de sustancias bajo investigación con ayuda de espectrómetros apropiados.

ANALISIS FLUORESCENTE DE RAYOS X

El análisis es usado para análisis cuantitativo de muestras de agua, para determinar elementos metálicos y también para datos semicuantitativos, determinaciones especiales para metales como bario y talio. Comúnmente en este tipo de análisis se usa el residuo seco de la muestra de agua. La radiación policromática emitida por los tubos de rayos X excita los elementos metálicos del residuo seco y emite la correspondiente radiación.

ESPECTROMETRA DE FLUORESENCIA

La aplicación de la espectrometría de fluorescencia presupone que las sustancias pueden ser analizadas por exhibición de fluorescencia ó puede ser hecha fluorescente por mediciones como producción de derivados. Estos procesos de producción de derivados tienen el beneficio de fluorimetría por sus bajos límites de detección.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJO

La espectroscopía de IR es una forma de espectroscopía de absorción y es un importante y fácil método en el análisis instrumental cualitativo y cuantitativo de moléculas. Por medio de este método, es posible establecer grupos funcionales de átomos que están presentes en la molécula y los que no lo están, para establecer la estructura molecular y el grado de concentración de la sustancia. Con el propósito de analizar el agua, se considera el uso de la espectroscopía de infrarrojo en pruebas de concentración de sustancias orgánicas (aceites, grasas después de extracción)

METODOS CROMATOGRAFICOS

Estos métodos proporcionan una ayuda indispensable no sólo para efectuar análisis químicos, sino también para obtener preparados químicos y en la mejora de formulaciones que tienen problemas de insolubilidad o separación; además de emplearse para separar mezclas multicomponentes de variada y complicada composición. La separación usualmente se sigue de la cuantificación de los constituyentes individuales de la muestra. Entre los más empleados están: la cromatografía de gases, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la cromatografía iónica.

ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA (EAA)

El método de EAA se basa en lo siguiente: los átomos en su estado basal pueden absorber luz de una energía particular (frecuencia). En EAA la luz de una longitud de onda definida es radiada a través de un sistema atomizador y es absorbida ahí por los átomos en su estado basal. La cantidad absorbida de luz es proporcional a la concentración de los átomos no excitados y esta es medida como resonancia selectiva en un detector.

La luz es emitida en una fuente de radiación y absorbida por átomos en el sistema atomizador en longitudes de onda definidas y dentro de estrictos y limitados rangos espectrales, con lo cual cada línea espectral es específica para un elemento dado.

Un espectrofotómetro de absorción atómica consta de una fuente de luz que emite el espectro del elemento que va a ser determinado, un separador monocromático para el espectro de la línea típica de resonancia del elemento en cuestión y seleccionado para determinado proceso y un detector que convierte el flujo de fotones en un flujo de electrones. Un amplificador para la modulación de la frecuencia, conectado entre el detector y el instrumento indicador, que modula la radiación a través de un disco giratorio entre la fuente de luz y la muestra de acuerdo con la frecuencia del amplificador.

Entre los elementos que pueden ser determinados por AAS se encuentran: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn.

La figura 6 indica un diagrama del proceso de espectrometría de absorción atómica:

1. Fuente de radiación.
2. Flama.
3. Monocromador.
4. Detector.
5. Amplificador.
6. Instrumento indicador.

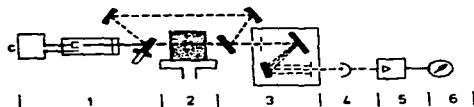


Fig.6 Diagrama del proceso de EAA.

La EAA es una de las técnicas instrumentales de análisis más comúnmente utilizadas para la determinación cuantitativa de metales y metaloides, particularmente en muestras de agua. Sus principales ventajas son su alta especificidad y selectividad, la sensibilidad de los rangos es variable, dependiendo del tipo de atomización seleccionado (flama, grafito).

RADIONUCLIDOS EN AGUA

Dependiendo del origen del agua, los siguientes radionuclidos pueden ser importantes: carbón 14, fósforo 32, sulfuro 35, cobalto 60, itrio 90, rutenio 106, plata 110, yodo 131, bario 137, bario 140, cerio 144 y cesio 137, también radionucléidos pesados como uranio, torio, actínidos y sus productos y potasio 40.

ANALISIS ENZIMATICO

Las enzimas son catalizadores biológicos que la vida celular usa para metabolizar materiales. Las enzimas son producidas sintéticamente y las reacciones enzimáticas pueden también emplearse en química analítica. En particular, es usual emplear métodos de análisis enzimático en química clínica, análisis de alimentos y en bioquímica y además en el campo del análisis del agua. Los análisis enzimáticos tienen la ventaja de ser específicos para la transformación de un material en particular.

En el análisis de agua, las técnicas enzimáticas son comúnmente empleadas en determinaciones cuantitativas de azúcares, ácidos orgánicos, alcoholes, y compuestos nitrogenados orgánicos tales como la urea. El número de métodos estandarizados enzimáticos se incrementa constantemente.

II.3. PARAMETROS INORGANICOS

MEDICION DE TURBIDEZ.

En el análisis práctico la medición de turbidez es realizada inmediatamente después de muestrear. Las mediciones de turbidez son también importantes cuando el agua sin tratamiento es purificada para obtener agua potable.

DENSIDAD.

En el análisis del agua ésta esta dada en g/ml. Si se mide la densidad de un conjunto de muestras de agua residual, puede considerarse el uso de un picnómetro.

DETERMINACION TOTAL DE SUSTANCIAS DISUELTAS Y NO DISUELTAS.

El agua puede contener sustancias minerales, componentes orgánicos y gases en solución, también como sustancias suspendidas no disueltas. Las sustancias disueltas pueden ser separadas de las no disueltas por filtración.

ANIONES

Casi todas las aguas naturales contienen iones fluoruro, cloruros, bromuro y yoduros. Nitrito, nitrato, sulfito, sulfato, etc.

CATIONES

La determinación de litio en agua es realizada por Espectrofotometría de Absorción Atómica o por Fotometría de Flama; también es posible determinar trazas por Espectrometría de Masas, para sodio potasio, rubidio, cesio, magnesio y manganeso.

MEDICION DE RADIATIVIDAD EN AGUA

Los valores estándar de los niveles de radiactividad tolerables en agua tienden a ser convenidos entre varias organizaciones internacionales y también se establecen por la vía de legislación en varios países. Los valores estándar son extremadamente bajos y son designados para excluir totalmente algún riesgo para los seres humanos y los animales.

II.4. PARAMETROS ORGANICOS

TOC/DOC (CARBONO ORGANICO TOTAL /CARBONO ORGANICO DISUELTO.)

Parámetros como la demanda bioquímica de oxígeno (BOD_5) y la demanda química de oxígeno (COD) no pueden ser simplemente convertidos en una cifra para el contenido total de materia orgánica. Por esta razón, parámetros adicionales son introducidos para establecer el contenido de carbono orgánico total ligado y el contenido de carbono orgánico disuelto. TOC y DOC son definidos por la cantidad de carbón orgánicamente unido y pueden ser medidos con exactitud usando análisis instrumental moderno.

SUSTANCIAS OXIDABLES ORGANICAS.

Para evaluar agua, es importante conocer la cantidad de sustancias orgánicas oxidables que contiene. Esta es determinada por vía "carbono orgánico total TOC" o vía "carbono orgánico disuelto DOC", la cantidad de oxígeno que es requerida para oxidar estas sustancias orgánicas químicamente oxidables tanto como sea posible es denominada "demanda química de oxígeno COD".

DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO (BOD).

La demanda bioquímica de oxígeno (BOD_n) es la masa de oxígeno molecular disuelto que es necesaria por los microorganismos para la oxidación y la conversión de sustancias orgánicas en una muestra a 20°C de agua bajo condiciones definidas y dentro de un periodo definido de tiempo (el índice n indica días u horas).

Para determinar BOD, el proceso de degradación bacteriana es llevado a cabo bajo condiciones controladas en frascos de prueba y la cantidad de oxígeno consumido es entonces determinada.

ABSORCION UV.

La medición de la absorción UV se establece como un método rápido para la medición del nivel de materiales orgánicos disueltos. para este propósito la absorción espectral es usada a 254 nm.

CIANIDA.

El agua se contamina algunas veces con compuestos cianida de la descarga de efluentes de la industria electrónica, de pigmentos y de hornos de coque. Cuando se analiza agua residual es necesario la identificación de estas compuestos de cianidas, que pueden ser destruidos por medio de técnicas tales como oxidación con cloruro o por métodos catalíticos y que pueden ser por consiguiente; separados de las aguas de desecho.

DETERGENTES (SURFACTANTES).

Las sustancias de superficie activas o tensoactivos son frecuentemente utilizados en varios industrias. Ejemplos de estos son los agentes de limpieza, los agentes de lavado, los cosméticos y también los agentes auxiliares utilizados en los productos industriales. Dentro del número de agentes de limpieza o productos técnicos, no solamente se usan detergentes aniónicos sino también otros tipos, tales como detergentes catiónicos, detergentes anfóliticos o detergentes no iónicos.

DETERMINACION DE HIDROCARBUROS (ACEITES Y GRASAS DE SUSTANCIAS EXTRACTABLES).

El agua y en particular el agua de superficie y el agua de desecho puede estar contaminada por aceites y grasas minerales, vegetales y animales y ceras, etc. o estar presentes masivamente en forma de dos fases en el sistema. La contaminación con aceites y grasas afecta el olfato y el gusto del agua y puede causar problemas tecnológicos. Tal contaminación puede conducir también a problemas relacionados con la salud.

AISLAMIENTO Y MEDICION DE SUSTANCIAS HUMICAS.

Arriba del 50 % del carbono disuelto orgánico (DOC) en el agua de superficie es clasificado bajo la categoría de sustancias húmicas (HUC). Estas son compuestos de relativamente alto peso molecular con una estructura compleja. Por esta razón, es especialmente importante caracterizarlos para determinar sus propiedades fisico-químicas.

UROCROMO.

Los urocromos son productos de descomposición de sangre y pigmentos de bilis. Ellos están contenidos en la orina y la materia fecal y pueden encontrarse en el agua de campo y de superficie. La determinación de urocromo es importante como un indicador de contaminación fecal de aguas.

HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS.

Entre las sustancias dañinas que pueden detectarse en el agua potable, se consideran los hidrocarburos policíclicos aromáticos como de particular importancia por sus propiedades potencialmente carcinogénicas. Su determinación puede realizarse en muestras de agua por la detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos, usando cromatografía en capa fina.

II.5. ANALISIS BIOLÓGICO DEL AGUA

Cuando evaluamos la calidad del agua, es esencial realizar un análisis biológico, así como determinar la hidrografía, realizar análisis microbiológicos y fisicoquímicos y determinar el estado toxicológico del agua. Para todas las formas de vida, todas las aguas representan habitats para organismos que difieren mucho o poco en extensión, dependiendo del estado general del agua. La biocenosis particular y la densidad de población de los organismos dependen de las condiciones del agua y también de factores externos tales como: movimiento del agua, velocidad, etc.

CLASIFICACION GENERAL PARA EL ANALISIS BIOLÓGICO (1) :

ZONA POLISAPROBICA

En este nivel son contenidas y clasificadas secciones de agua con extremadamente altos niveles de contaminación orgánica y grandes cantidades de nutrientes para microorganismos. Las bacterias pueden desarrollarse en masa. El número de clases es pequeño, la densidad de tipos individual es a menudo alta. Los organismos con altos requerimientos de oxígeno no se presentan. Los macroorganismos no se establecen.

ZONA ALFA-MESOSAPROBICA

Este nivel se refiere a la sección de agua con alta contaminación orgánica. En adición a numerosos tipos de microorganismos, los macroorganismos se establecen frecuentemente en ésta zona. Aquí predomina la descomposición lenta, pero los productos y consumos animales se incrementan. El número total de tipos es más grande que en la zona polisapróbica.

ZONA BETA-MESOSAPROBICA

Esta consta de una sección de agua con moderada carga orgánica. Tal sección de agua ofrece condiciones ideales a más organismos para sobrevivir. En estas zonas se establece un gran incremento en el número de productos y consumos, así como en el número de diferentes especies que en el mismo tiempo, tienen una gran mengua en el número de descomposición. La biocenosis se caracteriza por alta firmeza y presencia de especies.

ZONA OLIGOSAPROBICA

Este término describe una sección de agua, en la que el agua está apenas cargada orgánicamente y en la cual los macroorganismos dominan claramente en éstas zonas; hay un decremento en el número de consumos. El número de especies es grande y la densidad de los individuos en cada especie es generalmente pequeño.

CLASIFICACION DE LA CALIDAD DEL AGUA (1):

CALIDAD GRADO I:

Sin contaminanes o muy levemente contaminada.

CALIDAD GRADO I-II: LEVEMENTE CONTAMINADA.

Agua con leves suplementos de nutrientes orgánicos e inorgánicos sin consumo apreciable de oxígeno, colonización densa, usualmente con una gran variedad de especies.

CALIDAD GRADO II: MODERADAMENTE CONTAMINADA.

Agua con contaminación moderada, alta proporción de oxígeno, gran variedad de especies y alta densidad de individuos como algas, caracoles, pequeños crustáceos, larvas de insectos, plantas acuáticas y peces.

CALIDAD GRADO II-III: CRITICAMENTE CONTAMINADA.

Agua en la cual la contaminación es alta debido a sustancias orgánicas consumidoras de oxígeno que producen un estado crítico; la posible mortalidad de peces como un resultado de la escasez de oxígeno declina en el número de especies de macroorganismos, estas especies ofrecen tendencias de desarrollo en gran escala y son de considerable crecimiento.

CALIDAD GRADO III: PESADAMENTE CONTAMINADA.

Agua con materia orgánica pesada, polución de consumo de oxígeno y usualmente bajo contenido de oxígeno y depósitos locales de algas, y bacterias.

CALIDAD GRADO III-IV: MUY PESADAMENTE CONTAMINADA.

Agua con sustancias orgánicas, consumidoras de oxígeno y frecuentemente agravadas por influencias tóxicas, turbidez debida a la suspensión de materia efluente, colonización densa por larvas Chironomus.

CALIDAD GRADO IV: EXCESIVAMENTE CONTAMINADA.

Agua con excesiva polución como resultado de efluentes orgánicos consumidores de oxígeno, predominando los procesos de putrefacción, colonización primaria por bacterias, flagelatas y ciliatos, ausencia de peces; presencia de cargas tóxicas pesadas .

II.5.1. ANALISIS MICROBIOLÓGICO DEL AGUA

El agua no es especialmente un buen medio de cultivo para los microorganismos, no obstante éstos pueden vivir y aumentar en agua y ser transmitidos por ésta. Empero, de particular importancia es el agua residual que usualmente contiene un alto nivel de gérmenes, especialmente patógenos y que pueden establecerse por diferentes vías y ser de este modo transmitidos por el agua. El principal riesgo es que el agua potable sea infectada. Por esta razón el agua para beber debe estar libre de patógenos.

El análisis microbiológico del agua es usado para monitorear la calidad microbiológica y la seguridad del agua usada para beber, agua de proceso, agua para nadar, etc. En general, tal análisis incluye la determinación total del número de gérmenes capaces de multiplicarse (cuenta total de colonias) así como la detección de tipos especiales de gérmenes que son considerablemente indicadores, como hasta la posible presencia de contaminación higiénicamente inaceptable o gérmenes patógenos como: *Escherichia coli*, *Streptococcus fecal*, *Anaerobios reductores-sulfito*, *formadoras-espora*, *Bacterias coliformes (Enterobacter, Klebsiella, Citrobacter)*, *Pseudomona aureoginosa*, *Serratia marcescens*, *Aeromonadas*.

PRUEBAS DE INHIBICION BACTERIANA

Los mínimos requisitos y límites, que a menudo no tienen bases toxicológicas son usados para evaluar efectos nocivos de sustancias químicas en la biocenosis de agua y aguas residuales, teniendo en cuenta efectos posteriores desfavorables. El análisis de sustancias tóxicas e inhibidores en aguas residuales ha sido ante todo relacionado con altos límites establecidos de efectos tóxicos en microorganismos seleccionados, tales como: *pseudomonadas* y *algas azules*.

II.5.2. REQUERIMIENTOS Y ESPECIFICACIONES PARA EL AGUA POTABLE (I)

PARAMETROS ORGANOLEPTICOS

- 1. Color: Método fotométrico.**
- 2. Turbidez: Método sílica.**
- 3. Olor: Sucesivas diluciones, probando a 12°C o 25°C.**
- 4. Sabor: Sucesivas diluciones, probando a 12°C o 25°C.**

PARAMETROS FISICOQUIMICOS

- 5. Temperatura : Termometría.**
- 6. Concentración del ión hidrógeno: Electrometría.**
- 7. Conductividad: Electrometría.**
- 8. Cloruros: Titrimetría - Método de Mohr's.**
- 9. Sulfatos: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 10. Sílica: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 11. Calcio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 12. Magnesio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 13. Sodio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 14. Potasio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 15. Aluminio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 16. Dureza total: Análisis por determinación de Complejos.**
- 17. Residuo seco: Desecación a 180°C y pesar.**
- 18. Oxígeno disuelto: Método electrodo específico.**
- 19. Dioxido de carbono libre: Determinación Acido-Base.**

PARAMETROS CONCERNIENTES A SUSTANCIAS NO DESEABLES

20. Nitratos: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
21. Nitritos: *Espectrofotometría de Absorción Atómica..*
22. Amonio: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
23. Nitrogeno Kjeldahl: *Oxidación con titrimetría o EAA.*
24. Oxidabilidad: *Hervir por 10 min. con KMnO₄ en medio ácido.*
25. Carbono Orgánico Total: *Técnica de norma oficial respectiva.*
26. Sulfito de Hidrógeno: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
27. Sustancias extractables en Cloroformo: *Extracción líquido/líquido usando Cloroformo purificado a pH neutro, pesando el residuo.*
28. Hidrocarburos disueltos o en emulsiones; aceites minerales: *FT-IR.*
29. Fenoles (*Índice de Fenol*): *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
30. Boro: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
31. Surfactantes: *Espectrofotometría de Absorción Atómica con azul de metileno.*
32. Otros compuestos organoclorados: *Cromatografía de Gases o en fase líquida, después extracción con solventes apropiados y purificación. Determinación cuantitativa.*
33. Hierro: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
34. Manganeso: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
35. Cobre: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
36. Zinc: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
37. Fosforos: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
38. Fluoruro: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
39. Cobalto: *Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
40. Sólidos suspendidos: *Método de filtración o centrifugación, secar y pesar.*
41. Clorina residual: *Titrimetría - Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
42. Bario: *Espectrofotometría de Absorción Atómica*

PARAMETROS CONCERNIENTES SUSTANCIAS TOXICAS

- 43. Plata: Espectrofotometría de Absorción Atómica**
- 44. Arsénico: Espectrofotometría de Absorción.**
- 45. Berilio: Espectrofotometría de Absorción.**
- 46. Cadmio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 47. Cianidas: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 48. Cromo: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 49. Mercurio: Espectrofotometría de Absorción Atómica .**
- 50. Níquel: Espectrofotometría de Absorción Atómica .**
- 51. Plomo: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 52. Antimonio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 53. Selenio: Espectrofotometría de Absorción Atómica .**
- 54. Vanadio: Espectrofotometría de Absorción Atómica.**
- 55. Pesticidas y productos relacionados: Cromatografía de Gases o en fase líquida, después extracción con solventes apropiados y purificación.**
- 56. Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Medición de la intensidad de fluorescencia ultravioleta, después extracción usando hexano.**

PARAMETROS MICROBIOLÓGICOS

- 57. **Coliformes totales:** Fermentación en tubos múltiples.
- 58. **Coliformes fecales:** Membrana de filtración y cultivo en medio apropiado tal como agar tergitol lactosa.
- 59. **Streptococos fecales:** Membrana de filtración y cultivo en un medio apropiado.
- 60. **Clostridia Sulfito-reductora:** Cuenta de esporas, después calentamiento de la muestra a 80°C y distribución en tubos, siembra y cuenta.
- 61. **Cuentas totales:** Inoculación en agar nutritivo para: Salmonella, Estafilococos patógenicos, Bacteriófagos fecales, Enterovirus y Animaculos (larvas).

CONCENTRACION REQUERIDA MINIMA

- 62. **Alcalinidad:** Acidimetría con naranja de metilo.

RECOMENDACIONES SOBRE HIDROCARBUROS HALOGENADOS

- 63. **Concentración máxima 25 g/l como promedio anual para los siguientes ocho componentes:** Cloroformo, Monobromo de diclorometano, Dibromo monoclorometano, Bromoformo, Tetracloroetileno, Tetracloroetileno, 1,1,1- Tricloroetano, Diclorometano.

II.6. SISTEMAS HETEROGENEOS

El objetivo de esta parte es resumir y estudiar brevemente las propiedades básicas de los sistemas heterogéneos para explicar y poder predecir su comportamiento ya que la fisicoquímica de los sistemas dispersos constituye el fundamento de muchos procesos naturales y tecnológicos como la cristalización, interacciones químicas, corrosión, coagulación y aglomeración. Un sistema heterogéneo es cualquier sistema formado por dos o más fases, una fase es una región o parte homogénea de un sistema y por tanto una interfase designará la superficie de separación o límite de esa región.

LA ENERGIA SUPERFICIAL

Uno de los fenómenos que ocurren en las interfases es la aparición de una forma de energía llamada energía superficial, cuyo coeficiente es definido como el cociente de la cantidad de trabajo necesaria para modificar en una unidad de superficie la superficie de una interfase, este coeficiente es llamado también tensión superficial (γ).

II.6.1. EXTENSION DE LIQUIDOS EN LIQUIDOS

El coeficiente de extensión (S) representa la diferencia entre el trabajo de adhesión y el trabajo de cohesión. El trabajo de adhesión es una representación de las fuerzas atractivas que existen entre moléculas de diferente naturaleza y el trabajo de cohesión es una representación de las fuerzas atractivas que existen entre moléculas de la misma naturaleza.

El coeficiente de extensión constituye un criterio básico para predecir la extensión o la no extensión de una gota de un líquido sobre la superficie de otro líquido o sobre una

superficie sólida. A continuación se presentan las posibilidades de extensión de líquidos en líquidos en relación a la magnitud del trabajo de adhesión y el trabajo de cohesión:

$$S = W_{adh} - W_{coh}$$

$$W_{adh} > W_{coh} \rightarrow \text{Extensión}$$

$$W_{adh} < W_{coh} \rightarrow \text{No extensión (lenteja)}$$

$$W_{adh} = W_{coh} \rightarrow \text{No extensión (amorfa)}$$

11.6.2. EXTENSION DE LIQUIDOS SOBRE SOLIDOS Y ANGULO DE CONTACTO

Si una gota de un líquido se coloca sobre una superficie limpia de un sólido, puede ocurrir que la gota se extienda tratando de cubrir la mayor superficie del sólido o que la gota no se extienda. En las figuras 7 y 8 se pueden apreciar estas posibilidades entre la interfase sólido-líquido y el ángulo de contacto θ medido en el líquido.

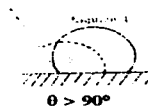


Fig.7 Angulo de contacto con escasa humectación.

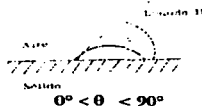


Fig. 8 Angulo de Contacto con buena humectación.

La ecuación que permite predecir el comportamiento de un líquido al estar en contacto con un sólido se puede obtener recurriendo a las ecuaciones de Young-Dupré que dan la relación entre la tensión superficial de sólido-aire y de la interfase sólido-líquido con el ángulo de contacto y a la definición de coeficiente de extensión para obtener:

$$S_{LS} = \gamma_L (\cos \theta - 1)$$

En esta ecuación puede observarse que el menor valor posible para el ángulo de contacto es de cero grados y que a éste valor le corresponde un valor de $\cos\theta=1$. Por lo tanto el coeficiente de extensión de líquidos en sólidos tiene siempre un valor negativo, que a medida que el valor numérico de θ se acerca a cero indicará una mayor tendencia del líquido a extenderse sobre la superficie del sólido.

II.6.3. ENERGIA SUPERFICIAL Y ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS

El efecto que produce la mayoría de los solutos en la energía superficial del solvente da la base para entender el comportamiento de estos sistemas. Las sustancias que disminuyen la tensión superficial del agua se denominan sustancias tensoactivas o surfactantes (*surface active substances*). Una sustancia tensoactiva produce un efecto sobre la tensión superficial del agua y éste efecto es una función de la concentración de esta sustancia en la solución. Gibbs descubrió la relación que existe entre la concentración del surfactante y la variación de la tensión superficial de la solución.

La relación encontrada por Gibbs entre la concentración de soluto en la solución y la variación que produce ésta en la tensión superficial contiene el "exceso de concentración superficial (Γ)" cuyo significado físico es el exceso de moléculas de soluto que hay por unidad de superficie en el plano de la interfase, en comparación con el número de moléculas que hay por unidad de superficie en cualquier plano hipotético existente en el seno de la solución y se expresa:

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i$$

Tomando en cuenta soluciones acuosas con un soluto la ecuación puede ser escrita como:

$$\Gamma_2 = - C_2/RT (d\gamma/dC_2)$$

La ecuación anterior permite predecir la existencia de un importante fenómeno interfacial denominado adsorción en superficies líquidas.

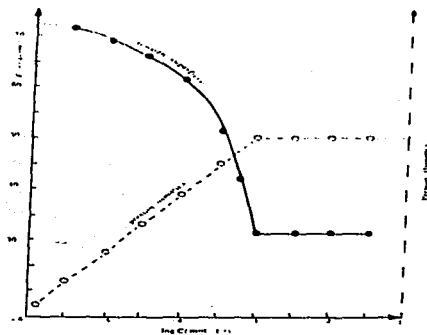
ADSORCION Y DESORCION SUPERFICIAL.

El hecho de que la tensión superficial disminuya cuando la concentración del soluto aumenta, matemáticamente provoca que Γ tenga un valor positivo; lo que significa físicamente que habrá más moléculas de soluto en la interfase que en el seno de la solución, lo cual se refleja por la adsorción del soluto en la interfase.

En el caso de los electrólitos, se presenta un aumento en la tensión superficial de sus soluciones acuosas cuando se compara con la tensión superficial del agua pura a medida que aumenta la concentración del soluto ocasionando un valor numérico de Γ negativo, significando ésto, que habrá menos moléculas de soluto por unidad de superficie en el plano de la interfase, que en cualquier otro plano existente en el seno de la solución, lo que expresa en este caso que el soluto se desorbe en la interfase aire-solución.

II.6.4. CONCENTRACION MICELAR CRITICA

Es posible apreciar el descenso en la tensión superficial a medida que la concentración de la sustancia surfactante aumenta lo que indica que esta sustancia se está adsorbiendo en la interface; sin embargo, al llegar a una cierta concentración de soluto, la disminución en la tensión superficial ya no se produce. Este fenómeno, puede entenderse recurriendo a las propiedades coligativas, las cuales dependen *solamente del número de moléculas existentes en la solución y no de su naturaleza*. Una de estas propiedades es la presión osmótica de la solución, la cual aumenta a medida que la concentración de soluto aumenta, mientras la tensión superficial disminuye; pero sólo aumenta hasta cierta concentración de soluto donde permanece constante (Gráf.1).



Gráf.1. Concentración micelar crítica (4).

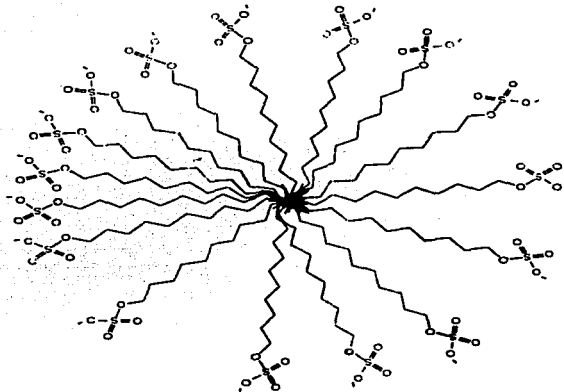


Fig.9 Representación esquemática de una micela de LSS (12).

Las sustancias que son más activas superficialmente tienen la característica común de poseer partes hidrofóbicas en su molécula, casi siempre son cadenas hidrocarbonadas en conjunto con grupos polares hidrofílicos. Entre estas moléculas existen fuerzas atractivas conocidas con el nombre de fuerzas de Van der Waals, las cuales son afectadas por la distancia que separa los grupos metileno de las moléculas vecinas, y fuerzas repulsivas provenientes de la repulsión electrostática entre las cargas negativas de los grupos polares.

El incremento en la concentración de éstas sustancias provoca la formación de una estructura esférica con las cadenas hidrocarbonadas dirigidas hacia el centro de la esfera y los grupos polares hidrofílicos dirigidos hacia la periferia (Fig.9). Estos agregados reciben el nombre de micelas y la concentración a la cual comienza esta formación *concentración micelar crítica CMC* (12).

II.6.5. AGENTES TENSOACTIVOS Y SISTEMA HLB

La actividad superficial es una propiedad que presentan muchos solutos de modificar la tensión superficial del solvente en el sentido de aumentar o disminuir la tensión superficial. El término tensoactivo se emplea como sinónimo de un efecto de disminución de la tensión superficial del solvente y de acuerdo a la ecuación de Gibbs, está asociado con el concepto de acumulación o de aumento de la concentración superficial de este soluto en la interfase.

AGENTES TENSOACTIVOS

A continuación se presentan los tipos más comunes de agentes tensoactivos asequibles comercialmente:

1. ANIONICOS

Los agentes tensoactivos aniónicos se caracterizan por poseer un grupo polar capaz de ionizarse en solución acuosa, adquiriendo una carga eléctrica negativa. En este grupo se encuentran los jabones, los sulfonatos y los sulfatos como componentes principales.

Los jabones son las sales hidrosolubles de ácidos monocarboxílicos de cadena larga, las cadenas hidrocarbonadas tienen longitudes de 12 a 18 átomos de carbono. A estas sustancias se les aplica el término "anfifílico", la cadena hidrocarbonada constituye el segmento lipofílico (hidrofóbico) de la molécula y el grupo polar carboxilato la porción hidrofílica (lipofóbica) de la misma. La disociación que ocurre en solución acuosa provoca la aparición de la carga negativa en el grupo carboxilo.

Los sulfonatos son agentes tensoactivos cuyo grupo polar hidrofílico ionizable en solución es el grupo sulfónico en el cual el átomo de azufre está directamente unido a un átomo de carbono, su estructura general se representa por: (segmento lipofílico)-CH₂-SO₃⁻Na⁺

Los sulfatos son agentes tensoactivos que a diferencia de los sulfonatos son hidrolizables y forman en este proceso el alcohol correspondiente, el grupo polar ionizable en solución acuosa de estos surfactantes es el grupo sulfato. El compuesto más utilizado de este grupo es el *Lauril sulfato de sodio (LSS)* o *Dodecil sulfato de sodio* que tiene doce átomos de carbono en la cadena. Al igual que en el caso de los jabones y de los sulfonatos, la actividad superficial es una función de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Este aumento de la actividad se ve contrabalanceado por la creciente insolubilidad del compuesto. El máximo de actividad superficial para los componentes de este grupo se encuentra alrededor de una longitud de cadena hidrocarbonada de 12 átomos de carbono.

2. CATIONICOS

Estos agentes se caracterizan por poseer un grupo polar hidrofílico capaz de ionizarse en solución acuosa adquiriendo una carga eléctrica positiva. Existen dos grupos: el primero comprende aquellos en que el grupo polar es una amina primaria, secundaria o terciaria, en cuyo caso son solamente solubles en soluciones ácidas; el otro grupo está constituido por derivados de amonio cuaternario, los cuales también se ionizan en todo el rango de pH. Debido a su carga eléctrica positiva se adsorben fuertemente a las superficies sólidas cargadas en forma negativa, entre ellas la superficie del vidrio y las membranas celulares.

3. ANFOTEROS

Los agentes anfóteros tienen en el grupo polar hidrofílico un grupo de carácter aniónico conjuntamente con uno de carácter catiónico. Un ejemplo de estos agentes son los aminoácidos. En estos agentes la actividad superficial depende del pH de la solución.

4. NO IONICOS

Los agentes tensoactivos no iónicos son los más utilizados en las formulaciones farmacéuticas debido a sus características de compatibilidad, estabilidad y bajo potencial de toxicidad, en general existen en el comercio un gran número de ellos como son: Alcoholes de cadena larga, Esteres de glicerol, Esteres de ácidos grasos, Alcanolamidas alifáticas y Derivados del óxido de etileno (Tweens)

BALANCE HIDROFILICO-LIPOFILICO (HLB)

Teniendo en cuenta que la actividad superficial y la efectividad de los agentes tensoactivos proviene de la acción conjunta de los efectos lipofílicos y lipofóbicos se desarrolló empíricamente una escala que permite medir el efecto resultante de estas dos características denominado HLB el cual trata de medir con un número la mayor o menor "lipofilia" neta que presente un determinado tensoactivo.

Mediante los valores numéricos de los grupos funcionales es posible predecir el valor del HLB total de un agente tensoactivo si se conoce su estructura química mediante la ecuación:

$$\text{HLB} = \Sigma(\text{HLB de grupos hidrofílicos}) - n(\text{HLB de } \text{CH}_2) + 7$$

TABLA I. VALORES DEL HLB PARA DIVERSOS AGENTES TENSOACTIVOS (4)

Agente tensoactivo	HLB experimental	HLB calculado
Laurilsulfato de sodio	40	40
Oleato de potasio	20	20
Oleato de sodio	18	18
Tween 80 (monooleato de sorbitán + 20(CH ₂ - CH ₂ O) grupos)	15	16.5
Alquilatilsulfonato	11.7	—
Tween 81 (monooleato de sorbitán + 6(CH ₂ - CH ₂ - O) grupos)	10	11.0
Monolaurato de sorbitán	8.6	8.5
Metanol	—	8.3
Etanol	7.9	7.9
n-Propanol	—	7.4
n-Butanol	7.0	7.0
Monopalmitato de sorbitán	6.7	6.6
Monosteato de sorbitán	5.9	5.7
Span 80 (Monooleato de sorbitán)	4.3	5.7
Monolaurato de propilenglicol	4.5	4.6
Monosteato de glicerol	3.8	3.7
Monosteato de propilenglicol	3.4	3.8
Tristearato de sorbitán	2.1	2.1
Alcohol cetílico	1.0	1.3
Acido oleico	1.0	1.0
Tetrasaearato de sorbitán	0.8	0.3

II.6.6. COLOIDES

Una dispersión coloidal se define como una suspensión de pequeñas partículas en un medio continuo, cuyas dimensiones de tamaño de las partículas se encuentran en un intervalo aproximado de 1 nm a 1 μ m.

Los sistemas coloidales o sistemas heterogéneos se dividen en sistemas dispersos **liofóbicos** (coloides que repelen el disolvente) con alta tensión superficial y que expresan su límite de separación de fase además de que su inestabilidad crece con la disminución del tamaño de partícula y en sistemas dispersos **liofílicos** o geles (coloides que atraen al disolvente) y que conservan la afinidad entre fases gracias a su reducida magnitud de la energía superficial de interfase y por tanto son termodinámicamente estables.

Los coloides **liofílicos** son moléculas poliméricas de tal modo que la solución está compuesta de una dispersión de moléculas únicas. La estabilidad de estos coloides es una consecuencia de las fuertes interacciones soluto-disolvente. Entre algunos sistemas típicos están las proteínas como la **gelatina** o el **almidón** en agua. En el caso de la **gelatina (grentina)** el proceso de disolución es favorecido con el aumento en la temperatura, mientras la solución se enfría, las moléculas largas de la proteína forman una red con un gran espacio entre las moléculas; la presencia de la proteína induce cierta estructura en el agua que se encuentra físicamente atrapada en los intersticios de la red resultando la formación de un gel. La adición de grandes cantidades de **electrolito** o **sal** a un gel **hidrofílico** produce la precipitación de la proteína debido a la competencia entre la proteína y la sal por el disolvente.

La teoría de la estabilidad de los coloides liofóbicos fué formulada en 1942 por Verwey y Overbeek y de modo independiente por Derjaguin y Landau, por ello a menudo se le llama la teoría D.L.V.O. Esta teoría describe el comportamiento de la interacción entre partículas y superficies de diversas formas y toman en cuenta la interacción eléctrica entre las dobles capas y la interacción de atracción de Van der Waals entre las superficies.

Cuando dos partículas de un material insoluble no presentan doble capa, al acercarse, las fuerzas atractivas de Van der Waals pueden unirlos; pero por el contrario, si las partículas presentan doble capa, éstas se repelerán entre sí a grandes distancias de separación, ésta repulsión entre cargas sobre las partículas, que impide la coagulación (floculación) evita el acercamiento de las partículas y estabiliza el coloide. Las cargas pueden producirse por la adsorción de iones provenientes de la solución.

Las partículas coloidales masivas presentan un intervalo muy amplio de interacción debido a que la presencia de iones en los soles coloidales tiende a proteger las partículas de carga contra las interacciones electrostáticas; por tanto, a medida que aumenta la fuerza iónica del medio, la atracción de Van der Waals entre las partículas supera la repulsión eléctrica y se realiza la coagulación.

Los coloides liofóbicos o soles son extremadamente sensibles a la presencia de electrólitos, su adición evita la doble capa difusa y reduce el potencial zeta, lo que disminuye drásticamente la repulsión electrostática entre las partículas y precipita al coloide. El coloide es particularmente sensible a iones de signo opuesto, un sol cargado positivamente es precipitado por iones negativos como el cloruro. Estos iones se incorporan en una porción fija de la doble capa, reduciendo la carga neta sobre la partícula; ésto disminuye el potencial ζ , lo que a su vez reduce la repulsión entre las partículas.

11.7. EL MODELO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Cuando dos fases se ponen en contacto, se presenta una diferencia de potencial debida a una doble capa eléctrica, una de las fases requiere una carga negativa y la otra una positiva. Muchas propiedades están relacionadas con ésta doble capa eléctrica como la floculación de los coloides hidrófobos y los fenómenos electrocinéticos.

11.7.1. DOBLE CAPA RIGIDA

La primera discusión cuantitativa de la doble capa es debida a Helmholtz en 1879 (Fig. 10). La doble capa consta de un exceso de iones o electrones en el metal y la misma cantidad de iones de signo opuesto en el electrolito situados a una distancia δ , del metal que depende del radio iónico.

11.7.2. DOBLE CAPA DIFUSA

Gouy en 1910 y Chapman en 1913 supusieron una doble capa difusa (Fig. 11), debido a que la agitación térmica destruiría la colocación ordenada y rígida de los iones en la interfase. Las cargas no están pegadas a la superficie, sino formando una nube iónica, apareciendo dos efectos de tipo opuesto; el primero explica las fuerzas eléctricas que tienden a agrupar y ordenar los iones alrededor de la superficie y el segundo la agitación térmica que tiende a desordenarlos. El efecto combinado es lo que da lugar a la doble capa difusa llamada de Gouy-Chapman.



Fig. 10 Doble capa de Helmholtz rígida (4).

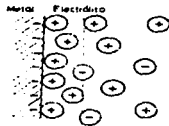


Fig. 11 Doble capa difusa de Gouy-Chapman (4).

II.7.3. DOBLE CAPA ELECTRICA

La doble capa difusa de Gouy-Chapman tiene la limitación de suponer cargas puntiformes, y atribuyen la difusividad de la doble capa a que la agitación térmica contrarresta las atracciones electrostáticas entre la superficie y los contraiones. Stern introdujo una corrección que tiene en cuenta el tamaño finito de los iones en la primera capa iónica adyacente a la superficie cargada, en su teoría las fuerzas electrostáticas son tan fuertes, por adsorción y están además reforzadas por las fuerzas de Van der Waals, que la agitación térmica no puede contrarrestarlas, por lo que parte de los contraiones quedan adheridos en la capa compacta, a la superficie cargada. La doble capa eléctrica total (DCE) se considera que está dividida en dos partes, una capa compacta de Stern (Fig.12) y una capa difusa en la cual el potencial desciende hasta cero (Gráf.2), las dos capas están en equilibrio dinámico.

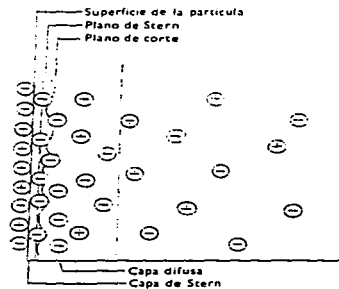
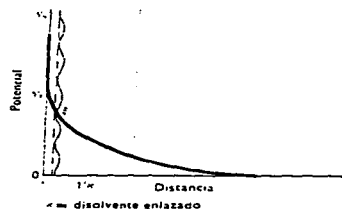


Fig.12 La doble capa de Stern (4).



Gráf.2 Representación del potencial para DCE.

La aparición de la doble capa eléctrica en las superficies de la interfase es debida a la interacción entre las fases en contacto, gracias al exceso de energía libre superficial. La tendencia de los sistemas microheterogéneos a la disminución de la energía superficial provoca orientaciones polares definidas de las moléculas, iones y electrones de la capa superficial, a consecuencia de ello, las fases adquieren cargas de signo contrario, pero de igual magnitud. De esta manera surge la DCE sobre la superficie con sus respectivos potenciales eléctricos, cargas y capacidades eléctricas.

De acuerdo a Frolov (21) se distinguen tres posibles mecanismos de formación de la DCE: El primero supone la formación de la DCE como resultado de la migración de iones de una fase a otra provocando la ionización superficial.

El segundo mecanismo se basa en el resultado de la adsorción selectiva de iones de electrolitos en la capa interfacial.

El tercero explica la formación de la DCE entre aquellas fases que no son capaces de intercambiar cargas, este mecanismo ocurre gracias a la orientación de moléculas polares de las fases en cuestión, como resultado de la interacción.

La carga de los sistemas dispersos en aguas naturales es predominantemente negativa, debido a la enorme variedad funcional de grupos negativos sobre la superficie de la partícula. La distribución de cargas en el límite de separación de las fases en estos sistemas se define por la relación de la fuerzas de atracción electrostática de los iones, su dependencia del potencial eléctrico y el movimiento térmico de los iones (30). La misma propuesta fue dada por Gouy-Chapman al proponer el modelo de difusión de los iones en la DCE e indicar que la doble capa difusa depende de la energía cinética de los mismos, lo que indica que al disminuir la temperatura, los contraiones se acercan más a la superficie.

IL7.4. FENOMENOS ELECTROKINETICOS

El término electrocinético es el efecto cinético producido por un campo eléctrico, la mayor parte de lo que se conoce sobre la doble capa eléctrica proviene del estudio de los fenómenos electrocinéticos que son debidos al movimiento relativo de una superficie cargada en un medio líquido, esto da lugar a cuatro fenómenos :

ELECTROOSMOSIS

Este fenómeno consiste en el desplazamiento de un líquido (efecto cinético) en relación con un sólido fijo cuando se aplica un campo eléctrico.

POTENCIAL DE FLUJO

Consiste en la generación de un campo eléctrico producido por una causa cinética, el desplazamiento del líquido. Este fenómeno representa una inversión de la electroósmosis.

ELECTROFORESIS

Es el movimiento de partículas coloidales o macromoléculas suspendidas en medio líquido por la acción de un campo eléctrico. La carga que posee la partícula sólida, debida a su DCE hace que ésta se oriente y migre hacia el electrodo de carga opuesta.

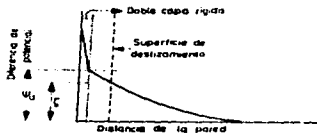
POTENCIAL DE SEDIMENTACION

Este fenómeno es el inverso de la electroforesis, y consiste en la aparición de un campo eléctrico generado por la distribución de cargas y producido por el desplazamiento de las partículas con DCE de un sólido suspendidas en un líquido por acción de la gravedad o de un campo centrífugo . A este fenómeno también se le denomina efecto Don.

II.7.5. POTENCIAL ZETA

La existencia de la doble capa eléctrica provoca la aparición de una diferencia de potencial en la interfase sólido-líquido que recibe el nombre de potencial electrocinético o potencial zeta, éste tiene gran importancia en la estabilidad de los sistemas heterogéneos especialmente en el caso de las suspensiones, cuando el potencial zeta de las partículas de una suspensión disminuye por debajo de un determinado valor, desaparecen las fuerzas electrostáticas de repulsión entre las partículas que tienden a mantenerlas separadas en forma de una suspensión estable y ocurre la floculación.

El gradiente de potencial en la capa difusa es el potencial zeta (ζ), el cual es la fuerza electromotriz generada en los límites de la capa de Stern y dirigida hacia el interior de la capa de difusión o el potencial eléctrico que existe en la superficie de deslizamiento al comienzo de la doble capa difusa, siendo un poco inferior al potencial Ψ_d que corresponde al comienzo de la doble capa difusa o al término de la doble capa rígida; la concentración y valencia de los contraiones afecta la dimensión de ζ .



Gráf.3 Variación del potencial con la distancia (5).

El llamado potencial de Gouy Ψ_b corresponde a la superficie cargada y es una medida del potencial total de la doble capa. El potencial de Stern Ψ_d es el correspondiente al límite entre la parte compacta y la difusa (Gráf.3).

El tercer potencial es el correspondiente al límite entre la solución que se adhiere a la superficie de la pared, este límite es el plano de corte que separa la parte fija de la móvil de la doble capa, y al potencial en este plano de le denomina potencial zeta.

Diferentes métodos y técnicas para la determinación de contaminantes se basan en las propiedades eléctricas de la micelas (partículas de la fase dispersa conjuntamente con su DCE (21)). Saenger-van de Griend y colaboradores (23) utilizaron la separación por electroforesis capilar para la determinación de compuestos organofosforados.

La interacción entre partículas de distinta naturaleza que conlleva a la condensación o integración de superficies se conoce como fenómeno de "Adhesión". La adhesión entre partículas es el resultado de la tendencia del sistema a la disminución de la energía superficial. Goesele (22) señala que el potencial zeta de los cuerpos sólidos precipitados es una medida de la carga eléctrica de las partículas y con ello es posible determinar la factibilidad de un proceso de atracción o repulsión entre las mismas, explica que los contraiones adsorbidos en la superficie de las partículas disminuyen la repulsión electrostática y favorecen el proceso de adhesión.

El fenómeno contrario se produce disminuyendo la concentración de cargas adsorbidas a la superficie o induciendo la repulsión. La afinidad entre fases se puede estudiar por el ángulo de contacto que surge en los límites de separación de las fases durante el proceso de mojado. Los hidróxidos metálicos en solución acuosa son hidrofílicos, los tensoactivos aniónicos, al ionizarse en solución acuosa adquieren carga negativa y también son hidrofílicos y los compuestos orgánicos con largas cadenas de hidrocarbonadas como los alcanos (n-heptano) son de naturaleza hidrofóbica.

II.8. MECANISMO DE AGLOMERACION

Por definición; aglomeración significa el agrandamiento del tamaño por uniones de interpartículas. Partículas finas en suspensión líquida pueden ser incluidas dentro de aglomerados por adición de un líquido ligante bajo condiciones apropiadas de agitación. El líquido que une, debe desde luego ser inmiscible con el líquido suspendido y debe preferentemente mojar las partículas sólidas que van a ser aglomeradas (10).

El crecimiento de la fase sólida del sistema microheterogéneo mediante la unión de partículas es lo que denominamos "aglomeración esférica". Esta técnica encuentra aplicaciones en la aglomeración de sales metálicas, de partículas de carbón, de proteínas y de todo aquel sistema que sea formado de una fase sólida insoluble en un medio líquido.

La fase inicial del proceso la constituye la formación de la suspensión por acción del hidróxido de sodio (NaOH) en el caso de partículas positivamente cargadas (cationes metálicos) y la elección de un agente tensoactivo adecuado de acuerdo a la naturaleza del sistema disperso inicial, esta fase condiciona la presencia de los productos de precipitación y la formación del coloide de carácter hidrofóbico. Laurent (24) describe que entre más hidrofobizada sea la superficie de la partícula, mayor será el grado de humectación por el agente unificador y más fácilmente formará el aglomerado. Cuando la dosis de surfactante es demasiado alta se corre el riesgo de formar suspensiones demasiado estables por la formación de dobles capas de agente tensoactivo, deshidrofobizando la superficie de los sólidos y formando micelas sobre la superficie de la partícula precipitada. La última fase del proceso, la constituye la adición del agente colector o de unión, cuya condición es la completa inmiscibilidad con el agua para iniciar el proceso de extracción de los sólidos. La adición del agente iniciador cloruro de calcio completa el proceso y forma los aglomerados.

En el proceso de aglomeración esférica la agitación es un punto clave en el éxito de la técnica ya que es requerida para homogenizar adecuadamente el sistema y para lograr la perfecta mezcla de los componentes en acción. es importante tener cuidado de no incrementarla demasiado para evitar el fraccionamiento de los aglomerados y lograr su óptimo crecimiento.

El proceso de aglomeración incluye un gran número de procesos y mecanismos físicos tales como humectación, flujo capilar, colisiones de partículas y deformación de partículas entre otros; por ello algunos autores (24)(25)(26)(30) proponen que el mecanismo de aglomeración del proceso consta básicamente de las siguientes cuatro etapas :

1. NUCLEACION.

Este consiste en la formación de nuevos y pequeños embriones o núcleos entre las partículas sólidas y el líquido colector. Los embriones pequeños pueden ser usados como el producto final o bien crecer mas por alguna de las otras dos etapas.

2. CRECIMIENTO NULO.

Referido al crecimiento de los núcleos como resultado de juntar grupos de dos o más embriones por adhesión.

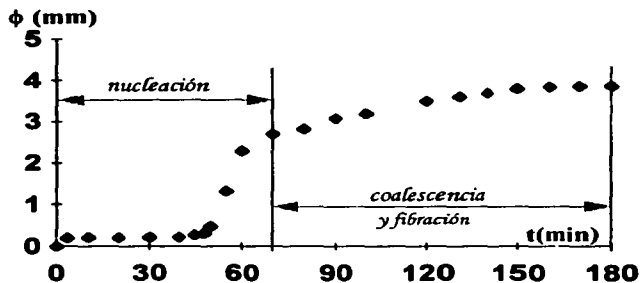
3. CRECIMIENTO RAPIDO.

Es el mecanismo de crecimiento de mayor fuerza, en el cual se pegan los agregados que poseen capas superficiales de fibrillas por colisión y acción del agente iniciador, formando así los aglomerados cuyo tamaño se incrementa con el tiempo.

4. EQUILIBRIO DEL SISTEMA

En este punto finaliza el proceso de aglomeración esférica.

El tiempo de inducción es denotado cuando las partículas coloidales tienden a ser completamente aglomeradas (10). La gráfica 4 indica la magnitud de la aglomeración en función del tiempo . Cuando termina el período de nucleación, todas las partículas se aglomeran, resultando que el tamaño de partícula queda en función del tiempo; después del periodo de inducción, la proporción del crecimiento es virtualmente constante.



Gráf.4 Representación del proceso de Aglomeración Esférica(30).

La técnica de aglomeración esférica de metales pesados en los modelos propuestos consta de las siguientes etapas:

1. Formación de hidróxidos de metal a partir de los cationes de metal en solución acuosa.

La precipitación de los cationes metálicos se realiza mediante la adición del hidróxido de sodio. Se tomó como base del cálculo inicial, la cantidad estequiométrica necesaria de hidróxido para cada metal pesado según su valencia. El exceso de hidróxido de sodio trae como consecuencia la formación de hidroxicomplejos y turbidez en el agua de muestra.

2. Hidrofobización de las partículas hidrofílicas con surfactante.

La hidrofobización del hidróxido formado se realiza mediante el acondicionamiento con Lauril sulfato de sodio por tener el máximo de actividad superficial y ser un tensoactivo de uso comercial muy asequible y económico y también empleando ácido oléico por ser un agente efectivo y adecuado para todo tipo de partículas minerales además de ser mucho menos costoso que el oleato de sodio.

La labor de los acondicionadores es acumularse o depositarse sobre las superficies sólidas de los hidróxidos metálicos por afinidad de partes hidrofílicas, dejando al medio exterior la parte hidrofóbica. El exceso de surfactante trae consigo la formación de micelas y por tanto imposibilita el cambio de afinidad hidrofílica del medio de los hidróxidos de los metales pesados hacia su nueva naturaleza hidrofóbica exterior.

3. Humectación del sistema coloidal formado con n-heptano como medio de unificación.

El agente ligante o agente de unión tiene la función de colectar las partículas sólidas hidrófobas en el medio, depositándose en la superficie y formando ángulos de contacto menores a 90 proporcionando la humectación requerida al sistema. Nassenstein (27) describe que el ángulo de humectación es la característica de contacto más importante entre un líquido y una superficie sólida, Menold (28) hace mención que entre menor sea el ángulo de humectación formado mayor será el contacto entre las fases en su límite de separación y mejor será el proceso de mojado.

La probabilidad de colisiones entre las partículas, así como el proceso de aglomeración se favorecen con la adecuada agitación del sistema, teniendo como resultado el crecimiento de los aglomerados, producto del proceso de humectación y colección primaria de partículas alrededor del agente unificador.

4. Aglomeración del coloide y crecimiento de los aglomerados.

La aglomeración esférica visualmente se aprecia por la adición del agente iniciador (cloruro de calcio), el cual tiene la función de adecuar la difusión superficial de cargas en el coloide, así como la formación de moléculas estables de la sal del surfactante con todos aquellos iones sobrantes en el proceso. Una vez humectado el coloide y con alta afinidad hidrofóbica se provoca la unión interparticular aleatoria y la formación de los agregados esféricos.

Apfel (29) muestra el modelo final (Fig.13) de una partícula coloidal de hidróxido de metal perfectamente hidrofobizada, resaltando la envoltura externa o capa final del sistema hidrofobizada por el oleato, y confirma que la alta velocidad y el tiempo prolongado de agitación son indispensables para que el proceso de aglomeración hidrofóbica de las partículas tenga lugar.

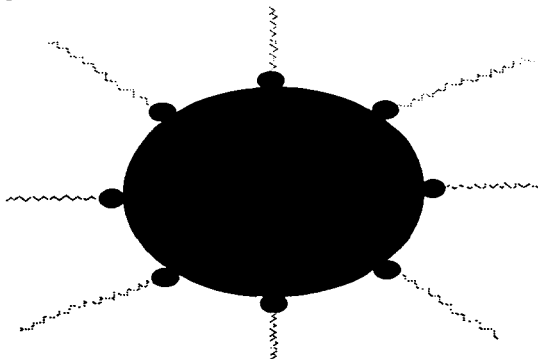


Fig.13 Modelo de partícula coloidal hidrofobizada (30).

III OBJETIVOS

Eliminar metales pesados por aglomeración esférica en modelos de agua residual hasta los límites permitidos en las Normas Oficiales Mexicanas 001, 003, 011, 013, 017, 018, 021, 031, 032, 041, 042, 066, 069 y 069 para el agua potable y de origen industrial.

Investigar el comportamiento de aglomeración de los metales pesados, usando un modelo de partículas hidrofílicas suspendidas en medio acuoso empleando como líquidos acondicionadores Acido oléico y LSS, evaluando los parámetros que afectan las condiciones de aglomeración.

Analizar la adsorción de los surfactantes empleados en la técnica de aglomeración esférica por espectroscopia FT-IR para determinar la quimisorción de los complejos formados.

IV. MATERIAL Y METODOS

IV.1. TECNICA DE AGLOMERACION ESFERICA

Los experimentos de aglomeración esférica se llevaron a cabo en vasos de vidrio de 1 litro provistos de cuatro divisiones internas de 2cm de ancho para crear agitación vortex, acoplados con un sistema de agitación marca PHILIPPS & BIRD STIRRER modelo 7790-400 (Fig.14) de 6 propelas de acero inoxidable de 2x8cm. Cada experimento se realizó con 500ml de solución mineral 0.001M para trabajar en un rango de 55 a 112 ppm (mg/l), con pH cercano a 11 por la adición de NaOH 1M y modificando la cantidad de Acido oléico y de Lauril sulfato de sodio de 0.1 a 1.2 mmol aprox.; la adición de las cantidades de n-heptano entre 0.4-0.8ml fué controlada y probada para cada sistema así como la cantidad de Cloruro de calcio 1M; todos los sistemas fueron agitados a 240 rpm y dejando intervalos de 15-20min. entre cada reactivo, el sistema final se mantuvo con un tiempo de agitación de 120min. para realizar la aglomeración de los metales pesados en la disolución..

La técnica fué también probada en modelos de agua residual con mezcla multinetálica de los ocho cationes seleccionados (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}), el procedimiento fué el mismo que para los modelos de metal individuales.

Los aglomerados formados se separaron en papel filtro y el líquido residual se analizó en un Espectrofotómetro de absorción atómica modelo VARIAN EspectraAA300.

Todas las sales y reactivos empleados fueron marca MERCK QP, el material de cristalería Pyrex, el gas comprimido Acetileno AGA grado comercial y el aire exento de humedad INFRA.

IV.2. ESTUDIO DE ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

El método de absorción atómica se basó en hacer pasar un haz de luz monocromática de una frecuencia tal que puede ser absorbido por el analito que se encontraba presente en forma de vapor atómico. La medida de la intensidad luminosa antes y después de su paso por el vapor atómico permitió determinar el porcentaje de absorción.

Primeramente se efectuó la calibración del aparato donde se inicia la configuración operacional del instrumento y el sistema de adquisición de datos, se permite un periodo de 30 minutos para el calentamiento de las lámparas de descarga sin electrodos.

El instrumento se ajusta a 0 con el blanco de calibración y se introducen los estándares de calibración del metal de menor a mayor concentración y posteriormente se elaboró la curva de calibración graficando absorbancia en función de la concentración en ppm.

La determinación de valores se realizó ajustando el aparato en las condiciones adecuadas para cada metal y de acuerdo a las indicaciones del manual del instrumento (Tabla 2).

La expresión de los resultados se llevó a cabo interpolando los valores de absorbancia de cada muestra analizada en la curva de calibración respectiva para obtener los ppm del elemento en la muestra.

TABLA 2. CONDICIONES DE TRABAJO PARA EAA.

METAL	LONGITUD DE ONDA nm	ANCHO DE VENTANA mm	CORRIENTE DE LAMPARA mA	TIPO DE FLAMA	FLAMA
Cd	228.8	0.5	4	Aire-Acetileno	Oxidante
Cu	324.7	0.5	4	Aire-Acetileno	Oxidante
Cr	357.9	0.2	7	Aire-Acetileno	Oxidante
Fe	248.3	0.2	5	Aire-Acetileno	Oxidante
Mn	279.5	0.2	5	Aire-Acetileno	Oxidante
Ni	232.0	0.2	4	Aire-Acetileno	Oxidante
Pb	217.0	1.0	5	Aire-Acetileno	Oxidante
Zn	213.9	1.0	5	Aire-Acetileno	Oxidante

IV.3. ESTUDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA

El estudio consistió en sustituir el agua del aglomerado por alcohol etílico y luego con bióxido de carbono, para después aumentar la electroconductividad de la muestra con baños de plata y oro para que al hacer pasar el haz de electrones, choque con la muestra y el reflejo produzca la imagen.

El aglomerado fué deshidratado en alcohol etílico de concentraciones descendentes de 30% al 100%, 10min en cada solución hasta la del 90% y 15min 3 veces con la más alta, después se elimina el alcohol colocando la muestra en un secador de muestras SAMDRI-780A en el punto crítico, se roció con tintura de plata y se colocó a baño de oro 10min.

IV.4. ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

El espectro de las muestras y del Ac.Oléico y LSS fué obtenido usando un Espectrómetro Infrarrojo FT-IR Perkin-Elmer 1400. El ácido oléico fué trazado por film y el LSS y muestras usando KBr como soporte. Esta técnica fué adecuada para la detección de complejos superficiales sobre la superficie mineral (19), todos los espectros fueron corridos entre 4000 y 500 cm^{-1} .

V. RESULTADOS

TABLA 3. NORMA OFICIAL MEXICANA Y TIPO DE DESCARGA.

NOM	DESCARGAS PROVENIENTES DE:
001	CENTRALES TERMoeLECTRICAS CONVENCIONALES
003	IND. DE REFINACION DE PETROLEO Y PETROQUIMICA
011	IND. DE PRODUCTOS DE VIDRIO PrensADO Y SOPLADO
013	IND. DEL HIERRO Y DEL ACERO
017	IND. DE ACABADOS METALICOS
018	IND. DE LAMINACION Y EXTRUSION DE COBRE Y SUS ALEACIONES
021	IND. DE CURTIDO Y ACABADO DE PIELS
031	AGUAS RESIDUALES A LOS SISTEMAS DE DRENAJE Y ALCANTARRILLADO
032	AGUAS RESIDUALES DE ORIGEN URBANO PARA DISPOSICION AGRICOLA
042	HIELO POTABLE Y HIELO PURIFICADO
041	AGUA PURIFICADA, ENVASADA, ESPECIFICACIONES SANITARIAS
066	IND. DE LA GALVANOPLASTIA
069	IND. DE COMPONENTES ELECTRICOS Y ELECTRONICOS
071	IND. DE PRODUCTOS QUIMICOS

TABLA 4. LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES DE CONCENTRACION EN ppm DE ACUERDO A LA NORMA OFICIAL MEXICANA RESPECTIVA :

NOM	Mn	Ni	Fe	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	pH
001	---	---	1.2	---	---	1.0	---	2.4	6-9
003	---	---	---	---	---	---	---	1.2	---
011	---	---	---	---	---	---	0.7	---	6-9
013	---	2.4	---	---	1.2	---	0.7	1.2	6-9
017	2.5	2.5	1.2	0.2	1.2	1.0	0.7	1.2	6-9
018	---	2.5	---	0.2	1.2	1.2	0.7	1.2	6-9
021	---	---	---	---	1.5	---	---	---	---
031	---	8.0	---	1.0	5.0	10.0	2.0	12.0	6-9
032	0.2	0.2	5.0	0.01	0.1	0.2	5.0	2.0	6-8.5
041	0.05	---	0.3	0.005	0.05	1.0	0.02	3.0	---
042	0.05	---	0.3	0.005	0.05	1.0	0.02	3.0	6-8.5
066	2.5	2.0	1.2	0.2	1.2	1.0	0.7	1.2	6-9
069	---	3.0	---	0.2	0.2	1.2	1.0	1.2	6-9
071	---	---	3.0	0.2	1.2	1.0	0.5	---	---

TABLA 5. VALORES DE pH ANTES Y DESPUES DE LA AGLOMERACION

CATIONES	pH INICIO	pH FINAL. LSS	pH FINAL Ac. Oleico	ENTQUIMETRICO NaOH
CADMIO	8.40	10.95	9.70	1.0
COBRE	8.56	11.30	9.50	1.0
CROMO	9.23	10.98	9.40	1.0
FIERRO	8.52	11.04	8.24	1.0
MANGANESO	8.51	11.54	9.30	1.5
NIQUEL	8.10	11.11	8.14	1.0
PLOMO	9.12	11.32	9.00	1.0
ZINC	8.51	11.18	9.54	1.0

TABLA 6. RESULTADOS PROMEDIO MINIMOS OBTENIDOS EN ppm EN MODELOS DE AGUA RESIDUAL DESPUES DE APLICAR LA TECNICA DE AGLOMERACION ESFERICA.

METAL	ppm SOLUCION INDIVIDUAL	ppm MODELO MEZCLA	ppm PROMEDIO FINAL RESIDUAL
CADMIO	112.40	22.480	0.439 c/Ac. Oleico
COBRE	63.54	12.708	0.022 c/LSS
CROMO	100.00	10.000	0.127 c/LSS
FIERRO	55.85	11.170	0.017 c/Ac.Oleico
MANGANESO	54.94	10.988	0.015 c/Ac.Oleico
NIQUEL	58.71	11.742	0.121 c/LSS
PLOMO	100.00	10.000	0.037 c/Ac.Oleico
ZINC	100.00	10.000	0.045 c/Ac.Oleico

TABLA 7. PORCENTAJE RESIDUAL Y ELIMINADO DE METALES PESADOS CON CANTIDADES OPTIMAS DE ACONDICIONADOR

METAL	LSS mmol	AC. OLEICO mmol	% RESIDUAL	% ELIMINADO
CADMIO	0.200	---	0.423	99.570
CADMIO	---	0.400	0.390	99.609
COBRE	0.249	---	0.035	99.965
COBRE	---	0.253	1.127	98.730
CROMO	0.250	---	0.127	98.73
CROMO	---	0.250	0.437	99.563
FIERRO	0.347	---	0.054	99.946
FIERRO	---	0.475	0.143	99.857
MANGANESO	0.692	---	0.056	99.944
MANGANESO	---	0.792	0.027	99.973
NIQUEL	0.347	---	0.478	99.522
NIQUEL	---	0.317	1.827	98.173
PLOMO	0.750	---	0.750	99.250
PLOMO	---	0.624	0.370	99.630
ZINC	0.750	---	1.110	98.890
ZINC	---	0.520	0.450	99.550

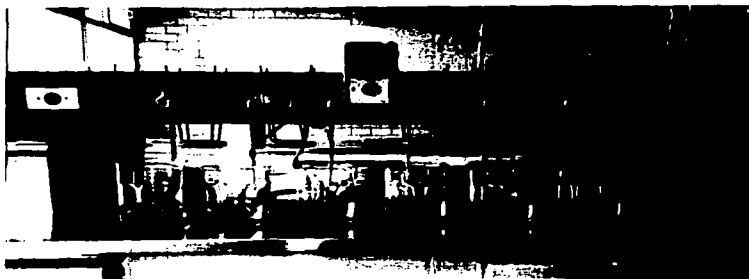


Fig.14 Sistema de agitación.



Fig.15 Micrografía de un aglomerado de Manganeso con Ac. oléico y n-heptano; la barra corresponde a 1000 μ m.

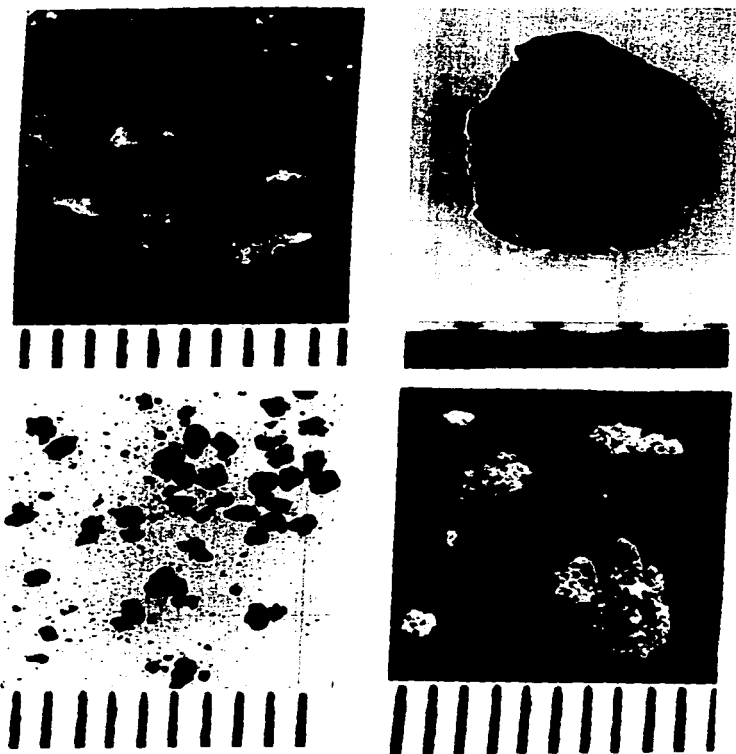


Fig.16 Aglomerados de 1-Níquel y 2-Manganeso con Ac.oléico y de 3-Manganeso y 4-Cobre con LSS.

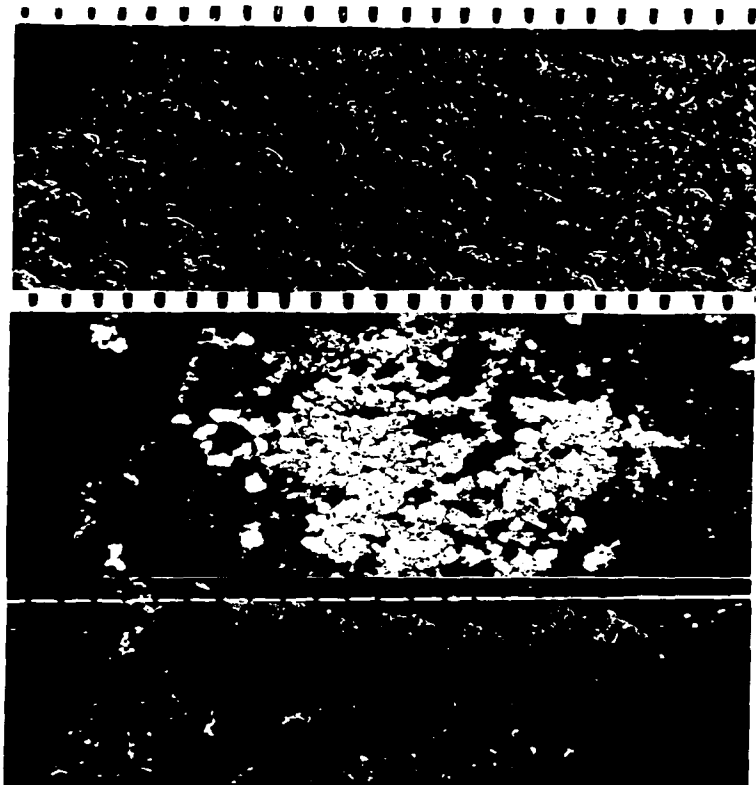


Fig.17 Aglomerados de Hierro (0.5mmol LSS), Cadmio (0.5mmol Ac.oléico) y Hierro (0.5 mmol Ac.oléico) de solución mineral 0.001M.

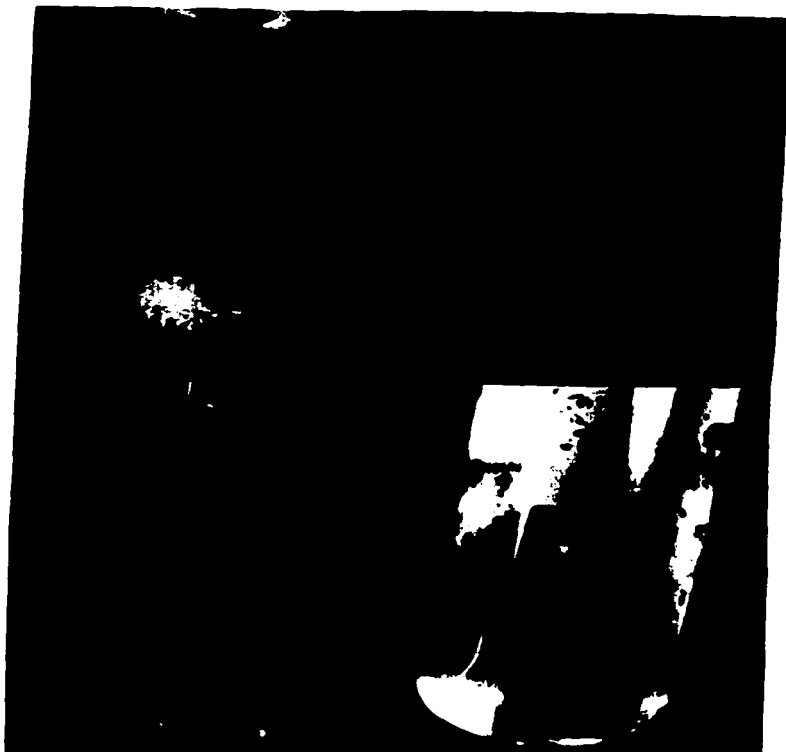
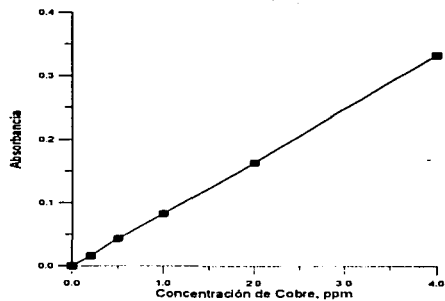
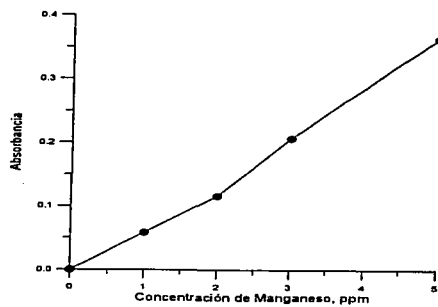


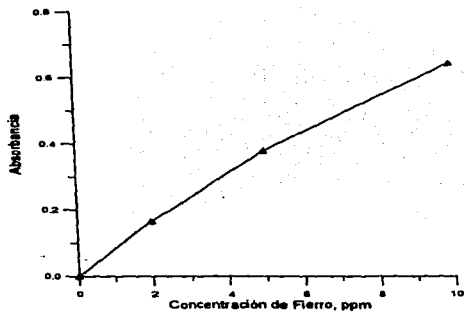
Fig.18 Aglomerados de 1-Cadmio, 2-Fierro con 0.4mmol de LSS; 3-Niquel y 4-Manganeso con 0.75mmol de Ac. oléico.



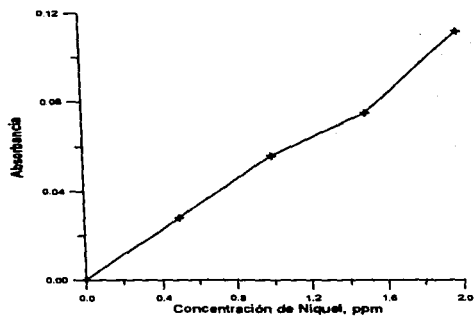
Gráf.5 Curva de calibración de Cobre.



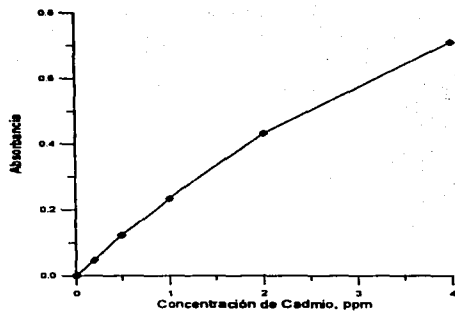
Gráf.6 Curva de calibración de Manganeso.



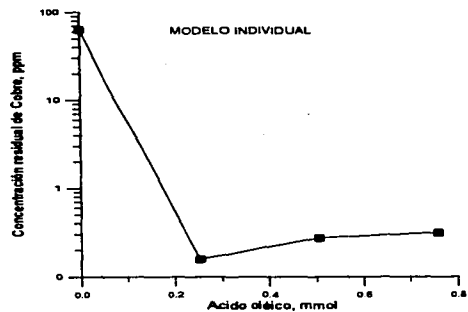
Gráf.7 Curva de calibração de Ferro.



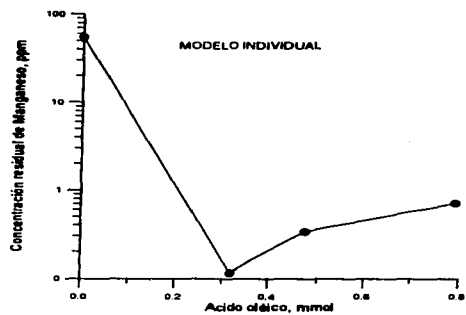
Gráf.8 Curva de calibração de Níquel.



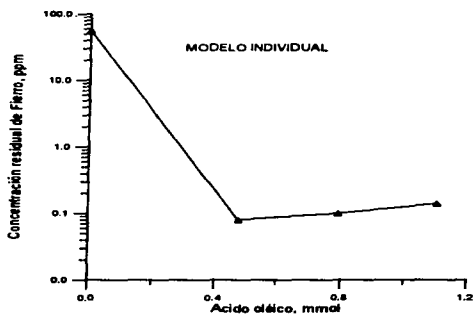
Gráf.9 Curva de calibração de Cadmio.



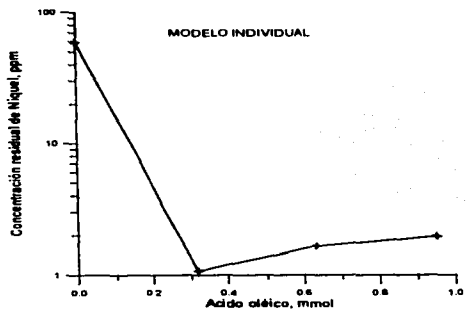
Gráf.10 Concentração residual de Cobre contra quantidade de Ac.oléico.



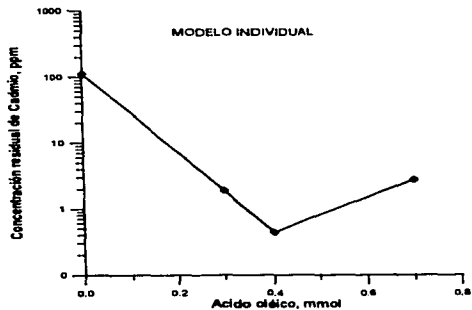
Gráf.11 Concentración residual de Manganeso contra cantidad de Ac.oléico.



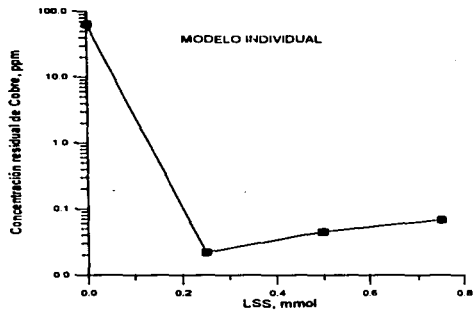
Gráf.12 Concentración residual de Hierro contra cantidad de Ac.oléico.



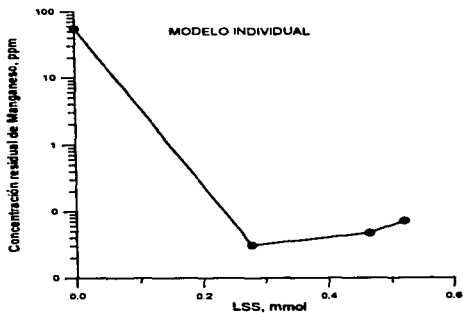
Gráf.13 Concentración residual de Níquel contra cantidad de Ac.oléico.



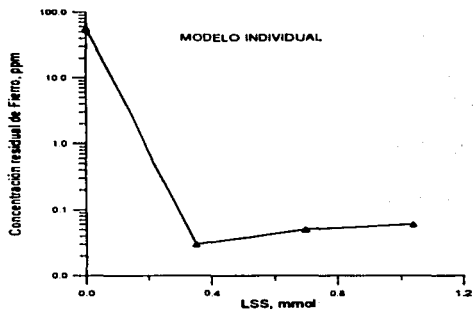
Gráf.14 Concentración residual de Cadmio contra cantidad de Ac.oléico.



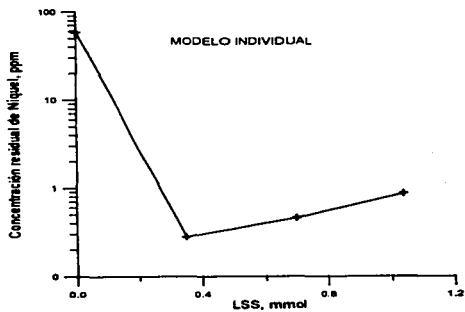
Gráf.15 Concentración residual de Cobre contra cantidad de LSS.



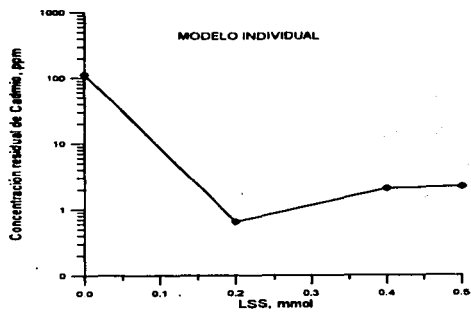
Gráf.16 Concentración residual de Manganeso contra cantidad de LSS.



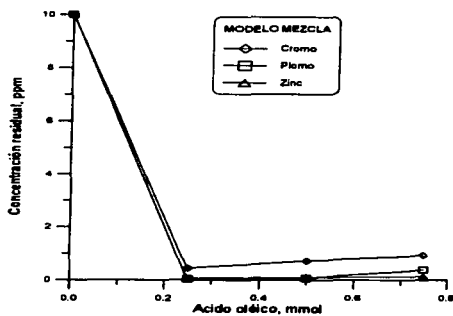
Gráf.17 Concentración residual de Hierro contra cantidad de LSS.



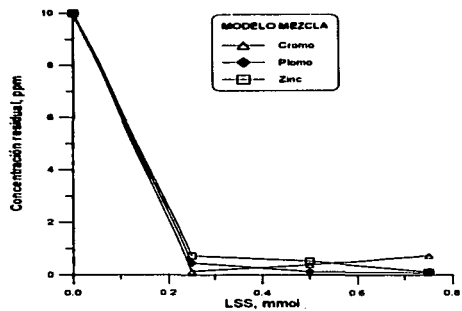
Gráf.18 Concentración residual de Níquel contra cantidad de LSS.



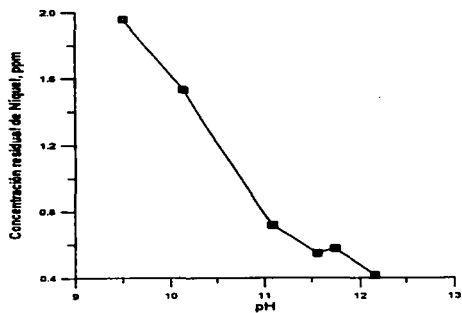
Gráf.19 Concentración residual de Cadmio contra cantidad de LSS.



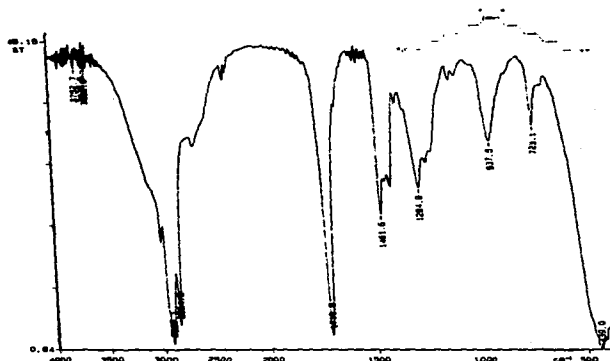
Gráf.20 Concentración residual de metal respecto a la cantidad de Ac.ólico.



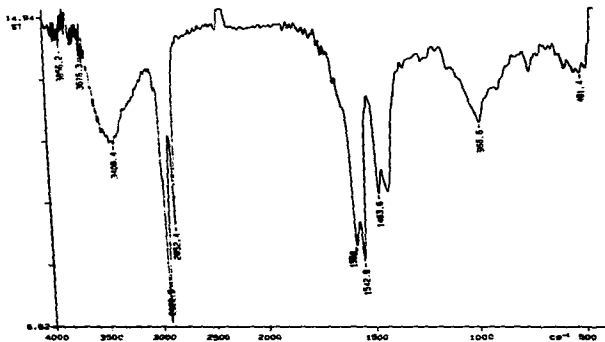
Gráf.21 Concentración residual de metal respecto a la cantidad de LSS.



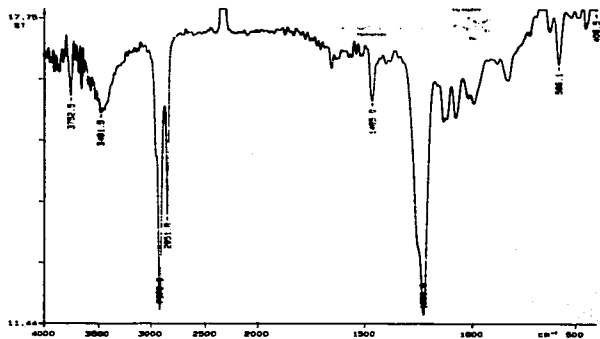
Gráf.22 Relación entre la concentración residual de Níquel y el pH.



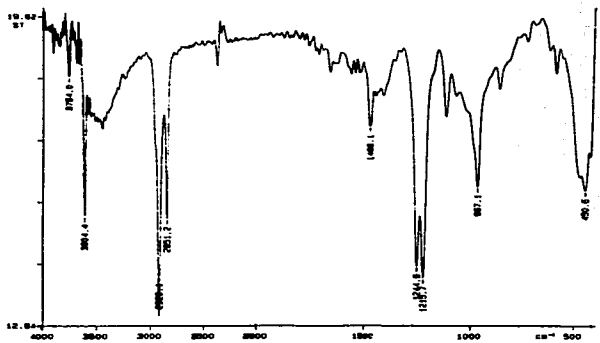
Gráf.23 Espectro FT-IR de Ac. oléico puro.



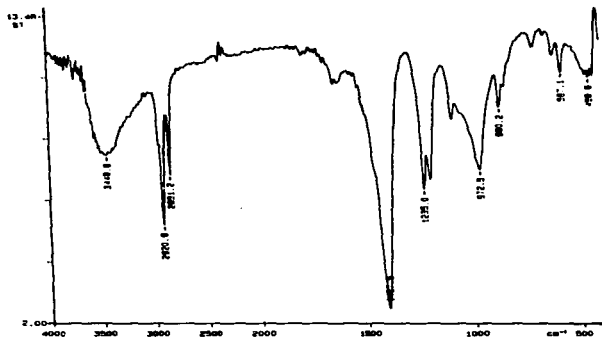
Gráf.24 Espectro FT-IR de aglomerado multimetalico con Ac. oléico.



Gráf.25 Espectro FT-IR de LSS puro.



Gráf.26 Espectro FT-IR de aglomerado de Cadmio con LSS.



Gráf.27 Espectro FT-IR de aglomerado multimetalico con LSS.

VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

IV.1. COMPORTAMIENTO DE AGLOMERACION DE METALES PESADOS.

La Tabla 3 indica los límites permitidos de metales pesados en ppm para descargas residuales de diferentes industrias, estos datos fueron tomados como referencia para disminuir la concentración de los modelos planteados hasta los valores máximos permisibles (Tabla 4). en relación al pH de la solución final se encontró un pH conveniente para el caso de los modelos propuestos tratados con ácido oléico pero más alcalino y por encima del valor permitido en el caso de las muestras tratadas con lauril sulfato de sodio (Tabla 5), lo que indica la necesidad de ajustar el pH de las aguas una vez tratadas con la técnica antes de su desecho.

La Tabla 6 presenta los valores mínimos de concentración de metales pesados que se lograron obtener empleando la técnica de aglomeración esférica, en general todos los metales quedan por debajo del límite permitido, excepto en el caso del cadmio para la NOM 041, 042 y 032. La Tabla 7 reúne las cantidades óptimas empleadas de agente acondicionador y el porcentaje final residual y eliminado de los metales bajo las condiciones de trabajo empleadas.

Las concentraciones residuales de los metales pesados como se aprecia en los modelos individuales propuestos (Gráf.10-19) y en los modelos mezcla (Gráf.20 y 21) descienden hasta aproximadamente 1% respecto a la concentración inicial planteada, en ambos modelos el comportamiento es muy similar y la eficiencia sobrepasa el 99%; en estas gráficas se puede observar un mínimo que corresponde a la cantidad óptima de surfactante necesaria para la máxima aglomeración.

Las gráficas (10-21) presentan una clara disminución de metales pesados en solución como una función de la concentración de acondicionador en un rango aproximado de 0.2 a 1.0 mmol para cada modelo.

Todos los experimentos fueron efectuados a pH cercano a 11 ya que alrededor de este valor como lo indica la gráfica 22 se presenta la menor concentración residual de los metales, además de que la adición estequiométrica de hidróxido de sodio en relación al catión provoca un pH aproximado de 11 a 12 favoreciendo con ello la aglomeración. Las muestras se analizaron por duplicado, se realizaron curvas de calibración para cada metal (Gráf.5-9) usando un blanco de calibración para cada caso, aquí se presentan datos promedio de una serie de experimentos realizados.

La aglomeración de metales pesados es acompañada de la adición de un agente floculante o líquido inmiscible que humecta las partículas bajo condiciones apropiadas de agitación, pH y concentración, formando así un sistema coloidal hidrofóbico (aglomerados metálicos insolubles en medio acuoso) de fácil eliminación, la humectación es un requerimiento básico para la operación, la técnica ofrece un método de separación de sólidos multicomponentes muy eficiente.

La interacción hidrofóbica de ácido oléico y del lauril sulfato de sodio sobre el hidróxido metálico causa agregados de fácil eliminación y bien definidos, se estableció (16) que para que la aglomeración esférica ocurra, se requiere la precipitación del surfactante unido a el cloruro de calcio o al cloruro férrico sobre la superficie de las partículas; nuestro estudio indica que la aglomeración se presenta por la coordinación de estructuras complejas superficiales sobre la moléculas hidrofílica del hidróxido metálico, teniendo un sistema que se comporta como una doble capa eléctrica.

La superficie metálica del hidróxido formado de naturaleza hidrofílica se transforma a hidrofóbica al coordinarse el grupo polar ionizado del surfactante a la molécula de $M(OH)_x$; este sistema coloidal ($10^{-6}cm$) es humectado por la adición de una pequeña cantidad de líquido denominado ligante organofílico como el n-heptano, finalmente la adición del cloruro de calcio reduce la repulsión entre partículas, las estabiliza y provoca la aglomeración esférica del sistema.

En este estudio los resultados muestran que la formación de aglomerados metálicos y las concentraciones residuales de los metales pesados son una función de la cantidad de surfactante y de n-heptano, dado que los aglomerados obtenidos alcanzaron diámetros de hasta $2000\mu m$ (Fe, Mn) y de dimensiones casi esféricas (Fig.15), el tamaño y la forma varían de acuerdo a la cantidad adicionada de estos dos componentes (Fig.16-18), el incremento en la cantidad de ácido oléico y n-heptano no necesariamente provoca un dramático efecto de cohesión entre los aglomerados obteniendo estructuras elásticas, deformes y difíciles de eliminar, en el caso del exceso en la cantidad de LSS la solución mineral se emulsiona rápidamente después de adicionar el líquido ligante y sobrepasar la concentración micelar crítica de surfactante.

Las concentraciones de los surfactantes empleadas son muy similares pero en el caso del ácido oléico los aglomerados son más grandes (Fig.17) y las soluciones tienen una marcada transparencia como aquel que presenta la extracción de manganeso con ácido oléico a $pH < 11$, donde este agente funciona como extractor sin la adición de los demás componentes, los tensoactivos que mejor funcionaron como líquidos acondicionadores fueron del grupo de los aniónicos y el ácido oléico.

El incremento en la temperatura; superior a los 30°C provoca la redisolución de los aglomerados con LSS y la disminución de tamaño para aquellos con Ac.Oléico; la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio necesaria para cada catión fue 1.0, excepto en el caso del manganeso que empleó 1.5 estequiométricos para la formación del hidróxido, la cantidad promedio de n-heptano y de cloruro de calcio para formar los aglomerados y encontrar la mínima concentración residual de metal se encontró alrededor de 10 y 1 vez respectivamente para 0.5mmol de hidróxido metálico formado, las cantidades de acondicionadores se presentan del promedio obtenido de todos los metales.

METAL	NaOH	Me(OH) _x	LSS	Ac.Oléico	n-heptano	CaCl ₂
0.5 mmol	1 mmol	0.5 mmol	0.4 mmol	0.5 mmol	5 mmol	0.5 mmol

El problema de disminuir la concentración de los metales pesados es multiparamétrico ya que su eliminación es función de un gran número de factores como la concentración del metal, el tipo de metal, la cantidad y concentración de acondicionador y líquido ligante, la concentración de cloruro de calcio, el pH, la velocidad y el tiempo de agitación y la temperatura. Por esta razón se optimizaron valores de dichos parámetros, ya que a su vez la concentración residual de los metales es función de los mismos.

Los datos promedio residuales de metales pesados pueden ser comparados con los requeridos en las diferentes normas oficiales mexicanas y considerar la necesidad de cada tipo de industria, es posible apreciar que los datos obtenidos en general permanecen por debajo de los límites requeridos, lo que permite recomendar esta técnica en el tratamiento de aguas de origen municipal o industrial.

IV.2. ADSORCIÓN DE AC.OLEICO Y LSS SOBRE LA SUPERFICIE MINERAL.

La adsorción del ácido oléico y el lauril sulfato de sodio sobre la superficie del metal fue analizada por la posición y forma de las bandas en el espectro de infrarrojo.

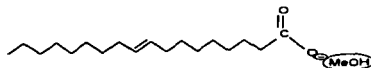
La Gráfica 23 presenta el espectro del ácido oléico puro, la banda a 1710.8cm^{-1} es debida a la frecuencia stretching del carbonilo ácido R-COOH monómero. Las bandas de alquenos por vibración de flexión se observan de $675\text{-}725\text{cm}^{-1}$, lo que indica que el enlace R-CH=CH-R se aprecia por el pico a 723.1cm^{-1} . Las bandas relacionadas con las cadenas hidrocarbonadas alifáticas ocurren entre $2800\text{-}3040\text{cm}^{-1}$ (20), y la vibración stretching asimétrica del grupo $-\text{CH}_2-$ tiene una banda a 2925.1cm^{-1} para el Ac.Oléico (Gráf.23) y a 2920.0cm^{-1} para el LSS (Gráf 25).

La Gráfica 24 indica el espectro del aglomerado del ácido oléico con una mezcla multimetálica. La masa molecular del complejo ocasiona un desplazamiento de las bandas a menor número de onda ya que la frecuencia es inversa a la masa de los átomos vibrantes y al hecho de que la quimisorción del ácido sujeto a la superficie molecular hidrofílica de los hidróxidos metálicos aumenta la probabilidad de las transiciones vibracionales, apareciendo nuevas vibraciones donde los metales se adsorben por la formación de complejos superficiales o estructuras coordinadas.

Se puede destacar un doblete a 1542.8cm^{-1} , atribuido a la banda de absorción del carbonilo antisimétrico y a la adhesión del ácido oléico sobre el Me(OH)_x , se reporta (19) una banda a 1543cm^{-1} como resultado de una alta quimisorción y una a 1560cm^{-1} para la determinación cuantitativa del oleato de sodio sobre la superficie mineral, se indica que la cantidad de surfactante adsorbida podría ser obtenida por la altura de estos dos picos.

La frecuencia del pico a 1560cm^{-1} (Gráf.24) sugiere el desplazamiento de la vibración de distensión del doble enlace o vibración stretching del -C=C- . (17) reporta dos pequeños picos a 1540cm^{-1} y 1575cm^{-1} que aparecen cuando carbonato de calcio de aglomera con oleato de sodio, estos picos son identificados como el espectro de absorción debido a la vibración stretching del -COO- cuando ocurre la transformación del carbonato de calcio a oleato de calcio por quimisorción.

Modelo molecular planteado
para el carbonilo antisimétrico
del ácido oleico.



Las bandas de OH^- asociados $(\text{MeOH})_x$ se reconocen de 3250 a 3450cm^{-1} , esta banda se puede observar a 3408.4cm^{-1} ; los OH^- libres debidos a la humedad contenida aún en la muestra absorben en un rango de 3620 - 3640cm^{-1} (Gráf.24).

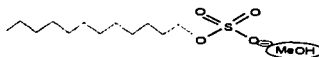
La Gráfica 25 indica el espectro del Lauril sulfato de sodio puro, las cadenas alifáticas que aparecen a 2920.1cm^{-1} y 2851.8cm^{-1} no cambian cuando el LSS está libre y cuando está coordinado, lo que nos indica que estas bandas no son indicadores de moléculas sujetas a la superficie, así mismo son bandas indicadoras de humedad las presentadas arriba de 3400cm^{-1} y dado que esta molécula no tiene patrón de sustitución; las bandas entre 400cm^{-1} y 600cm^{-1} no tienen significado de análisis.

Las principales bandas indicadoras de que la quimisorción se presenta son el doblete que aparece en la Gráfica 26 a 1244.9cm^{-1} y en la Gráfica 27 a 1235.0cm^{-1} y que en la Gráfica 25 sólo se indica un pico a 1220.8cm^{-1} debido al grupo sulfato libre, estas bandas doblete pueden indicar el estrechamiento simétrico y antisimétrico del grupo sulfato.

Otra banda significativa es la absorbida a 1465.0cm^{-1} (Gráf.25) y a 1468.1cm^{-1} (Gráf.26) indicadoras de los carbonos CH_2 y CH_3 en el primer caso y en el segundo a la posible y muy probable coordinación carbono-metal. Por la banda a 1407.5cm^{-1} (Gráf.27) se indica que la quimisorción existe, debido a que entre más metales estan presentes (aglomerado multinetálico) más probabilidad tiene la molécula de plegarse a la superficie y presentar una nueva banda a menor número de onda como resultado de un enlace cada vez más débil y la mayor masa relativa de los átomos vibrantes.

La adsorción del LSS al metal causa una disminución en los picos a 1468.1cm^{-1} y 967.1cm^{-1} (Gráf.26) respecto a la Gráfica 27 esto sugiere la adhesión del surfactante a la superficie de la molécula hidrofílica del metal, se reporta (19) que la adhesión del líquido acondicionador a la superficie de las partículas es una condición para que la aglomeración esférica se lleve acabo.

Modelo molecular planteado para el sulfato simétrico y antisimétrico del lauril sulfato de sodio.



Recordando que los factores que afectan la posición de las bandas son aquellos relacionados con la fortaleza del enlace y con la masa de los átomos vibrantes, es de esperar que se presenten cambios en la posición de las bandas de las estructuras coordinadas que forman el aglomerado. De acuerdo al modelo simple del oscilador armónico que describe la Ley de Hooke, entre mayor fortaleza de enlace se tenga mayor será la frecuencia vibratoria o el número de onda.

IV.3. PERSPECTIVA EXPERIMENTAL DE LA CINETICA DE AGLOMERACION DE LOS METALES PESADOS.

El mecanismo de aglomeración esférica aún no es claro y no ha sido completamente descrito con relación a el planteamiento de modelos matemáticos que describan las tendencias de este mecanismo; sin embargo, las correlaciones experimentales empíricas desarrolladas en este trabajo permiten plantear un modelo cinético para las condiciones experimentales como sigue:

$$v = k [\text{Surfactante}]^{\alpha} [\text{n-heptano}]^{\beta} [(\text{CaCl}_2)]^{\gamma} [\text{Metal}]^{\delta}$$
$$v = k' [\text{Surfactante}]^1$$

v = Velocidad de reacción

k = Constante de velocidad

k' = Constante de velocidad de pseudo primer orden

Nuestro estudio, plantea como sistema modelo, la aglomeración de metales pesados con lauril sulfato de sodio o ácido oléico en presencia de n-heptano y cloruro de calcio.

La observación hecha es que las cantidades necesarias de n-heptano y cloruro de calcio para aglomerar fueron aproximadamente iguales para las diferentes concentraciones de surfactantes en soluciones de metal 0.001M en un tiempo promedio de 120min, lo que permite sugerir que tanto el líquido ligante como el metal y el cloruro de calcio son parámetros constantes implícitos en la constante de velocidad para proponer una cinética de aglomeración de pseudo primer orden condicionada a una constante que es afectada por un gran número de factores físicos y químicos.

Los análisis de FT-IR muestran que la orientación de la molécula polar del acondicionador hacia las superficies de la partícula sólida del hidróxido es un factor esencial para formar la doble capa eléctrica en este sistema, la concentración adicionada de este compuesto es determinante para que la aglomeración se lleve a cabo, puesto que la adición posterior del líquido ligante sólo tiene la función de colectar las moléculas ya hidrofóbizadas mediante la afinidad hidrófoba de su cadena hidrocarbonada con la del surfactante; éste debe encontrarse en una concentración superior a la del acondicionador y en proporción adecuada para humectar lo suficiente el coloide formado, la adición del cloruro de calcio puede ser interpretada como necesaria para reducir la repulsión entre las partículas humectadas e hidratadas debida a la capa difusa de iones que se forman alrededor del coloide humectado por moléculas sobrantes no aglomeradas de los componentes en interacción, por ello se plantea que la cinética de aglomeración, implícitamente; es función de muchos factores, pero el factor relevante para que los aglomerados se formen es la concentración óptima del acondicionador.

Kawashima y Capes (2) plantearon un modelo de partículas de arena en presencia de tetracloruro de carbono y cloruro de calcio para estudiar la cinética de la aglomeración esférica y reportan un modelo de orden uno, explicando que el movimiento de los sólidos en suspensión esta limitado durante el crecimiento de los aglomerados, debido a que la acción del líquido humectante restringe el comportamiento de la alta concentración de sólidos; indicando que la constante de velocidad crece monotónicamente como una función del tamaño de los aglomerados, el nivel de cizallamiento y la concentración del líquido ligante

VII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La eliminación de metales pesados en los modelos de agua residual propuestos resulta efectiva ya que las concentraciones residuales quedan por debajo del límite permitido en las Normas Oficiales Mexicanas 001, 003, 011, 013, 017, 018, 021, 031, 032, 041, 042, 066, 069 y 069 para el agua potable, el agua residual municipal y la de origen industrial.

Se demostró que los aglomerados crecen por un mecanismo de coalescencia y que resultan de fácil remoción. Los metales pesados pueden ser removidos de las aguas residuales a través de la técnica de aglomeración esférica, la técnica resulta económica y es una alternativa muy práctica para separar metales pesados como fierro y manganeso entre otros; los resultados indican que para que la aglomeración esférica de metales pesados se realice se requiere de la formación de estructuras coordinadas de iones surfactantes y agentes activadores como el n-heptano y el cloruro de calcio.

La calidad, tamaño y comportamiento físico de los aglomerados es una función de la cantidad y tipo de acondicionador, la dependencia presentada entre el tipo de metal y la cantidad de surfactante reducen el problema de aglomerar a encontrar la cantidad correcta de acondicionador y líquido de unión (n-heptano) para el sistema. El pH, la velocidad y el tiempo de agitación son condiciones para que los aglomerados se formen y aumenten su tamaño. Aquí se obtuvieron aglomerados de hasta 2000 μ m aproximadamente, empleando un surfactante de tipo aniónico y el ácido oléico.

Los experimentos efectuados y los análisis de FT-IR plantean que las moléculas de LSS y Ac. Oléico se adhieren a la superficie mineral, precipitando después por colisiones de interpartículas al azar que provocan la formación de los aglomerados.

Los resultados del presente trabajo señalan a la técnica de aglomeración esférica como una alternativa versátil para un gran número de industrias que requieren la eliminación de partículas de metal en suspensión, simplificando el problema a encontrar las cantidades óptimas de aglomeración y la combinación adecuada de surfactante y cosurfactante dependiendo del tipo de partículas a eliminar, ya que en contacto con una disolución de electrólito el sistema total se comporta como una doble capa eléctrica y el coloide puede ser aglomerado.

La afinidad entre las fases de dispersión condiciona la estabilidad termodinámica de agregación o disgregación bajo la adición de las sustancias de superficie activa. Encontramos que se requiere una concentración de acondicionador óptima y máxima para que la aglomeración de las partículas en la solución ocurra y que ésta podría seguir una cinética de pseudo primer orden de acuerdo al modelo planteado.

La creciente demanda y la necesidad de utilizar el agua en el país, llevará a las industrias a proponer investigaciones enfocadas a diseñar sistemas para tratamiento de sus aguas residuales, además de seguir estrategias para el uso racional del agua como: Reutilización, Recirculación y Recuperación.

Se recomienda probar la técnica en el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales y evaluar la factibilidad de eliminar los metales pesados presentes, así como ensayar el empleo de otros tensoactivos de uso comercial y otros agentes organofílicos ligantes para el caso de muestras que contengan cadmio que permitan mejorar e incrementar la fortaleza de los enlaces formados y una mayor estabilidad y efectividad de los aglomerados.

VIII. SUGERENCIAS PARA EL TRABAJO FUTURO

- 1. Desarrollar un modelo matemático que simule los experimentos de aglomeración, para optimizar los parámetros experimentales y disminuir el contenido de metales pesados en aguas residuales industriales y municipales.**
- 2. Elegir y realizar investigaciones enfocadas a la elección adecuada de surfactante y cosurfactante dependiendo del tipo de sólidos coloidales a tratar.**
- 3. Evaluar el empleo de la técnica de aglomeración esférica en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas con metales pesados ajustando las condiciones sugeridas en este trabajo a las necesidades individuales.**
- 4. Reforzar los estudios de aglomeración esférica mediante el seguimiento del comportamiento de la aglomeración investigando: la cinética de aglomeración con varios modelos de partículas y diferentes agentes acondicionadores, la coordinación estructural de todos los compuestos involucrados y la estabilidad termodinámica de los sistemas formados.**

IX. BIBLIOGRAFIA

- 1. W. Fresenius, K.E. Quentín, and W. Shneider. Water Analysis. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York. Germany. (1988).**
- 2. Y. Kawashima and C.E. Capes. An Experimental Study of the Kinetics Agglomeration in a Stirred Vessel. Powder Technology. 10 (1974) 85-92.**
- 3. L.M. Navarrete. Tratar el agua con cuidado. Transformación. Agosto (1979) 46-49.**
- 4. J. Helman. Farmacotecnia Teórica y Práctica. Tomo II. C.E.C.S.A. México 1982. 449.**
- 5. M.T. Toral. Físicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos. 1era. edición. Ed.Urno. España. 1973.**
- 6. C.B.Fuller and M.J.Quinney. Aquatic Sediments. Water Environment Research. 67-4 (1995) 614-628.**
- 7. Norma Oficial Mexicana. NOM 041-SSA1-1994. Bienes y Servicios. Agua purificada, envasada, especificaciones sanitarias.**
- 8. Norma Oficial Mexicana. NOM 117-SSA1-1994. Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por absorción atómica. Secretaría de Salud.**

9. **G. Perez, J. Peña. Concentración de Metales Pesados en Sedimentos. Segunda Reunión de Investigadores Universitarios sobre la Contaminación Ambiental. U.N.A.M. Memorias (1987) 23.**
10. **A.V. Hatten. Process Development of the SPS in coal slurry-watering. XIV International Mineral Processing Congress, Oct. 17-23 (1982).**
11. **A. Bausch and H. Leuenberger. Wet spherical agglomeration of proteins as a new method to prepare parenteral fast soluble dosage forms. International Journal of Pharmaceutics. 101 (1994) 63-70.**
12. **K. Goodling et al. Lumines Characterization of Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solution Properties. Journal of Chemical Education. 71 (1974) A8-A12.**
13. **T.N. Colley et al. Radiomanganeso. Econ. Botany. 32 (1979) 371-379.**
14. **J.R. Farand, H.H. Smith and J.E. Puddington. Spherical Agglomeration of Solids in Liquid Suspension. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 39(1961) 94-97.**
15. **K.V.S. Sastry and D.W. Fuerstenau. Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization. Powder Technology. 7 (1973) 97-105.**
16. **Wei Kewu and Qiu Jicun. Hydrophobic Agglomeration and Spherical Agglomeration of Wolframite fines. International Journal of Mineral Processing. 17 (1986) 261-271.**

17. Y. Kawashima, T. Handa, H. Takeuchi, et al. **Spherical Agglomeration of Calcium Carbonate Disperse in Aqueous Medium Containing Sodium Oleate. Powder Technology. 46 (1986) 61-66.**
18. Z. Sadowski. **The spherical oil agglomeration of barite suspensions in the presence of surfactant and cosurfactant. Colloids and Surface A:Physicochemical and Engineering Aspects. 80 (1993) 147-152.**
19. Z. Sadowski. **Selective spherical agglomeration of salt- type mineral particles in aqueous solution. Colloids and Surface. A:Physicochemical and Engineering Aspects. 96 (1995) 277-285.**
20. R.M. Silverstein. **Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, Inc. 5a.ed. (1991).**
21. Y.G. Frolov. **Poverjnostnoie Ivlenia y Dispersnie sistemi. Kurs Koloidnoi jimii. Ed. Jimia Moskba. (1982) 32-44.**
22. W.Goesele et.al. **Feststoffbildung durch Kristallisation und Faellung. Chemical Ing. Technology. 62 (1990) 544-552.**
23. C.E.S. Saenger-van de Griend et al. **Capillary electrophoresis Coupled On-line with flame Photometric Detection. Journal Chromatografi.A. 676 (1994) 437.**
24. B. Laurent. **Untersuchungen zur Behandlung Schwermetallhaltiger Abwaesser durch Umbenetzungsagglomeration. Diplomarbeit. Universitat Karlsruhe. (1993) 9-27.**

25. C.E. Capes. Principles and applications of size enlargement in liquid systems. Proc. Intern. Symp. on Fine Particles Proc. Las Vegas-Nevada Feb.24-28 (1980) 1463-1493.
26. K.V.S. Sastry. M. Cross. Basic and applied aspects of pelletizing of fine particles. Symp. on Fine Particles Proc. Las Vegas-Nevada Feb.24-28 (1980) 1463-1493.
27. H. Nassenstein. Chemical Engineering Technology. 53-8 (1981) 631-637.
28. R. Menold. Grenzflächenphysik in der verfahrenstechnik- Beispiele aus der Praxis. Chemical Engineering Technology. 58-7 (1986) 533-539.
29. H.P. Apfel. Untersuchungen zur anwendbarkeit der Umbenetzungsagglomeration zur Reinigung schwermetallhaltiger Abwasser. Studienarbeit Univ. Karlsruhe. 726 (1992).
30. J.B. Proal. Mecánica fisicoquímica de los sistemas microheterogéneos acuosos. Trabajo predoctoral. I.P.N. (1996).