



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**ADSORCIÓN DE TRIHALOMETANOS DE UNA
SOLUCIÓN ACUOSA CON BENTONITA MODIFICADA
CON HEXADECILTRIMETILAMONIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

KARLA PATRICIA SOLANO VALLES

HERMOSILLO, SONORA

JUNIO 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Karla Patricia Solano Valles

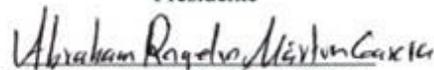
Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

16/06/2010
Fecha



Dr. Victor Manuel Sánchez Corrales
Presidente

16/06/2010
Fecha



Dr. Abraham Rogelio Martín García
Secretario

16/06/2010
Fecha



Dr. Guillermo Tiburcio Munive
Vocal

Fecha



Dr. Roberto Lévya Ramos
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Junio 17, de 2010.

Por la presente se hace constar que la estudiante **KARLA PATRICIA SOLANO VALLES**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.


DR. JOSE RONALDO HERRERA URBINA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA:
INGENIERIA QUIMICA

RESUMEN

En el presente trabajo, se preparó una organoarcilla a partir de una bentonita natural con el surfactante hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) para utilizarla como adsorbente de trihalometanos (THMs) en solución acuosa. La caracterización de este material se llevó a cabo utilizando las técnicas de: análisis químico, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y mediciones de potencial zeta. También se llevó a cabo la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y de propiedades de textura.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se determinó que la especie predominante es el mineral de montmorillonita que corresponde a una bentonita. Con el análisis termogravimétrico se identificó la presencia del surfactante catiónico HDTMA en la superficie externa e interlaminar de la bentonita.

Los resultados correspondientes a la adsorción del HDTMA sobre la bentonita, se ajustan satisfactoriamente al modelo de la isoterma de Langmuir, donde la máxima cantidad de moles de HDTMA adsorbido sobre la bentonita (q_m) fue aproximadamente de 2,500 mmol/Kg con una constante $K=515.71$ L/mmol.

En lo que respecta a los resultados de adsorción de THMs sobre la bentonita modificada con HDTMA, la mejor correlación ($r^2=0.948$ a 0.993) se obtuvo al ajustar los datos con la isoterma de Temkin. Asimismo se pudo observar que a las temperaturas de experimentación (25, 30 y 35 °C), las cantidades adsorbidas de THMs aumentan conforme se incrementa la temperatura. Adicionalmente se observó que la afinidad para adsorción de los compuestos varía en la secuencia: cloroformo>clorodibromometano>diclorobromometano>bromoforno.

De los datos obtenidos de adsorción a distintas temperaturas, fue posible calcular el calor isostérico de adsorción para cada uno de los THMs. Para un grado de

recubrimiento 20 $\mu\text{g/g}$ se obtuvieron los siguientes valores: 82.55, 75.06, 81.19 92.06 kJ/mol para cloroformo, diclorobromometano, clorodibromometano y bromoformo respectivamente. Estos valores son indicativos de un proceso de quimisorción.

Finalmente, los resultados correspondientes a la cinética de adsorción, se ajustaron de manera satisfactoria ($r^2=0.991$ a 0.999) al modelo de sorción irreversible de pseudo-segundo orden (PSO), donde los valores del parámetro q_e obtenidos fueron: 27.47, 32.36, 44.64, 31.44 $\mu\text{g/g}$ para cloroformo, diclorobromometano, clorodibromometano y bromoformo respectivamente.

ABSTRACT

In this paper organoclay was prepared to be used as an adsorbent for organic compounds in aqueous solution. The clay was characterized by several techniques: chemical composition, X-ray diffraction, cation exchange capacity, infrared analysis, scanning electron microscopy, texture properties, thermogravimetric analysis and zeta potential.

Performing an analysis of X-ray diffraction on the clay, it was found that the predominant species is montmorillonite which corresponds to type of bentonite. The thermogravimetric analysis confirmed the presence of a cationic surfactant: hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and it was located on the external surface and interlayer of bentonite.

The results for the adsorption on HDTMA bentonite were successfully adjusted to the model of Langmuir isotherm, where the maximum number of moles adsorbed on HDTMA bentonite were $q_m=2,500$ mmol/kg with a constant $k=515,71$ L/mmol.

The best correlation for the results of adsorption of THMs on the organoclay ($r^2 = 0.948-0.993$) was obtained by adjusting the data with the Temkin isotherm. Additionally the results show that at the studied temperatures (25, 30 and 35 °C), the adsorbed amounts THMs increase with an increase of the temperature. Additionally, it was observed that the degree of affinity varies in this sequence:

chloroform > chlorodibromomethane > bromodichloromethane > bromoform.

From the data of the adsorption at different temperatures, it was possible to calculate the isosteric heat of adsorption for each of the THMs. For a coating degree of 20 µg/g the following values were obtained: 82.55, 75.06, 81.19 and 92.06 KJ/mol for chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane and bromoform respectively.

Finally, the adsorption kinetics results were remarkably well adjusted ($r^2 = 0.991-0.999$) to the pseudo-second order irreversible sorption model (PSO), and the values obtained for the q_e parameter were: 27.47, 32.36, 44.64 and 31.44 $\mu\text{g/g}$ for chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane and bromoform respectively.

CONTENIDO

RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABLAS.....	xiv
AGRADECIMIENTOS.....	xv
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos Específicos.....	4
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Sub-productos de la desinfección y trihalometanos.....	5
2.2 Métodos para reducir la concentración de THMs en agua.....	6
2.3 Arcillas naturales.....	7
2.4 Modificación superficial de arcillas naturales.....	11
2.5 Surfactante catiónico HDTMA.....	13
2.6 Mecanismos de adsorción de HDTMA.....	14
2.7 Adsorción.....	15
2.7.1 Isoterma de Langmuir.....	15
2.7.2 Isoterma de Freundlich.....	17
2.7.3 Isoterma de Temkin.....	18
2.7.4 Calor isostérico de adsorción.....	18
2.8 Cinética de adsorción.....	19
2.8.1 Ecuación de Elovich.....	20
2.8.2 Modelo de pseudo-segundo orden.....	20
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
3.1 Materiales.....	22

3.2	Reactivos.....	22
3.3	Esquema general del procedimiento utilizado.....	22
3.4	Preparación de agua libre de THMs.....	24
3.5	Pretratamiento de la bentonita	24
3.6	Modificación de la bentonita con HDTMA.....	24
3.7	Determinación de la concentración de HDTMA en solución acuosa...25	
3.7.1	Determinación de la curva de calibración de HDTMA.....	25
3.8	Caracterización de la bentonita y organobentonita.....	26
3.8.1	Análisis de composición química.....	26
3.8.2	Difracción de rayos X.....	27
3.8.3	Capacidad de intercambio catiónico.....	27
3.8.4	Análisis por infrarrojo.....	28
3.8.5	Microscopía electrónica de barrido.....	29
3.8.6	Propiedades de textura.....	29
3.8.7	Análisis termogravimétrico.....	30
3.8.8	Potencial zeta.....	30
3.9	Determinación de datos experimentales de equilibrio de adsorción.....	31
3.9.1	Efecto de la temperatura en la adsorción de THMs.....	31
3.9.2	Efecto del pH en la adsorción de THMs.....	32
3.9.3	Determinación de la Cinética de Adsorción.....	32
3.10	Determinación de THMs por cromatografía de gases.....	32
3.10.1	Técnica de extracción para curva de calibración.....	33
3.10.2	Extracción de la muestra.....	33
3.10.3	Análisis cromatográfico.....	34
3.11	Manejo de datos.....	35
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
4.1	Isoterma de adsorción de HDTMA.....	36
4.2	Caracterización.....	36
4.2.1	Composición química.....	36
4.2.2	Difracción de rayos X.....	38

4.2.3	Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	38
4.2.4	Análisis por infrarrojo.....	41
4.2.5	Microscopía electrónica de barrido.....	41
4.2.6	Propiedades de textura.....	45
4.2.7	Análisis termogravimétrico.....	45
4.2.8	Potencial zeta.....	49
4.3	Adsorción de THMs sobre organobentonita.....	53
4.3.1	Correlación de los datos experimentales de las isothermas de adsorción.....	53
4.3.2	Efecto de la temperatura sobre la adsorción.....	53
4.3.2.1	Determinación del calor isostérico de adsorción.....	61
4.3.3	Efecto del pH en la adsorción de THMs.....	61
4.3.4	Determinación de la Cinética de Adsorción.....	72
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	84
5.1	Conclusiones.....	84
5.2	Recomendaciones.....	86
	BIBLIOGRAFÍA.....	87

LISTA DE FIGURAS

2.1	Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).	8
2.2	Estructura laminar de una bentonita.....	12
3.1	Diagrama de las principales actividades desarrolladas durante esta investigación.....	23
4.1	Isoterma de adsorción de HDTMA en solución acuosa sobre bentonita natural. Condiciones de adsorción: dosis de adsorbente 0.5 g, 50 mL, temperatura 25 °C, tamaño de partícula malla -400 y pH = 6.8.....	37
4.2	Difractograma de la bentonita natural.....	40
4.3	Espectros de infrarrojo de la bentonita y la bentonita modificada con HDTMA	42
4.4	Microfotografía de la superficie de la bentonita natural	43
4.5	Microfotografía de la superficie de la bentonita modificada con HDTMA	44
4.6	Microanálisis por EDAX de rayos X de la superficie de una partícula de bentonita.....	46
4.7	Microanálisis por EDAX de rayos X de la superficie de una partícula de bentonita modificada con HDTMA	47
4.8	Termograma de la bentonita natural.....	50
4.9	Termograma de la bentonita modificada con HDTMA.....	51
4.10	Efecto del pH en el potencial zeta de la bentonita y la bentonita modificada con HDTMA	52
4.11	Isoterma de Temkin para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA	55
4.12	Isoterma de Temkin para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA	56

4.13	Isoterma de Temkin para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.....	57
4.14	Isoterma de Temkin para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.....	58
4.15	Isoterma de Temkin para la adsorción de trihalometanos totales sobre bentonita modificada con HDTMA.....	59
4.16	Gráfica Ln(C) vs 1/T para cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 µg/g.....	63
4.17	Gráfica Ln(C) vs 1/T para diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 µg/g.....	64
4.18	Gráfica Ln(C) vs 1/T para clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 µg/g.....	65
4.19	Gráfica Ln(C) vs 1/T para bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 µg/g.....	66
4.20	Efecto del pH sobre la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.....	68
4.21	Efecto del pH sobre la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.....	69
4.22	Efecto del pH sobre la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.....	70
4.23	Efecto del pH sobre la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.....	71
4.24	Gráfico de Elovich para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.....	73
4.25	Gráfico de Elovich para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.....	74
4.26	Gráfico de Elovich para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.....	75
4.27	Gráfico de Elovich para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.....	76

4.28	Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.....	79
4.29	Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.....	80
4.30	Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.....	81
4.31	Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.....	82

LISTA DE TABLAS

4.1	Composición química de la bentonita expresada como óxidos.....	39
4.2	Resultados del análisis BET de área superficial, volumen de poros y diámetro promedio de poros para la bentonita natural y la bentonita modificada con HDTMA.....	48
4.3	Factores de correlación (r^2) correspondientes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para cloroformo (CF), diclorobromometano (DCBM), clorodibromometano (CDBM) y bromoformo (BF) a 25, 30 y 35 °C.	54
4.4	Factores de correlación (r^2) para el ajuste de los datos de adsorción de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA con el modelo de Temkin.....	60
4.5	Constantes calculadas de los datos de adsorción del modelo de Temkin para THMs sobre bentonita modificada con HDTMA.....	62
4.6	Calor de adsorción (kJ/mol) a distintos grados de recubrimiento de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA	67
4.7	Parámetros cinéticos de la ecuación de Elovich.....	78
4.8	Parámetros de modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA.....	83

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por permitirme culminar una etapa más en mi vida.

A mis amorosos e inigualables **Padres** por ser siempre mis mayores impulsores y ser excelentes guías. Para mi **hermano y familia** por ser mi soporte incondicional.

A mis siempre **amigas y amigos**, los que estuvieron ahí a mi lado y a los que desde lejos me apoyaron, por ser el motor que mueve toda mi existencia.

A la **Universidad de Sonora** por ser mi Alma Mater y cuna del conocimiento.

A la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí** por albergarme en sus instalaciones durante una temporada.

Al **Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales** por permitirme formar parte de este proyecto y poner todas las herramientas necesarias para llevarlo a cabo.

Al **Dr. Abraham Rogelio Martín García** por aceptar incluirse al finalizar este trabajo y apoyar a su conclusión; al **Dr. Guillermo Tiburcio Munive** por facilitarnos la materia prima y apoyar en las técnicas de caracterización del material y al **Dr. Roberto Leyva Ramos** por las facilidades otorgadas durante la estancia de investigación y el desarrollo del trabajo.

Al **Dr. Fernando Hinojosa Palafox** por aconsejarme sabiamente desde siempre.

Mediante un agradecimiento muy especial referirme al apoyo incondicional que recibí de la excelente **M.C. Haydée Yeomans Reina** quien se mantuvo siempre en los tantos momentos difíciles de la experimentación, no pudo ser parte de la culminación de este gran esfuerzo, pero sé que en esencia estuvo ahí y sólo me resta decirle: ¡GRACIAS!.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Considerando que actualmente la escasez de agua afecta en gran medida a muchas comunidades, y por ser Sonora un estado con clima semidesértico que cuenta con pocas fuentes de abastecimiento natural del líquido y escasa precipitación pluvial, es de vital importancia tener cuidado en el uso y tratamiento del agua.

En la mayoría de las plantas de tratamiento de agua se utiliza cloro como desinfectante, en algunos casos en niveles mayores del requerido; este cloro residual que llega a los hogares es uno de los factores importantes en la formación de subproductos de la cloración como lo son las cloraminas y los trihalometanos (THMs).

Los THMs se producen cuando el cloro reacciona con ácidos húmicos, ácidos fúlvicos (provenientes de la materia vegetal en descomposición y otros compuestos procedentes de la degradación de la materia animal). La velocidad de formación de los THMs disminuye con el tiempo de contacto, pero aumenta nominalmente con la dosis de cloro.

Krasner et al. [1] encontró que los THMs eran los subproductos de la desinfección presentes en mayor cantidad, de los cuales; los cuatro THMs más comunes son el triclorometano o cloroformo (CHCl_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), clorodibromometano (CHBr_2Cl) y tribromometano o bromoformo (CHBr_3). Dado que estos cuatro subproductos se producen conjuntamente, con frecuencia se consideran como un grupo denominado trihalometanos totales (THMsT) ó sumando las concentraciones de estos cuatro componentes.

En México, la Secretaría de Salud ha establecido un límite máximo permisible de THMsT de 200 $\mu\text{g/L}$ para agua potable [2], mientras que en Estados Unidos la Environmental Protection Agency (USEPA por sus siglas en inglés) fijó un valor máximo de 100 $\mu\text{g/L}$, este valor fue reducido a 80 $\mu\text{g/L}$ en el año 2000 [3].

Son agentes cancerígenos del grupo B (se ha demostrado que producen cáncer en animales de laboratorio). El clorodibromometano es el que produce un mayor riesgo a padecer cáncer, seguido por el bromoformo, cloroformo y diclorobromometano [4]. Se han realizado estudios que sugieren una conexión entre los THMs y cáncer de vejiga, y posiblemente cáncer de colon y recto [5].

Otros estudios han asociado a los THMs con problemas reproductivos, incluyendo el aumento al riesgo de abortos. Un estudio en California (EE.UU.) se encontró un promedio de aborto de 15.7% para mujeres que tomaban diariamente 5 vasos de agua fría con una concentración de 75 ppb de THMs, comparado con un 9.5% presentado en mujeres expuestas a bajas concentraciones [6]. La evidencia de que son cancerígenos es probablemente el riesgo a la salud más fuerte que presentan los THMs.

Según reportes de los laboratorios de calidad del agua de Agua de Hermosillo (AGUAHH) solo en una ocasión, octubre del 2003, se hicieron determinaciones de THMs en Hermosillo, este estudio fue realizado por la empresa Analítica del Noroeste y se analizaron muestras de los tanques de almacenamiento cárcamo 3, planta 2, rebombeo Victoria y rebombeo Puebla, se encontraron valores bajos.

Hay que considerar que la concentración de THMs aumenta mientras el agua fluye en los sistemas de distribución, se considera que es necesario conocer los valores de THMs presentes en los hogares, la USEPA obliga a las plantas de tratamiento que distribuyen agua potable a más de 10,000 personas, proveniente de mantos acuíferos subterráneos, a realizar estos análisis cuatro veces al año por planta, encontrándose los valores más altos en la temporada más calurosa [3].

Con la finalidad de estudiar una alternativa de solución a este problema, en el presente trabajo se estudiarán las características de adsorción de THMs sobre bentonita modificada con hexadeciltrimetilamonio.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Estudiar la adsorción de trihalometanos en solución acuosa sobre bentonita acondicionada con hexadeciltrimetilamonio.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar la bentonita y la bentonita modificada.
2. Determinar las características de la adsorción de THMs en solución acuosa sobre la bentonita modificada (Isotermas de adsorción, efecto del pH y efecto de la temperatura).
3. Identificar el posible mecanismo de adsorción de los THMs sobre la bentonita modificada.
4. Evaluar la cinética de adsorción de THMs en solución acuosa sobre la bentonita modificada.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sub-productos de la desinfección y trihalometanos

La cloración es una de las técnicas más utilizados para la desinfección del agua. Su uso tiene por objeto la prevención de enfermedades infecciosas que tienen al agua como vehículo y que podrían causar problemas de salud. Los productos clorados se añaden en cantidad suficiente de forma que puedan oxidar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, microorganismos y bacterias, pero también para que permanezca en el agua una cantidad de cloro residual libre, fracción que se encarga de la desinfección del agua desde que sale de la planta de tratamiento hasta que llega al grifo del consumidor.

Los productos clorados pueden originar productos indeseables derivados de la desinfección. De todos los subproductos tóxicos de la desinfección que se originan al desinfectar el agua con cloro, los más abundantes son los ácidos haloacéticos y sobre todo los THMs [7]. Su formación se ve influenciada, además por la presencia de materia orgánica en el agua bruta, por otros factores tales como el tiempo de reacción, niveles altos de cloro residual, temperatura, pH y presencia de otros halógenos distintos al cloro.

Cabe señalar que los THMs no se forman exclusivamente durante la fase de tratamiento del agua y por su dependencia de la concentración de precursores y de la dosis de cloro residual, la reacción que da origen a los THMs puede continuar desarrollándose en el sistema de distribución de agua potable. También se han detectado en piscinas que utilizan la cloración como procedimiento de desinfección, cuyo objetivo fundamental es lograr los máximos beneficios del uso del cloro como excelente desinfectante y a la vez producir un mínimo impacto ambiental y una muy baja cantidad de subproductos.

Desde su descubrimiento muchos han sido los estudios para comprender más a fondo la formación de los THMs, el peligro a la salud que representan y los métodos para reducir sus concentraciones.

2.2 Métodos para reducir la concentración de THMs en agua

Según investigaciones una forma de reducir los niveles de THMs es utilizar cloroaminas, en vez de cloro gaseoso o hipoclorito de sodio, ya que éstas no reaccionan con la materia orgánica del agua para formar THMs. El problema es que las cloroaminas son agentes desinfectantes menos efectivos, por lo cual se requiere incrementar la cantidad de desinfectante utilizado para alcanzar los valores adecuados para agua potable [8].

Otras opciones incluyen la remoción de materia orgánica antes de desinfectar, reducir la dosis de cloro, y utilizar desinfectantes alternativos como ozono y rayos UV [9]. Una forma de disminuir los THMs es eliminar la cloración antes de la filtración, ya que es necesario reducir el tiempo de contacto del cloro con el agua.

La USEPA indica que la tecnología disponible más adecuada para el control de los THMs en las plantas de tratamiento es la remoción de precursores usando coagulación de alta eficiencia. La coagulación de alta eficiencia se refiere al proceso de optimización del proceso de filtración para aumentar la remoción de precursores. Reduciendo el pH, incrementando la dosis de coagulantes y utilizando coagulantes férricos en vez de alumbre mejoran la remoción [10]. Sin embargo, optimizar la filtración para remover precursores aumenta los costos significativamente.

Los THMs son compuestos orgánicos volátiles (COVs). La remoción de COVs, especialmente en niveles traza, supone un gran reto a la industria farmacéutica y electrónica, donde estas impurezas no pueden ser toleradas. Su bajo peso molecular les permite el paso libre a través de membranas de ósmosis inversa. Sus puntos de ebullición son cercanos al agua en niveles traza y esto los hace difíciles de separar por

destilación. La desgasificación al vacío podría eliminar los THMs más ligeros, los que contienen menos átomos de bromo, pero es menos efectiva para los demás [11].

La remoción de COVs mediante adsorción en carbón activado granular y fibras de carbón activado ha sido reconocida como un medio efectivo de purificación de agua, se ha concluido que mientras más hidrofóbica es la superficie de estos materiales, mayor cantidad de THMs es adsorbida. El diseño y operación de columnas empacadas con carbón activado se ha visto complicada por la presencia de materia orgánica disuelta, que es adsorbida preferencialmente en la superficie del carbón activado, evitando la adsorción de los THMs. Aunado a esto, estos sustratos orgánicos promueven un crecimiento bacterial en las partículas de carbón, requiriendo el reemplazo o regeneración del carbón a altas temperaturas [12].

2.3 Arcillas naturales

Las arcillas constituyen casi el 70% de la corteza terrestre y la mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a que una reacción química se produzca en un plano cristalográfico y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida.

Se define la arcilla como una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de Aluminio, Hierro o Magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables ($<2 \mu\text{m}$).

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de aluminatos octaédricos [8]. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (Figura 2.1).

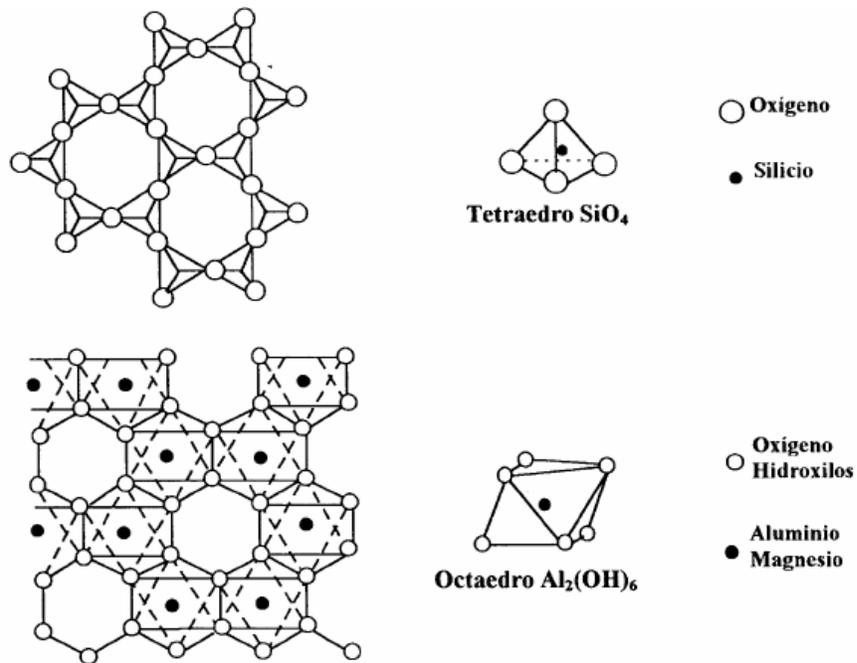


Figura 2.1 Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).

La estructura final resulta de la condensación de ambas capas para formar las láminas. Para ello se comparten los oxígenos de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1; y si son dos de cada uno, tipo 2:2.

En los huecos octaédricos se alojan generalmente Al^{3+} o Mg^{2+} . Si el ión es el Mg^{2+} , se ocuparán todos los huecos y tendremos una configuración trioctaédrica, pero si es el Al^{3+} , debido a su mayor carga, sólo se ocuparán $\frac{2}{3}$ partes de los mismos, dando lugar a la estructura dioctaédrica.

El Si^{4+} y el Al^{3+} de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades de los minerales de arcilla. Así, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} , y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} .

Debido a esto, se ha provocado una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlamilar (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la capacidad de intercambio catiónica (CIC) de una arcilla, lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación y se define como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100g de arcilla, normalmente los valores van de 60 a 120 meq/100g.

Desde este punto de vista la bentonita está compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características. En la literatura actual, el material arcilloso al que nos referimos se le denomina indistintamente como bentonita o montmorillonita.

Las arcillas como un grupo de minerales en su mayoría filosilicatos, presentan propiedades físico-químicas tales como una gran área específica, capacidad de intercambio catiónico, capacidad de adsorción, hidratación, hinchamiento, plasticidad y tixotropía; dependen en gran medida de su estructura y su tamaño de grano menor a $2\mu\text{m}$.

Las arcillas son ampliamente utilizadas en la industria, entre los usos más importantes son: arenas de moldeo, lodos de perforación, peletización, material de sellado, catálisis y como adsorbentes. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización.

Debido a que la arcilla del tipo de las bentonitas posee una superficie específica elevada, tiene una gran capacidad tanto de absorción como de adsorción, cobrando así, gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos.

Desde el punto de vista estructural, los tetraedros que conforman a las arcillas comparten los vértices de sus bases y los sitúan en un mismo plano, estando el vértice opuesto a la base dirigido hacia la capa octaédrica con la que comparte el O^{2-} , de modo que los cationes octaédricamente coordinados quedan rodeados de 4O^{2-} y 2OH^- . En la otra parte de la capa octaédrica se encuentra otra capa de tetraedros, también con los vértices dirigidos hacia la capa octaédrica.

El entramado tiene carga desequilibrada debido a la sustitución de Aluminio por Sílice en la lámina tetraédrica y de hierro y magnesio por Aluminio en la capa octaédrica. A causa de esto y a que las capas de oxígeno están contiguas, cuando estas láminas quedan apiladas, la atracción que las mantiene unidas es débil, los cationes y moléculas polares pueden entrar entre las capas y causar expansión a lo largo del eje c (Figura 2.2).

El grupo de las esmectitas, al que pertenece la bentonita, tiene empaquetamiento 2:1, es decir, consta de dos láminas tetraédricas de Sílice con una lámina octaédrica central de Aluminio.

2.4 Modificación superficial de arcillas naturales

La gran mayoría de los adsorbentes actuales tienen capacidades de adsorción muy bajas por compuestos orgánicos no ionizables y por aniones, tanto que los adsorbentes actuales no se usan eficientemente en la remoción de estos compuestos en solución acuosa por lo que es importante y necesario desarrollar nuevos materiales adsorbentes para eliminar estos compuestos presentes en solución acuosa.

Las arcillas se modifican mediante la sustitución de los cationes neutralizadores inorgánicos, altamente hidratados, por cationes orgánicos no hidratados, los cuales van a modificar estructuralmente el mineral del carácter hidrófilo que poseía originalmente a un carácter hidrófobo, transformándolas en adsorbentes organofílicos; logrando desarrollar su capacidad de retener moléculas orgánicas, modificar el área específica de la arcilla y generar espacios (poros) con grupos funcionales apolares muy activos que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos.

La carga negativa de las arcillas y zeolitas esta balanceada por los cationes intercambiables que son generalmente Na^+ o Ca^{2+} , esta característica limita la adsorción de compuestos orgánicos en ambos materiales. Se ha demostrado que ciertos materiales microporosos hidrofóbicos adsorben compuestos orgánicos volátiles en la fase líquida, inclusive en concentraciones de partes por millón y partes por billón (ppm, ppb) [13].

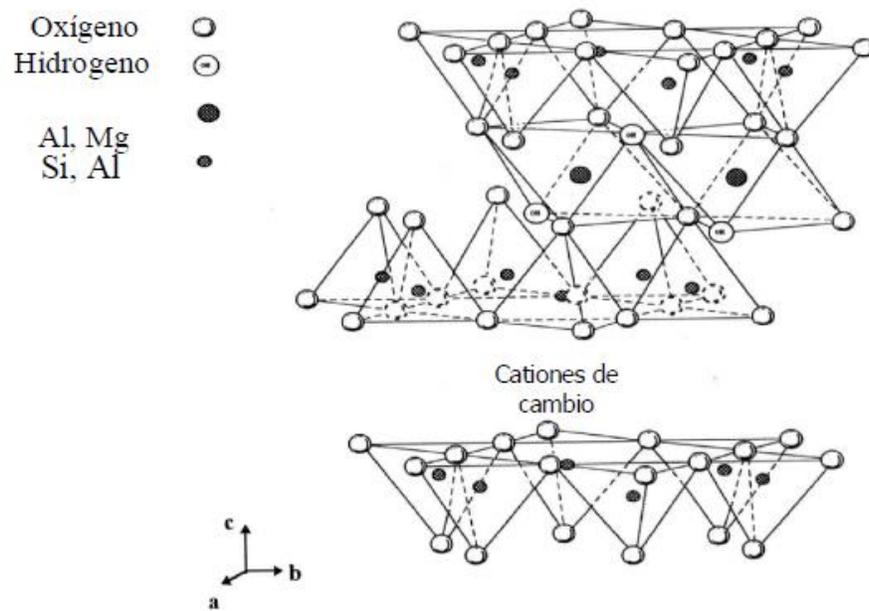


Figura 2.2 Estructura laminar de una bentonita.

La modificación de las arcillas tiene como principal objetivo la eliminación de impurezas, mejorar el nivel de acidez y modificar la naturaleza de la superficie; lo que se puede lograr por medio de métodos térmicos, ácidos, pilarización e intercambio iónico de surfactantes catiónicos.

En un estudio hecho en Perú se modificó una bentonita sódica con distintas sales de amonio para evaluar la capacidad para eliminar fenol a partir de soluciones acuosas. La arcilla natural no reportó adsorción significativa, mientras los cationes orgánicos: tetrametilamonio (TMA), hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio (BTEA), demostraron mejorar la capacidad de adsorción de la arcilla en diferentes magnitudes. Siendo la arcilla intercalada con HDTMA la que presenta mayor capacidad de adsorción, concluyendo que el mecanismo de adsorción de las arcillas organofílicas está fuertemente influenciado por la longitud de la cadena hidrocarbonada de la sal de amonio. Cadenas largas favorecen un mecanismo de partición e isothermas de adsorción lineales.

2.5 Surfactante catiónico HDTMA

Este surfactante catiónico es una sal de amonio cuaternario, uno de cuyos grupos alquilo es de gran longitud, lo cual otorga un alto grado de hidrofobicidad a la molécula. Se ha demostrado que las arcillas modificadas con HDTMA presentan una buena capacidad para adsorber compuestos alifáticos clorados y bencenos.

Los surfactantes en solución acuosa pueden existir en forma individual o bien formando agregados llamados micelas. Estas estructuras moleculares se forman para reducir la exposición de las cadenas de hidrocarburos al agua. De esta forma el centro de la micela no contiene agua ya que es una fase orgánica.

Las micelas están compuestas de más de 100 moléculas de surfactante y su formación ocurre a una concentración del surfactante mayor de la concentración micelar crítica (CMC), la cual depende de la naturaleza del surfactante. Para el caso del surfactante catiónico HDTMA, la CMC reportada es de 0.9mmol/L a una temperatura de 25°C [14].

Cuando la concentración del surfactante en la solución acuosa es menor a la CMC las moléculas del surfactante solo se adsorben individualmente sobre los sitios negativos de la superficie de la arcilla; en cambio, cuando la concentración del surfactante es mayor a la CMC las micelas de surfactante se adsorben por interacciones electrostáticas, formando bicapas o admicelas [15].

2.6 Mecanismo de adsorción de HDTMA

Varios surfactantes se han empleado para modificar las características superficiales de las arcillas, entre estos destacan el bromuro de hexadeciltrimetilamonio y el bromuro de tetrametilamonio. Las propiedades de la superficie del adsorbente modificado dependen de las características de los grupos funcionales de los surfactantes [16].

La adsorción de un surfactante catiónico en la interfase líquido-sólido puede ocurrir por los mecanismos siguientes: 1) Interacciones electrostáticas entre el grupo funcional del surfactante y la superficie negativa del adsorbente, 2) Interacciones hidrofóbicas entre los grupos alquilo de las moléculas del surfactante y 3) Repulsión electrostática entre el grupo funcional del surfactante adsorbido en la segunda capa de la admicela y el grupo funcional del surfactante en solución acuosa [17].

La adsorción de un surfactante sobre una arcilla puede ocurrir sobre la superficie externa y en el espacio interlaminar. La capacidad de hinchamiento de algunas arcillas como la bentonita favorece la adsorción de moléculas de surfactante en el espacio interlaminar, ocasionando un aumento en el espacio interlaminar, donde las moléculas de surfactante actúan como pilares entre las láminas.

2.7 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que consiste en la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. La sustancia que se concentra en la superficie se define como el adsorbato y el material sobre el cual éste se acumula se define como el adsorbente.

Como parte de la selección de un adsorbente, es necesaria la información que describa la capacidad de adsorción de este, y los datos obtenidos a temperatura constante son representados mediante las llamadas isotermas de adsorción.

La selección de un adsorbente incluye una consideración del área superficial, así como del tipo de soluto y solvente que actúan en el proceso de adsorción, ya que éstos se relacionan con los tipos de enlaces que se forman entre el sólido y el fluido. Dependiendo de dichos enlaces, la adsorción se describe ya sea como una adsorción física o como una adsorción química.

La adsorción física se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas de atracción-repulsión de tipo Van der Waals. Este tipo de adsorción se caracteriza por un calor de adsorción que varía entre 20-40 kJ/mol.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción y se caracteriza por un calor de adsorción que varía entre 100-500 kJ/mol.

2.7.1 Isoterma de Langmuir

El modelo de la isoterma de Langmuir, tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.

2. No hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.
3. Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
4. El grado de adsorción, es no más de una capa monomolecular sobre la superficie.

En el desarrollo de Langmuir se considera que el calor de adsorción es independiente de la tasa de recubrimiento. Sin embargo las interacciones entre las moléculas adsorbidas, algunas veces provocan que esta suposición no sea del todo válida. Fundamentalmente se trata de superficies heterogéneas, por lo que ocurrirá la adsorción primeramente en los sitios más activos.

La expresión matemática de la isoterma de Langmuir se presenta de la siguiente manera:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde:

q = capacidad de adsorción en el equilibrio, (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente).

q_m = capacidad de adsorción en monocapa, (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente).

C = es la concentración del adsorbato en el equilibrio.

K = es la constante de equilibrio de adsorción.

La ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir generalmente se expresa de la forma siguiente:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} * \frac{1}{KC} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Al representar gráficamente $1/q$ vs $1/C$, la ordenada en el origen nos da $1/q_m$ y la pendiente $1/(Kq_m)$.

2.7.2 Isoterma de Freundlich

El modelo de la isoterma de Freundlich es usado en forma extensa y se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características.

También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Para este mismo modelo Freundlich encontró que, en algunos casos, el calor de adsorción variaba logarítmicamente con la tasa de recubrimiento.

Por lo regular la ecuación que enuncia el modelo de la isoterma de Freundlich, se expresa de la siguiente manera:

$$q = K(C)^{1/n} \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde:

q = capacidad de adsorción en el equilibrio, (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente).

K = es la constante de equilibrio de adsorción.

C = es la concentración del adsorbato en el equilibrio.

n = es la constante exponencial para el modelo de Freundlich.

La ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich es expresada generalmente de la manera siguiente:

$$\text{Ln}(q) = \text{Ln}(K) + \left(\frac{1}{n}\right)\text{Ln}(C) \quad \text{Ec. 2.4}$$

La representación gráfica de $\text{Ln}(q)$ vs $\text{Ln}(C)$ permite obtener n de la pendiente y K de la ordenada en el origen. Esta isoterma no es válida para concentraciones altas pero es

más precisa que la de Langmuir a concentraciones intermedias. Se utiliza para describir la adsorción de solutos sobre sólidos.

2.7.3 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin supone que el calor de adsorción disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta en cierta energía de enlace máxima. La ecuación queda expresada de la siguiente manera:

$$q = c_1 \ln(c_2 C) \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde:

q = capacidad de adsorción en el equilibrio, (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente).

C = es la concentración del adsorbato en el equilibrio.

c_1 = constante de equilibrio de unión correspondiente a la máxima energía de enlace.

c_2 = constante relacionada con el calor de adsorción.

La ecuación linealizada de la isoterma de Temkin generalmente se expresa de la forma siguiente:

$$q = c_1 \ln(c_2) + c_1 \ln(C) \quad \text{Ec. 2.6}$$

Al representar gráficamente q vs $\ln(C)$, se puede obtener c_1 de la pendiente y c_2 de la ordenada en el origen.

2.7.4 Calor isostérico de adsorción

Hay dos formas de medir los calores de adsorción. La primera es calorimétricamente, y requiere que el adsorbente forme parte de un sistema adiabático cuya temperatura se

eleva como consecuencia de la adsorción de una cantidad conocida de adsorbato. La medida de este incremento de temperatura permite calcular el calor de adsorción diferencial medio de esta alícuota de adsorbato. Añadiendo otras alícuotas, se puede conocer la variación del calor de adsorción diferencial con el recubrimiento de la superficie del adsorbente.

La otra alternativa es medir cuidadosamente la cantidad de adsorbato en equilibrio con una concentración conocida del adsorbato, es decir, la isoterma de adsorción, a diferentes temperaturas.

El calor de adsorción puede entonces determinarse a partir de los datos contenidos en las isotermas de adsorción, en combinación con la forma linealizada de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln(C) = -\frac{q_{st}}{RT} + k \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde:

C = es la concentración del adsorbato en el equilibrio.

q_{st} = calor isostérico de adsorción.

R = constante universal de los gases ideales.

T = temperatura, (K).

k = constante.

De acuerdo a la ecuación anterior, la gráfica de $\ln(C)$ contra $1/T$ debe de representar una línea con una pendiente $-q_{st}/R$ de donde es posible obtener el calor isostérico de adsorción para cualquier recubrimiento superficial.

2.8 Cinética de adsorción

Existen varios factores que afectan la rapidez del fenómeno de adsorción, tales como la concentración de los reactivos, la temperatura, la existencia de catalizadores y la superficie de contacto de los reactivos.

En el caso de las organoarcillas, los sitios activos se encuentran en la superficie externa y espacio interlaminar, por lo que, se puede suponer que la velocidad de adsorción depende tanto del transporte externo de masa como del transporte interparticular.

En el primer mecanismo las moléculas del soluto se transfieren desde la solución hasta la superficie de la organoarcilla y en el segundo las moléculas se difunden en el espacio interlaminar ocupado por la fase orgánica de la organoarcilla.

2.8.1 Ecuación de Elovich

El modelo de Elovich es de aplicación general a la cinética de quimisorción, esta ecuación se ha aplicado satisfactoriamente para sistemas en los que la superficie de adsorción es heterogénea [23]. Una forma simplificada linealizada de la ecuación cinética de Elovich se presenta de la siguiente manera:

$$q_t = \alpha \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde:

q_t = capacidad de adsorción al tiempo t , (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente).

α = es la constante de adsorción inicial.

β = es la constante de desorción durante el experimento.

t = tiempo de contacto.

El gráfico de q_t vs $\ln(t)$ debe lograr una relación lineal con una pendiente β y una ordenada al origen $\alpha \ln(\alpha\beta)$.

2.8.2 Modelo de pseudo-segundo orden

Desde la introducción del modelo de pseudo-segundo orden (PSO) para la descripción de la cinética de adsorción, ha sido el modelo más ampliamente utilizado para la

adsorción de iones metálicos y contaminantes orgánicos de las aguas residuales [18]. La ecuación para cinética de quimisorción de pseudo segundo orden, se expresa de manera lineal como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde:

q_t = capacidad de adsorción al tiempo t , (cantidad de adsorbato / cantidad adsorbente).

q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio, (cantidad de adsorbato / cantidad de adsorbente).

k_2 = constante de velocidad de absorción de pseudo segundo orden.

t = tiempo de contacto.

Si el modelo de PSO es aplicable, la representación gráfica de (t/q_t) vs t debe dar una relación lineal, de la cual q_e y k_2 se pueden determinar a partir de la pendiente y la intersección en el origen de dicha gráfica.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

Se utilizó bentonita de un yacimiento cercano a la población de Tubutama Sonora, localizado en coordenadas geográficas 30° 42' N - 111° 49' O.

3.2 Reactivos

Se utilizó una mezcla de calibración de THMs (cloroformo, diclorobromometano, clorodibromometano y bromoformo) de 2000ppm en metanol marca Supelco. Como surfactante catiónico se utilizó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), marca Sigma-Aldrich. Los reactivos utilizados para los análisis cromatográficos fueron: sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), hexano 95% y 1,2-dibromopropano al 97% grado HPLC adquiridos de Aldrich. Se utilizaron como solventes metanol al 99.3% marca Aldrich y acetona al 99.9% marca Fermont (grado analítico). Agua grado reactivo libre de THMs y en solución sintética de THMs.

3.3 Esquema general del procedimiento utilizado

La Figura 3.1 muestra el esquema de la metodología empleada para alcanzar los objetivos planteados. Se utilizaron diferentes métodos, desde la obtención de agua sin THMs, hasta la obtención de resultados arrojados por el cromatógrafo de gases y el procesamiento de los mismos. Más adelante se explicará a detalle en que consiste cada paso metodológico incluido en el diagrama.

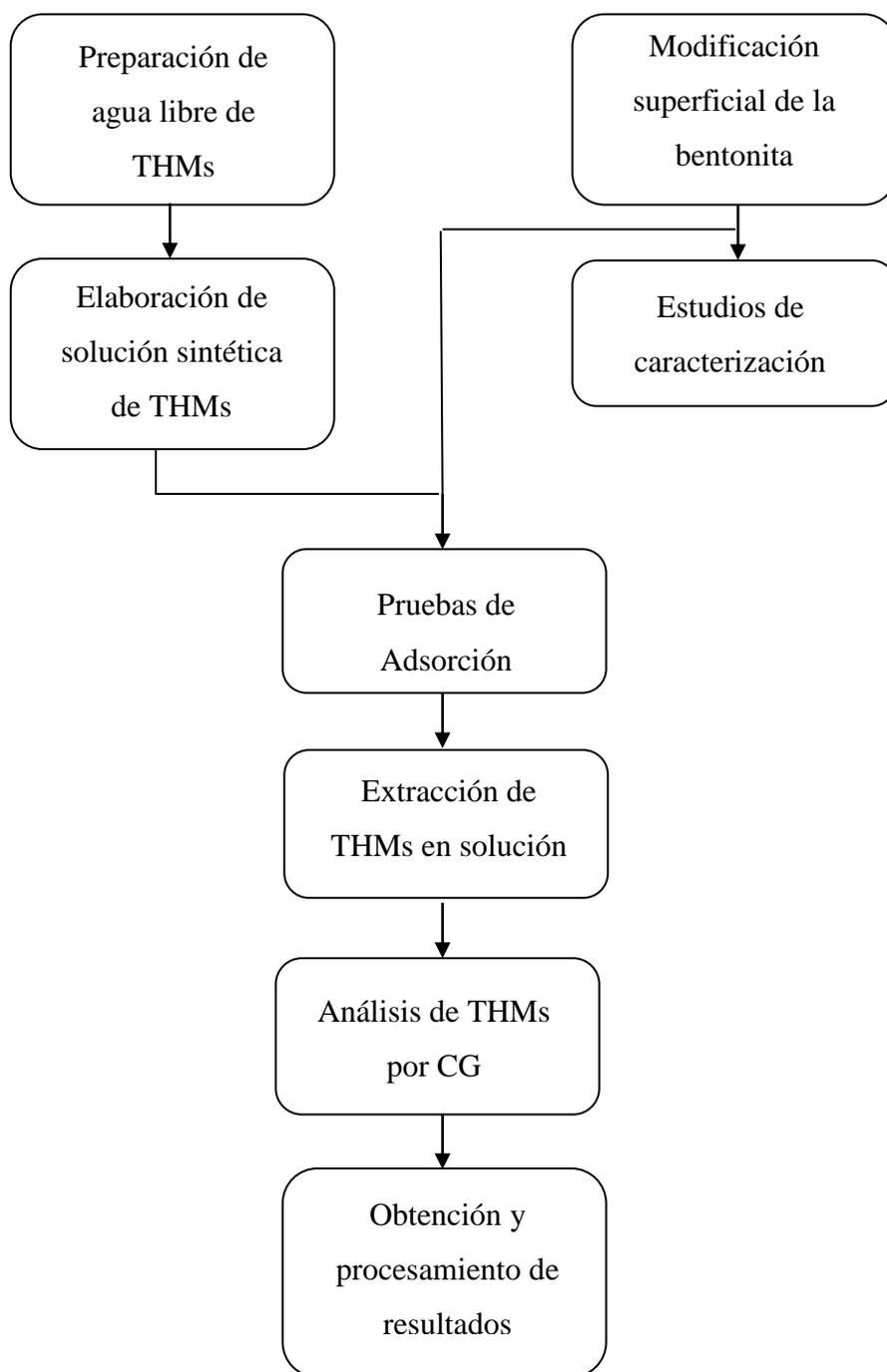


Figura 3.1 Diagrama de las principales actividades desarrolladas durante esta investigación.

3.4 Preparación de agua libre de THMs

El agua libre de THMs, compuestos orgánicos y otras interferencias se obtuvo llevando a ebullición agua previamente destilada y deionizada durante 60 minutos. Después, aplicando un ligero vacío, se hizo pasar por una cama de carbón activado para eliminar compuestos volátiles que pudieran interferir en el análisis de las muestras.

3.5 Pretratamiento de la bentonita

La bentonita fue recibida ya molida, se tamizó utilizando una malla 400 (38 μm), el material que pasó por el tamiz se utilizó en los experimentos posteriores.

3.6 Modificación de la bentonita con HDTMA

Para la obtención de la isoterma de adsorción del HDTMA sobre la bentonita se utilizó un arreglo que consta de un recipiente de acrílico y un recirculador de agua para mantener la temperatura constante. Los recipientes en los que se llevó a cabo la adsorción fueron tubos de plástico de centrífuga de 50 mL, donde se adicionaron 40 mL de una solución de adsorbato y 0.5 g de adsorbente. Los tubos se agitaron manualmente cada 12 h para mezclar la solución del recipiente. Por último se determinó la concentración inicial y final de la de HDTMA en la solución acuosa y de esta manera se pudo conocer la cantidad que fue adsorbida por la bentonita.

Para la modificación de la bentonita fue necesaria la utilización de la isoterma de adsorción y la CMC del HDTMA a 25 °C, definiendo la concentración de surfactante para modificar la bentonita; para su preparación, se pone en contacto cierta cantidad de bentonita con una solución de HDTMA en un vaso de 1 L, cuando se considera que el equilibrio ha sido alcanzado transcurridos 7 días. Esta organobentonita es la que se utilizó para los experimentos de adsorción de THMs en solución acuosa.

3.7 Determinación de la concentración de HDTMA en solución acuosa

La concentración del surfactante en solución se determinó como se describe a continuación: a un tubo de plástico de centrífuga de 15 mL se agregaron 4 mL de la solución del surfactante, 1 mL de la solución del colorante y 5 mL de cloroformo. La mezcla se agitó durante 2 minutos y después se centrifugó durante 5 minutos para separar la fase acuosa de la fase orgánica. La fase orgánica se transfirió a una celda de vidrio y se midió la absorbancia a 486 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Visible de doble haz, marca Shimadzu, modelo 2101 PC. La solución del colorante se preparó agregando 0.014 g del reactivo Naranja II a un matraz volumétrico de 100 mL y aforando hasta la marca con una solución de NaCl 0.1 N.

3.7.1 Determinación de la curva de calibración de HDTMA

La curva de calibración, concentración del surfactante contra absorbancia a 486 nm se preparó mediante el procedimiento anterior y usando 6 soluciones estándar del surfactante con concentraciones entre 0.006 hasta 0.036 mmol/L. estas soluciones estándar del surfactante se obtuvieron tomando de 1 a 5 mL de una solución patrón de surfactante de concentración 0.1 M en matraces volumétricos de 50 mL y aforando con agua deionizada. Los datos de la curva de calibración se ajustaron con la ecuación:

$$C = k * Abs + b \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde:

C = concentración del compuesto orgánico, (mg/L).

Abs = absorbancia, (nm).

k, b = constantes de ajuste.

La concentración del surfactante en una muestra se determinó por el método anteriormente descrito desarrollando el color y midiendo la absorbancia y sustituyendo la absorbancia en la ecuación de la curva de calibración. La concentración del

surfactante en la solución debe estar entre 0.006 y 0.036 mmol/L. En caso de que la concentración sea mayor se hacen las diluciones que sean necesarias.

3.8 Caracterización de la bentonita y organobentonita

Para conocer mejor las propiedades de la bentonita se le realizaron distintas técnicas de caracterización, que comprenden: difracción de rayos X, análisis de composición química, propiedades de textura, capacidad de intercambio catiónico total y externa, potencial zeta y análisis termogravimétrico.

3.8.1 Análisis de composición química

La composición química de la bentonita fue determinada basados en la técnica de espectrometría de emisión de plasma, utilizando un espectrómetro de emisión de plasma, marca Termo Farell, modelo IRIS/AP. Este método se fundamenta en la medición de la energía radiante emitida a longitudes de onda que son características de cada elemento. La intensidad de la energía radiante emitida permite cuantificar la concentración de los diferentes elementos presentes en la muestra.

La metodología de este análisis es la siguiente, en un vaso de precipitados se agregaron cantidades previamente fijadas de bentonita, metaborato de litio anhidro y tetraborato de litio anhidro; el vaso se tapó y se mezcló el contenido, misma que se vertió a un crisol de grafito y se le agregó bromuro de litio.

Posteriormente el crisol fue colocado dentro de una mufla eléctrica hasta que la mezcla adquirió la apariencia de una esfera de vidrio fundido, misma que fue transferida a un vaso de precipitado de 100 mL y se disolvió con 75 mL de agua deionizada y 7 mL de una solución de ácido nítrico al 10 % en peso. La solución es filtrada utilizando un papel filtro Whatman No. 41 y recibida en un matraz volumétrico de 250 mL y se aforó con

agua deionizada. La curva de calibración se obtuvo con estándares multielementales y un blanco que se preparó por el tratamiento anterior.

3.8.2 Difracción de rayos X

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos X sobre una superficie plana con un determinado ángulo, θ . La intensidad de la radiación difractada resultante del haz que incide sobre el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura del sólido y del ángulo de difracción. El espectro de difracción de rayos X obtenido es un patrón que corresponde a un arreglo regular de los átomos o iones dentro de la estructura y refleja la simetría de los cristales que constituyen a cada mineral. Los patrones de difracción de rayos X de la bentonita en polvo fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku Geigerflex operado con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito.

3.8.3 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la bentonita se determinó por un procedimiento que consta de las etapas siguientes: 1) Saturación de los adsorbentes con iones Na^+ , 2) Intercambio de los iones Na^+ por iones NH_4^+ y 3) Análisis de los iones Na^+ en solución.

La saturación de los adsorbentes con iones Na^+ se realizó agregando 1 g del adsorbente y 50 mL de una solución 1.0 N de CH_3COONa a un tubo de centrifuga de 50 mL. La solución y el adsorbente se dejaron en contacto por 24 horas para que el adsorbente se saturara con iones Na^+ y se separó de la solución por decantación. Esta etapa de saturación se realizó tres veces para asegurar que el adsorbente se sature completamente. Después, el adsorbente saturado con los iones Na^+ se lavó tres veces con alcohol isopropílico para eliminar el exceso de Na^+ . El intercambio de los iones Na^+ por iones NH_4^+ se llevó a cabo utilizando una solución intercambiante 1.0 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

El intercambio catiónico se efectuó contactando por 24 horas el adsorbente saturado con Na^+ y 50 mL de la solución intercambiante y separando el adsorbente de la solución intercambiante por decantación. Esta etapa de intercambio se repite tres veces más y las soluciones intercambiante se colectaron en un solo matraz volumétrico de 250 mL. El matraz de 250 mL conteniendo la solución intercambiante se aforó con agua deionizada y se determinó la concentración de Na^+ . La determinación de la concentración de Na^+ se realizó utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de doble haz, marca Varian, modelo spectrAA 220 operando en el modo de emisión.

La capacidad de intercambio catiónico se estimó con la ecuación siguiente:

$$\text{CIC (meq/100g)} = \frac{[\text{Na}^+] V F_d 100}{m \text{ PM}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde:

$[\text{Na}^+]$ = concentración de Na^+ , (mg/L).

V = volumen extraído, (L).

F_d = factor de dilución.

M = masa de bentonita, (g).

PM = peso molecular de Na^+ (23 g/mol = 23 mg/meq).

La capacidad de intercambio catiónico se estimó con la ecuación anterior y representa a los cationes intercambiados por NH_4^+ .

3.8.4 Análisis por infrarrojo

Para la obtención de los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se utilizará la técnica de reflectancia difusa haciendo uso de un equipo espectro FT-IR Nicolet 510P, se utilizará como blanco aire. Esta técnica se basa en la excitación de las moléculas cuando absorben radiación infrarroja. La energía absorbida aumenta la

amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, provocando que las moléculas se sitúen en un estado vibracional excitado. El enlace de una molécula puede experimentar dos tipos de vibraciones, una es por alargamiento y la otra por flexión.

3.8.5 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido, es aquel que utiliza un haz de electrones para formar una imagen mediante la aceleración de los electrones en un campo eléctrico, en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial. Es posible obtener imágenes de alta resolución, características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

La evaluación de la morfología y del tamaño de poro se realizará a través de un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV. Se utilizará un haz de electrones de 15 kV de intensidad a bajo vacío.

3.8.6 Propiedades de textura

Las propiedades de textura (área específica, diámetro promedio de los poros y volumen de poros) de la bentonita se determinaron utilizando la técnica de fisisorción de N₂ mediante un equipo de fisisorción de N₂, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010.

Esta técnica está basada en la fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido a temperatura de ebullición del Nitrógeno líquido (77 K). Los datos de adsorción y desorción de N₂ sobre la superficie del material se utilizan para determinar el área específica y el volumen de mesoporos. Estas propiedades de textura se calculan con la ecuación teórica de Brunauer, Emmet y Teller; BET.

Los datos experimentales de fisisorción de N₂ se obtuvieron de acuerdo al siguiente procedimiento: primero se revisó que el tubo portamuestra este limpio y seco, se tapó

con un tapón de hule, se colocó en uno de los puertos de desgasificación y se aplicó vacío al tubo portamuestra hasta alcanzar una presión menor de 100 μm de Mercurio. El tubo portamuestra se quitó del puerto de desgasificación y enseguida, se pesó el portamuestra con el N_2 . Se pesaron aproximadamente 0.5 g del mineral natural o modificado previamente secado en una estufa a 110 °C durante 24 horas.

La muestra se colocó en el portamuestra y posteriormente se pesó. El tubo se colocó en uno de los puertos de desgasificación y por medio de una canastilla se calentó a una temperatura de 100 °C. Después, se efectuó la desgasificación automática de la muestra hasta alcanzar un vacío menor de 100 μm de Mercurio, esta presión se alcanzó en un período de 12 a 16 horas. Una vez que se alcanzó esta presión de vacío, el tubo portamuestra se desmontó del puerto de desgasificación, se pesó y por diferencia se calculó el peso de la muestra después de desgasificar. El tubo portamuestras se colocó en el puerto de análisis del equipo de fisisorción y se procedió a realizar el análisis automáticamente por medio del software del equipo.

3.8.7 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica que se basa en la medición de pérdida de peso de una muestra cuando se calienta de una forma programada. En esta técnica se determina la variación de peso como función de la temperatura o tiempo y de este modo se pueden identificar los cambios físicos o químicos que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra.

3.8.8 Potencial zeta

El fundamento de la determinación del potencial zeta, es la medición del tiempo requerido por una partícula para recorrer una distancia conocida a través de la celda en un campo eléctrico fijo, y que permite calcular la movilidad electroforética de la partícula. La movilidad electroforética se convierte a potencial zeta utilizando la

ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, esta conversión la realiza automáticamente el sistema Zeta-Meter 3.0+ (Zeta-Meter Inc).

La operación de este equipo se basa en registrar la dispersión de luz láser provocada por el movimiento de las partículas que se encuentran en solución cuando se aplica un campo eléctrico, este movimiento es proporcional a la magnitud de la carga eléctrica.

Las muestras se prepararon con 10 mg de sólido, ya sea bentonita y bentonita modificada con HDTMA, en 100 mL de solución de nitrato de Sodio; después se agitaron magnéticamente, se ajustó el pH y se acondicionaron por 15 min, transcurrido el tiempo fue medido el pH final. Posteriormente la mezcla se transfirió a la celda del medidor de potencial zeta. Los valores reportados de potencial zeta corresponden al promedio de las lecturas de 20 partículas.

3.9 Determinación de datos experimentales de equilibrio de adsorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de los THMs sobre organobentonita se obtuvieron utilizando un arreglo experimental de laboratorio que consistió en un reactor de lote, formado por un vial ámbar de 40 mL. Se añadieron al reactor 0.5 g de organobentonita como adsorbente; 39 mL de agua libre de THMs y un volumen determinado de una solución de THMs de 200 ppm, utilizando una micropipeta introducida por debajo del agua para lograr concentraciones iniciales de experimentación de 300-3500 ppb para el sistema de reacción.

El reactor se colocó en baño fisiológico a temperatura constante y agitación periódica durante 24 horas, tiempo suficiente para lograr el equilibrio. Con los datos experimentales se construyeron las correspondientes isotermas de adsorción.

3.9.1 Efecto de la temperatura en la adsorción de THMs

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de THMs en organobentonita se hicieron varias corridas experimentales mediante la utilización de un

baño fisiológico para poder controlar la temperatura de experimentación a 25, 30 y 35 °C. Los experimentos de adsorción se realizaron siguiendo la metodología descrita anteriormente, aumentando el volumen de hexano con la finalidad de romper la emulsión generada.

3.9.2 Efecto del pH en la adsorción de THMs

Para determinar el efecto del pH sobre la adsorción de THMs en organobentonita se hicieron varias corridas experimentales controlando el pH mediante la utilización de soluciones amortiguadoras de acetato y fosfatos para mantener el pH a 5 y 8 respectivamente. Los experimentos de adsorción se realizaron siguiendo la metodología descrita anteriormente, aumentando el volumen de hexano con la finalidad de romper la emulsión generada.

3.9.3 Determinación de la Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción se determinó para una concentración de THMs de 1000 ppb utilizando la misma metodología que se describe en la sección anterior. Durante el muestreo, se sacrificaron reactores a intervalos de tiempo de: 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 4, 8 y 12 h que duró la experimentación. Se obtuvieron los correspondientes extractos orgánicos y se analizaron mediante cromatografía de gases (CG).

3.10 Determinación de THMs por cromatografía de gases

El método utilizado para obtener la concentración de THMs en solución acuosa, fue obtenido de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, referencia que presenta las mejores prácticas de análisis de agua de Estados Unidos de América, publicación editada por la American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) [19], y Water Environment Federation (WEF). Se utilizó el método 6232B, altamente sensible y preciso para THMs y solventes orgánicos clorados, el cual consiste en una extracción líquido-líquido para ser inyectada en un cromatógrafo de gases [20].

3.10.1 Técnica de extracción para curva de calibración

En un matraz aforado de 10 mL se añadieron agua grado reactivo y un volumen de la mezcla de THM de 10 ppm, inyectados por debajo del agua utilizando una micropipeta; el matraz se aforó rápidamente a 10 mL con agua libre de THMs y se agitó la solución invirtiéndose 3 veces [21].

La muestra se transfirió a un vial de 40 mL, se agregaron 2 mL de hexano, el vial se selló con parafilm y se agitó horizontalmente durante 2 min; finalmente se dejó reposar por 5 min en el congelador a una temperatura de 5 °C para permitir la separación de las fases.

Se transfirió la muestra a un embudo de separación, para eliminar la fase acuosa. Finalmente, la fase orgánica es transferida a un aforado de 2 mL y almacenada a 5 °C hasta su determinación por CG. Antes del análisis por CG, los extractos fueron tratados con Na₂SO₄ anhidro para eliminar residuos de agua.

Se generó una curva de calibración en el rango de concentración de THMs de 150 a 300 ppb utilizando el programa STAR Workstation de Varian.

3.10.2 Extracción de la Muestra

Se tomaron 10 mL de la muestra a partir del reactor de adsorción y se transfirieron a un vial de 40 mL; se agregaron 5 mL de hexano, el vial es sellado con parafilm y se agita horizontalmente durante dos minutos, se sumerge la solución durante 10 s en un baño ultrasónico para romper la emulsión formada.

La muestra es transferida a un embudo de separación donde se observan claramente las dos fases formadas. La fase inferior del embudo contiene la fase acuosa que es vaciada de nuevo en el vial de 40 mL. La parte restante es la fase orgánica donde se encuentran

presentes los THMs, misma que es colocada en una bureta para medir el volumen de recuperación. La operación es sometida al mismo proceso 2 veces más para recuperar la mayor cantidad posible de los contaminantes en solución.

Posteriormente se toman 2 mL del extracto recuperado y se le agrega Na_2SO_4 anhidro, con el objetivo de eliminar partículas de agua que hayan quedado en la muestra y puedan dañar la columna del CG.

Se prepara una dilución en un aforado de 1 mL se le añaden 100 μL de estándar interno, se agita, se toma 1 μL y se inyecta la muestra en el CG.

Finalmente la solución es transferida a un vial de 1 mL, sellado con parafilm y es almacenado a 5 °C sin que le ocurra algún problema a la muestra.

3.10.3 Análisis cromatográfico

Los extractos de las muestras fueron analizados en un CG Varian CP-3800 equipado con un detector de captura de electrones. Para la separación de los compuestos se utilizó una columna DB-5 (5 % difenil, dimetil-siloxano) de 30 m de largo, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de película. La columna fue operada mediante el siguiente programa de temperatura: temperatura inicial de 40 °C por 4.5 min, posteriormente mediante una velocidad de 25 °C/min se incrementa la temperatura a 150 °C y se mantiene por 0.2 min, para dar un tiempo total de 9.1 min. Se utilizó nitrógeno como gas acarreador y de relleno a un flujo constante de 1.5 mL/min. Las temperaturas del inyector y detector fueron de 150 °C y 300 °C respectivamente. Se inyectaron en volúmenes de 1 μL manejándose el equipo del modo sin división.

La cuantificación de THMs se hizo mediante calibración utilizando 1-2 dibromopropano como estándar interno (SI) añadiendo una cantidad conocida de

este analito (estándar interno) a la mezcla de estándares de THMs utilizando 4 niveles de concentración (50, 100, 150 y 200 ppb). A cada muestra procesada se añadió la misma concentración de estándar interno (100 ppb) antes de su determinación en el cromatógrafo; de esta manera se minimiza cualquier fluctuación de los resultados por variaciones en el volumen de inyección o en el proceso de preparación de la muestra. La curva de calibración fue generada utilizando el Software (STAR) integrado al equipo, el cual calculó en base a dicha curva la concentración de THMs en cada muestra, manejándose, para cada corrida experimental, los correspondientes blancos.

3.11 Manejo de datos

Los datos arrojados por el análisis cromatográfico representan las concentraciones de los THMs para las concentraciones iniciales de 300, 600, 1200, 2000 y 3500 $\mu\text{g/L}$. La extracción de la muestra fue realizada por triplicado, para cada concentración. A su vez las extracciones fueron inyectadas mínimo tres veces al CG obteniéndose un valor promedio. Para el manejo de los datos se utilizó el programa Jandel Scientific SigmaPlot.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Adsorción de HDTMA

Los datos de equilibrio de adsorción de HDTMA sobre la bentonita se muestran en la Figura 4.1, donde los datos exhiben el comportamiento asintótico típico de la isoterma de Langmuir.

La concentración del HDTMA que se seleccionó para preparar la organobentonita fue de 40 mmol/L, mucho mayor que la concentración micelar crítica del HDTMA, lo que garantiza la formación de micelas del surfactante en solución. El tiempo de contacto entre la solución con surfactante y la bentonita fue de 7 días, para asegurar que se alcanzó el equilibrio de adsorción. La capacidad de adsorción máxima que se observó en este trabajo fue de $q_m = 2,500$ mmol/kg y una $K = 515.71$ L/mmol. Esta capacidad de adsorción es mucho mayor que la reportada por Jacobo [22], con una máxima capacidad de adsorción para una montmorillonita de 451 mmol de HDTMA/kg, tanto que para una zeolita natural tipo clinoptilolita Quiroz [23] obtuvo $q_m = 425.05$ mmol/kg y una $K = 1.43$ L/mol.

4.2 Caracterización

4.2.1 Composición química

La Tabla 4.1 presenta los resultados del análisis químico del mineral, donde se puede observar un mayor porcentaje de Si y la presencia de otros compuestos como Ca, Al, Fe y Mg, los cuales son característicos de este tipo de material. La presencia de Mg y Al se debe a las sustituciones isomórficas de Mg por Al en las capas octaédricas y de Al por Si en las tetraédricas.

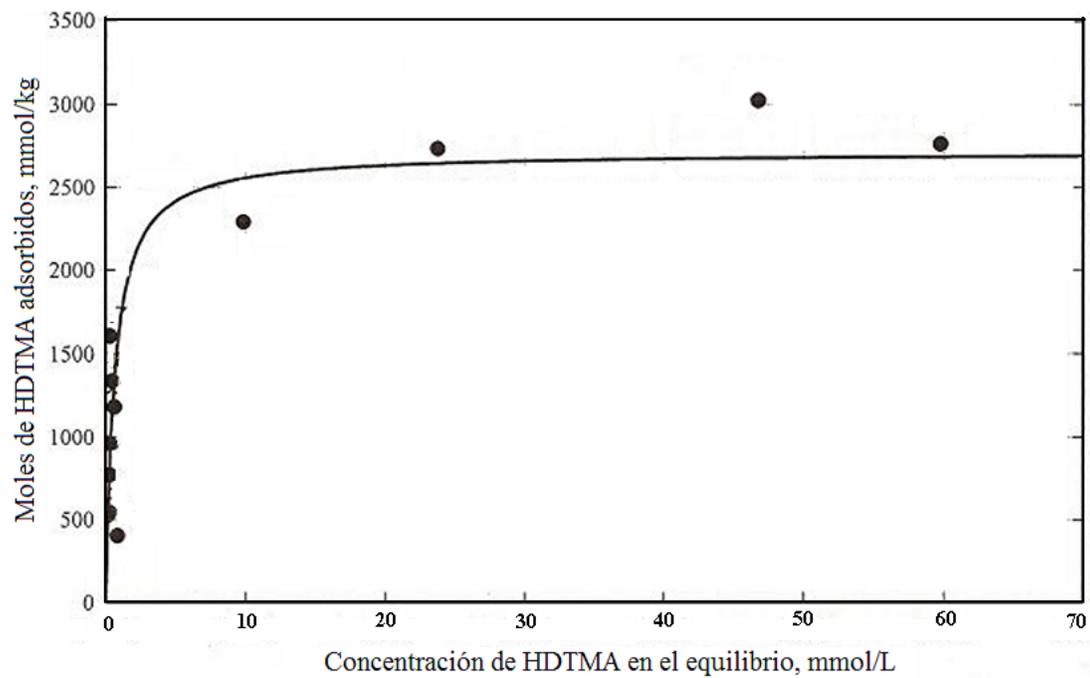


Figura 4.1 Isoterma de adsorción de HDTMA en solución acuosa sobre bentonita natural.

Se considera que una bentonita es sódica o cálcica cuando alguno de estos elementos predomina en la composición química. De acuerdo al análisis químico, la bentonita usada en este estudio contiene 4.2 % de Na_2O y 2.0 % de CaO , esto indica que es una bentonita sódica y con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.95 lo que permite esperar una mayor estabilidad tanto térmica como frente a los agentes ácidos. La composición química de la bentonita es muy similar a la reportada por Jacobo [22].

Para una bentonita con una alta proporción de montmorillonita, el porcentaje en peso de Na, K y Ca puede variar dependiendo del yacimiento y de la presencia de impurezas tales como el cuarzo y feldespatos.

4.2.2 Difracción de rayos X

A continuación se muestra el difractograma de la bentonita natural (Figura 4.2), generalmente la bentonita es una arcilla compuesta principalmente por montmorillonita, presencia que es corroborada por el análisis de XRD. El pico correspondiente al espacio basal de la bentonita se presentó a un ángulo 2θ de 6.9, mientras también se puede observar la presencia de picos típicos del cuarzo como impureza.

4.2.3 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico de la bentonita cálcica fue 195.89 meq/100g, misma que se encuentra dentro del intervalo de valores reportado para bentonitas naturales; que es el doble de la cantidad reportada por Jacobo [22] correspondiente a 97.2 meq/100g. Este dato nos indica la cantidad de sitios catiónicos con los que cuenta la bentonita y que en parte pueden ser ocupados estructuralmente por el surfactante.

Tabla 4.1 Composición química de la bentonita expresada como óxidos.

Componente	(% peso)
SiO ₂	66.0
Al ₂ O ₃	16.7
CaO	2.0
MgO	4.5
Na ₂ O	4.2
K ₂ O	1.6
Fe ₂ O ₃	2.3

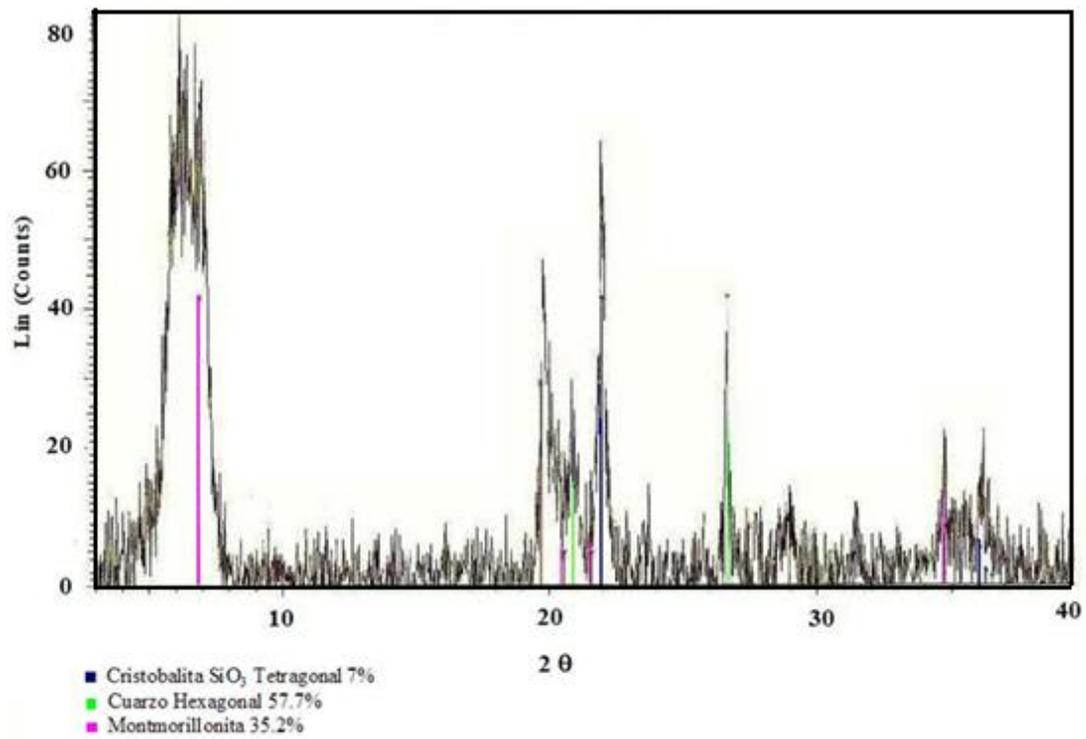


Figura 4.2 Difractograma de la bentonita natural.

4.2.4 Análisis por infrarrojo

La identificación de los grupos funcionales y magnitud de las fuerzas interatómicas presentes en la bentonita y organobentonita se obtuvieron a partir de los datos de espectroscopía de infrarrojo. En un espectro de infrarrojo (Figura 4.3) se observan los picos característicos de los grupos funcionales ocasionados por estas vibraciones, donde también se muestra que la bentonita es un material bastante puro, con bandas características de montmorillonita a 3600 y 3400 cm^{-1} , que corresponden al alargamiento simétrico y asimétrico de C-H de alcano. Se observó que la intensidad de estas bandas aumenta en la organobentonita debido a una mayor cantidad de enlaces C-H que forman la cadena alquilo del HDTMA.

Han sido reportados espectros infrarrojos de montmorillonitas modificadas con HDTMA, donde se muestran estas bandas características y en algunos casos se observaron los enlaces entre las hojas tetraédricas (Si-O) de la bentonita, en esta misma región pero con menor intensidad que los localizados en la organobentonita.

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.4 se muestra la microfotografía de la bentonita y se nota con claridad el ámbito cristalino laminar, el cual es característico de los filosilicatos. En la Figura 4.5 se pueden observar agregados muy compactados de partículas laminares debido a la presencia del surfactante en la estructura de la organobentonita.

El análisis elemental de la superficie de las partículas de la bentonita y organobentonita se realizó por espectrofotometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa acoplada al microscopio electrónico de barrido. En la Figura 4.6 se muestra el microanálisis elemental de la bentonita natural que reveló la presencia de O, Si, Al, Mg, Fe, Cu y Na, compuestos que son característicos de este tipo de arcillas. Los picos de mayor intensidad corresponden a los 3 primeros compuestos que son los principales elementos de la estructura de la bentonita.

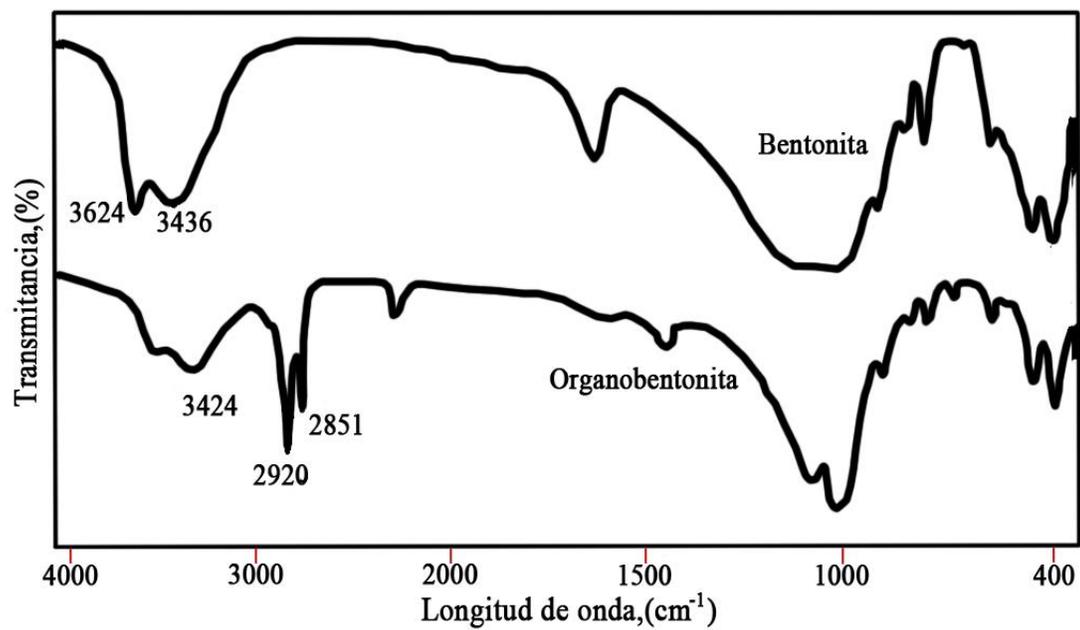


Figura 4.3 Espectros de infrarrojo de la bentonita natural y la bentonita modificada con HDTMA.

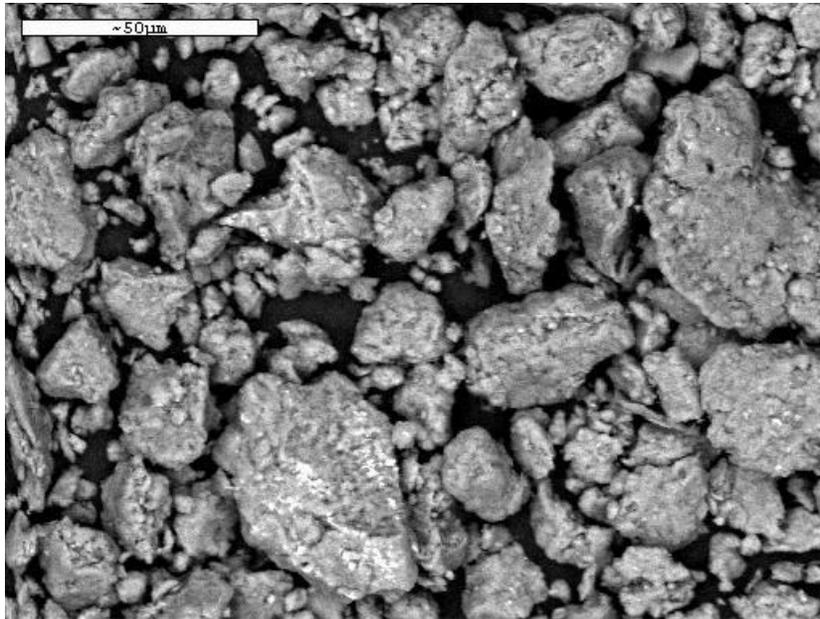


Figura 4.4 Microfotografía de la superficie de la bentonita natural.

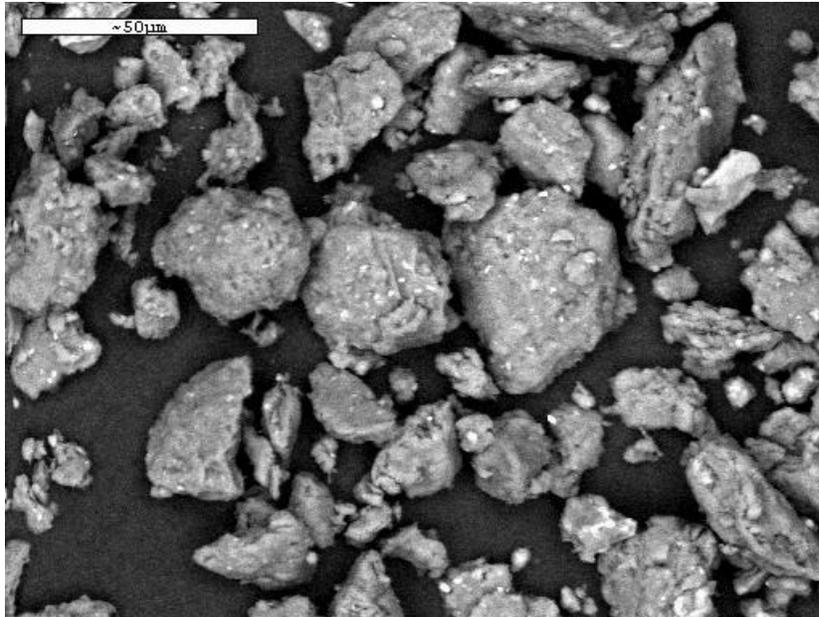


Figura 4.5 Microfotografía de la superficie de la bentonita modificada con HDTMA.

En la Figura 4.7 se muestra el microanálisis elemental de la bentonita modificada con HDTMA y fue clara la presencia de los mismos elementos que en el caso de la arcilla natural.

4.2.6 Propiedades de textura

Las propiedades de textura de la bentonita y organobentonita se muestran en la Tabla 4.2, donde se puede observar que el área superficial y el volumen de poro se redujeron de 19.13 a 2.64 m²/g y 0.070 a 0.013 cm³/g respectivamente, cuando la bentonita fue modificada con el surfactante, disminuciones que fueron reportadas de 50 a 2 m²/g para área superficial y 0.063 a 0.007 cm³/g para volumen de poro por Jacobo [22].

Este resultado revela que las propiedades de textura de la bentonita fueron afectadas significativamente por el surfactante adsorbido sobre la organobentonita; lo que sugiere que los poros de la bentonita fueron ocupados por las moléculas de surfactante intercaladas en el espacio interlamilar de la bentonita. El diámetro de los poros se incrementó de 147.34 a 183.19 Å, considerando que las moléculas del surfactante ocuparon los poros más pequeños en mayor proporción.

4.2.7 Análisis termogravimétrico

El agua de hidratación presente la bentonita y organobentonita, así como la presencia de surfactante adsorbido sobre la superficie de la bentonita, se determinó mediante un análisis termogravimétrico. Los análisis térmicos TGA y DTA fueron hechos utilizando un equipo SDT 2960 simultaneo DSC-TGA. El intervalo abarcó desde la temperatura ambiente hasta 600 °C y se utilizó alúmina como estándar, donde la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. Una vez calibrado el TGA se

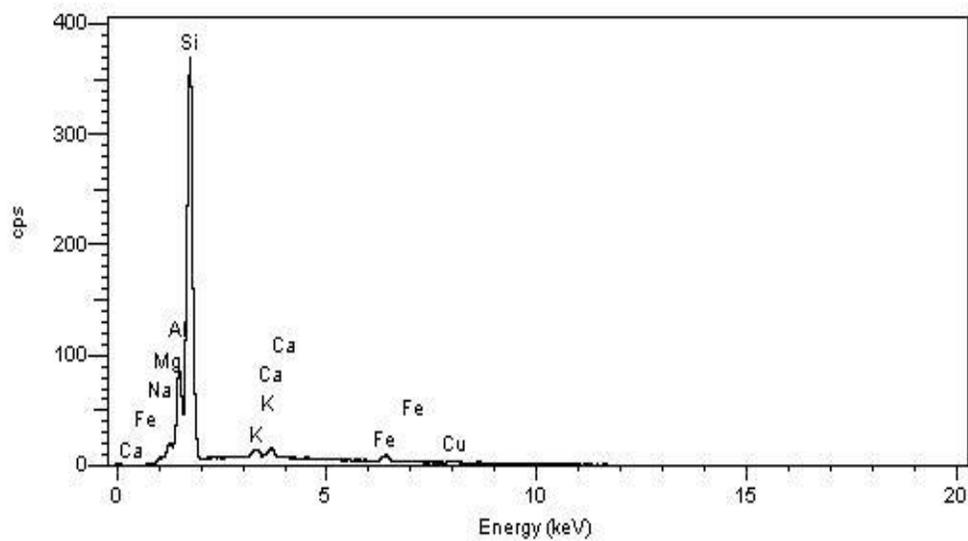


Figura 4.6 Microanálisis por EDAX de rayos X de la superficie de una partícula de bentonita natural.

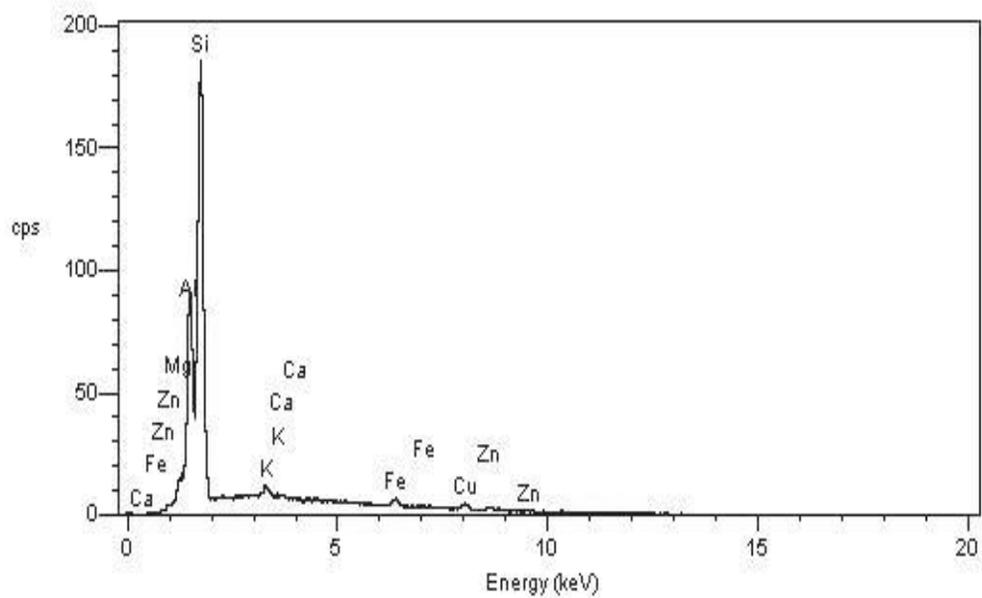


Figura 4.7 Microanálisis por EDAX de rayos X de la superficie de una partícula de bentonita modificada con HDTMA.

Tabla 4.2 Resultados del análisis BET de área superficial, volumen de poros y diámetro promedio de poros para la bentonita natural y la bentonita modificada con HDTMA.

Muestra	Área superficial BET (m²/gr)	Porosidad Total (cm³/gr)	Diámetro promedio de poros (Å)
Bentonita	19.13	0.070	147.34
Bentonita modificada con HDTMA	2.64	0.013	183.19

pesó una muestra de bentonita y organobentonita y se colocó en una cápsula de sílica, y ésta a su vez en la balanza que se encuentra dentro de la cámara del TGA.

En la Figura 4.8 se observan los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico de la bentonita natural, donde el pico de máxima velocidad de pérdida que se observa es a una temperatura cercana a 90 °C que es cuando la muestra pierde el agua de hidratación.

Mientras que en el TGA de la bentonita modificada con HDTMA (Figura 4.9) se mantiene la pérdida de agua presente en la estructura de la bentonita correspondiente a la caída cercana a los 100 °C y a demás es marcada una pérdida importante de peso alrededor de los 260 °C que corresponde a la descomposición del HDTMA adsorbido en la bentonita.

La cantidad de agua adsorbida disminuyó cuando la bentonita se modificó con el surfactante, lo que indica que la naturaleza hidrofílica de la bentonita cambió al ser modificada con el HDTMA y la naturaleza del nuevo adsorbente es hidrofóbica.

4.2.8 Potencial zeta

El potencial zeta es un reflejo del potencial de superficie, para poder ver el efecto que el pH tiene sobre la bentonita y la bentonita modificada con HDTMA, se hicieron pruebas a distintas valores de pH desde 4 hasta 10.

En la Figura 4.10 se pueden observar que las mediciones correspondientes a la bentonita natural indican que la carga superficial se mantuvo negativa a lo largo de todos los niveles de medición, en tanto que, para la bentonita modificada con HDTMA es siempre positiva en el intervalo de pH estudiado; Quiroz [23] registró que para clinoptilolita modificada con HDTMA de pH 3 a 10 la carga exhibida fue positiva también.

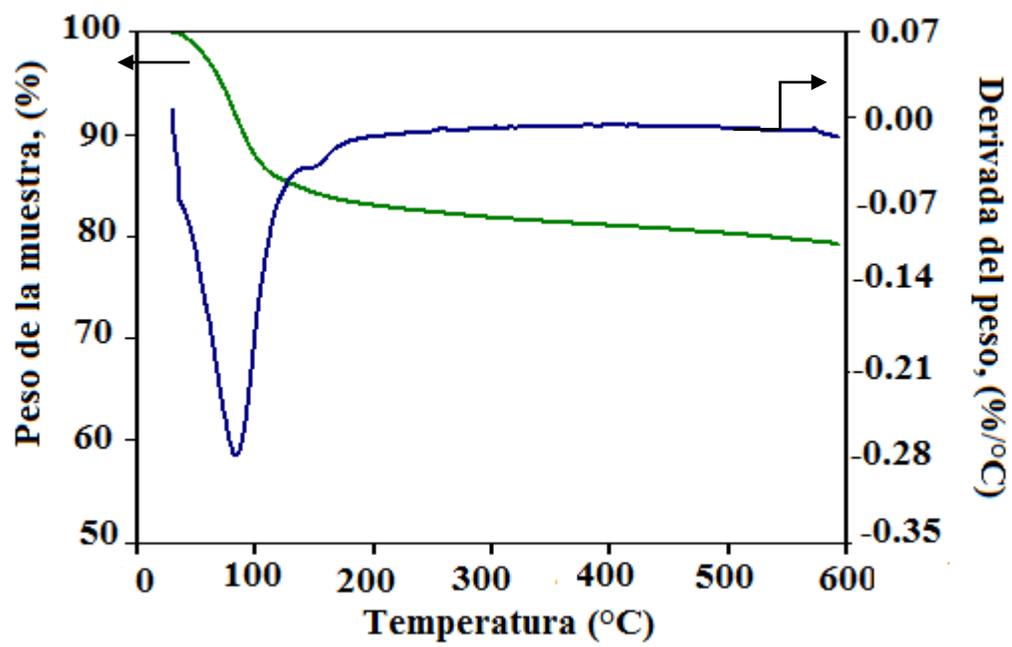


Figura 4.8 Termograma de la bentonita natural.

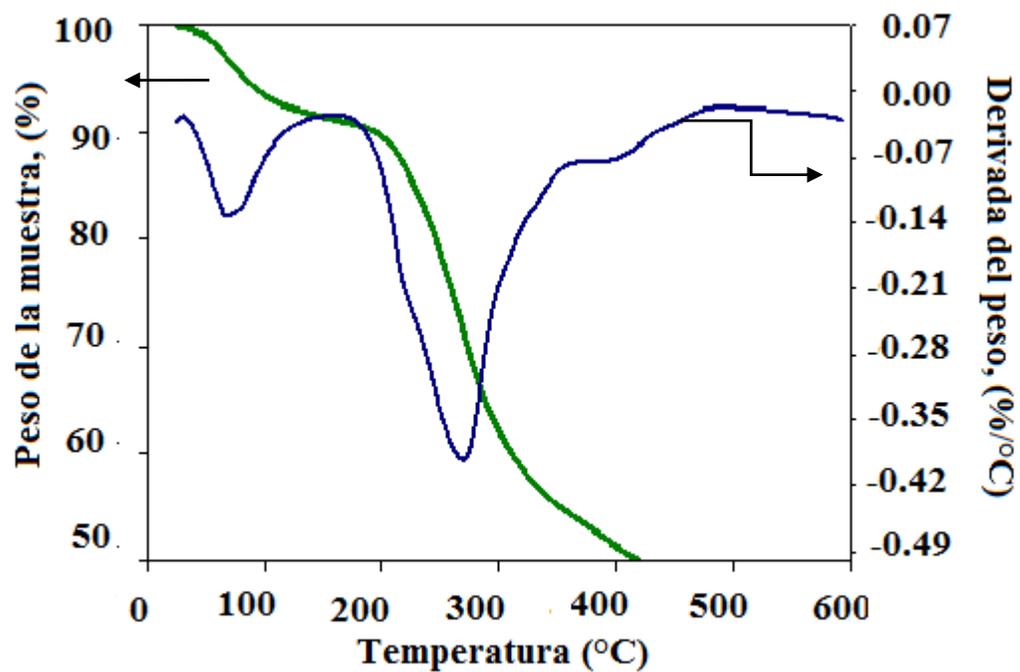


Figura 4.9 Termograma de la bentonita modificada con HDTMA.

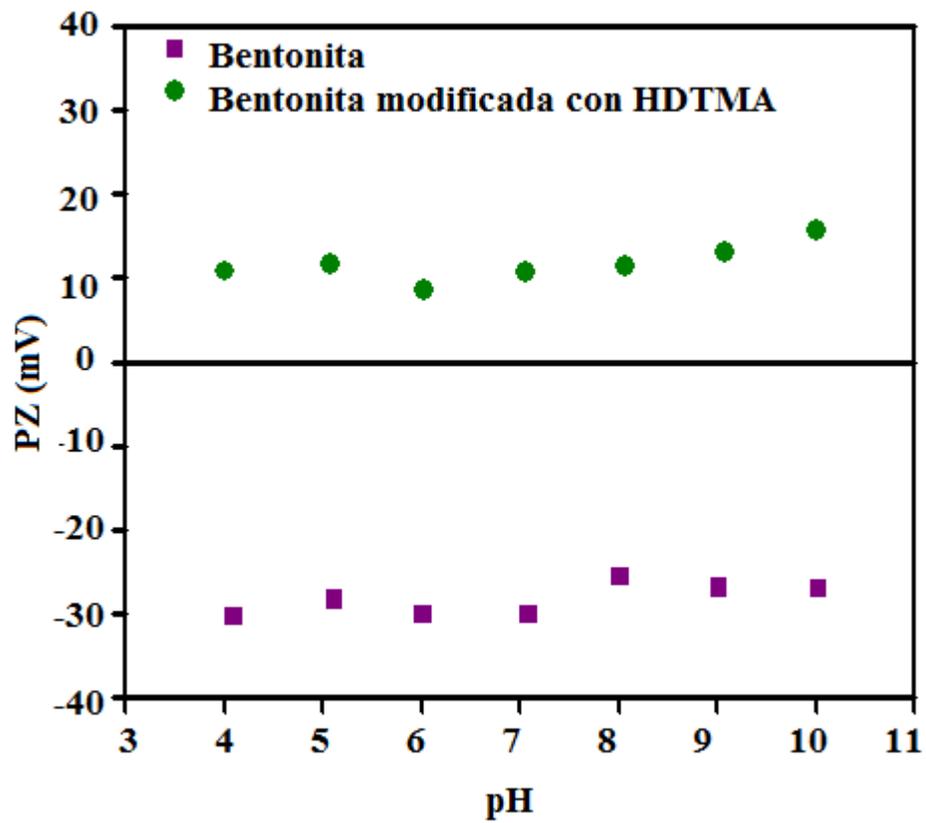


Figura 4.10 Efecto del pH en el potencial zeta de la bentonita y la bentonita modificada con HDTMA.

4.3 Adsorción de trihalometanos sobre organobentonita

A continuación se presentan los resultados experimentales de la adsorción de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA a 25, 30 y 35 °C, discutiendo el efecto de la temperatura sobre la adsorción y los calores isostéricos de adsorción.

4.3.1 Correlación de los datos experimentales de las isotermas de adsorción

Los datos experimentales de equilibrio fueron tratados por 3 modelos de adsorción a las tres temperaturas de experimentación 25, 30 y 35 °C; en la Tabla 4.3 son mostrados los valores de los factores de correlación para: Langmuir que van de 0.577 a 0.993, Freundlich de 0.729 a 0.976 y Temkin desde 0.948 hasta 0.993.

Tomando en cuenta estos resultados se seleccionó el modelo de Temkin para la representación de los datos experimentales correspondientes a la adsorción de los THMs sobre bentonita modificada con HDTMA. En las Figuras 4.11 a 4.15 se presentan las gráficas correspondientes para resultados obtenidos a las distintas temperaturas de trabajo.

4.3.2 Efecto de la temperatura sobre la adsorción

En todos los resultados obtenidos del equilibrio de adsorción, puede apreciarse un efecto de aumento en la capacidad de adsorción para cada compuesto sobre la bentonita modificada con HDTMA. Se pueden observar ligeras diferencias en la capacidad de adsorción para cada uno de los compuestos y THMs totales.

En la Tabla 4.4 se enlistan los valores de correlación para cada compuesto a los tres niveles de experimentación para adsorción para 25 °C los valores van de 0.948 a 0.993 tanto que a 30 °C 0.953 hasta 0.987 y finalmente a 35 °C 0.948 a 0.976.

Tabla 4.3 Factores de correlación (r^2) correspondientes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin para cloroformo (CF), diclorobromometano (DCBM), clorodibromometano (CDBM) y bromoformo (BF) a 25, 30 y 35 °C.

Temperatura	Modelo	CF	DCBM	CDBM	BF	Promedio
25°C	Langmuir	0.8500	0.8522	0.9499	0.9934	0.9113
	Freundlich	0.9219	0.8220	0.8360	0.9117	0.8729
	Temkin	0.9906	0.9844	0.9933	0.9482	0.9791
30°C	Langmuir	0.8962	0.8061	0.7968	0.9588	0.8645
	Freundlich	0.8995	0.9219	0.7941	0.8202	0.8589
	Temkin	0.9779	0.9530	0.9877	0.9833	0.9755
35°C	Langmuir	0.5777	0.9834	0.9183	0.9862	0.8664
	Freundlich	0.7296	0.9232	0.9608	0.9763	0.8975
	Temkin	0.9621	0.9766	0.9530	0.9481	0.9600

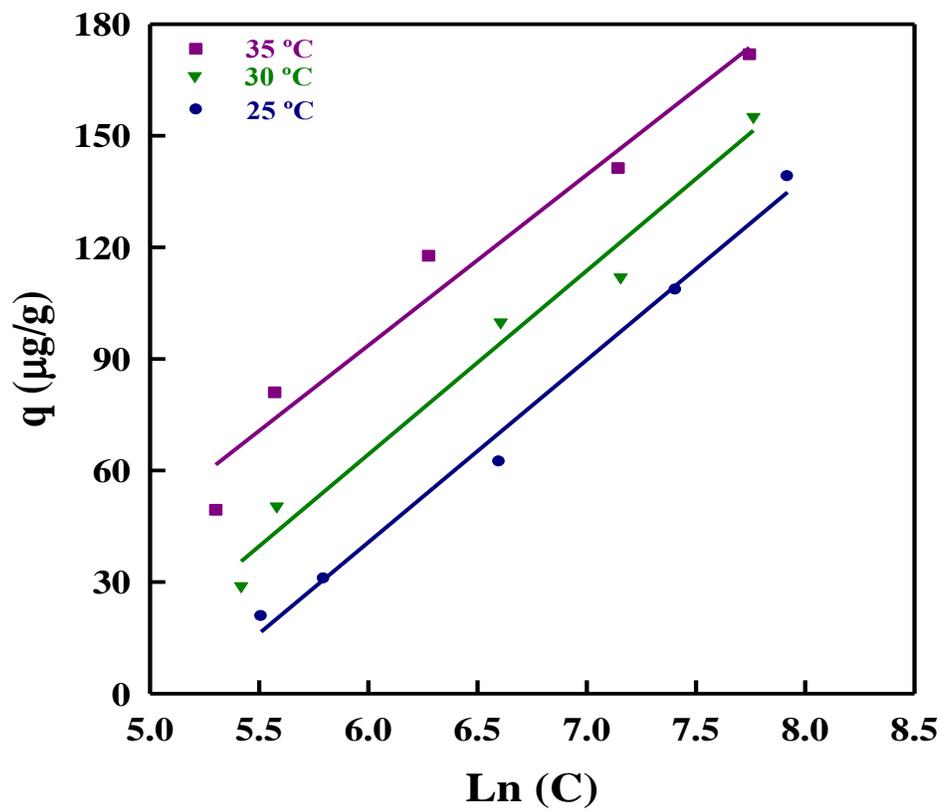


Figura 4.11 Isotherma de Temkin para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

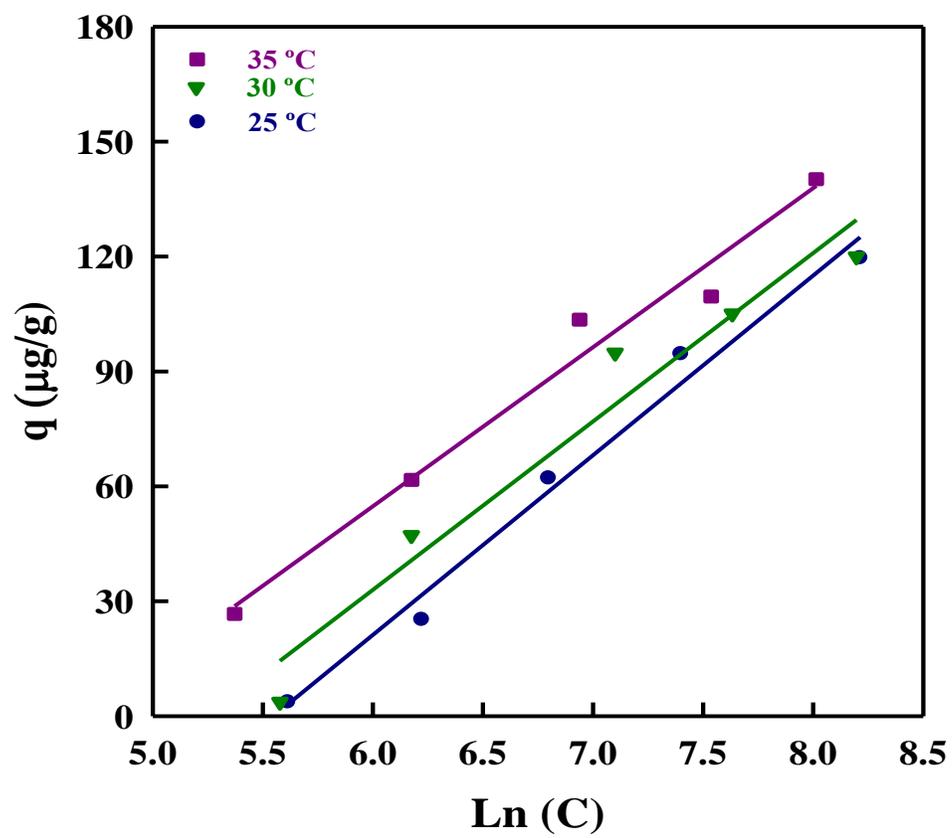


Figura 4.12 Isotherma de Temkin para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

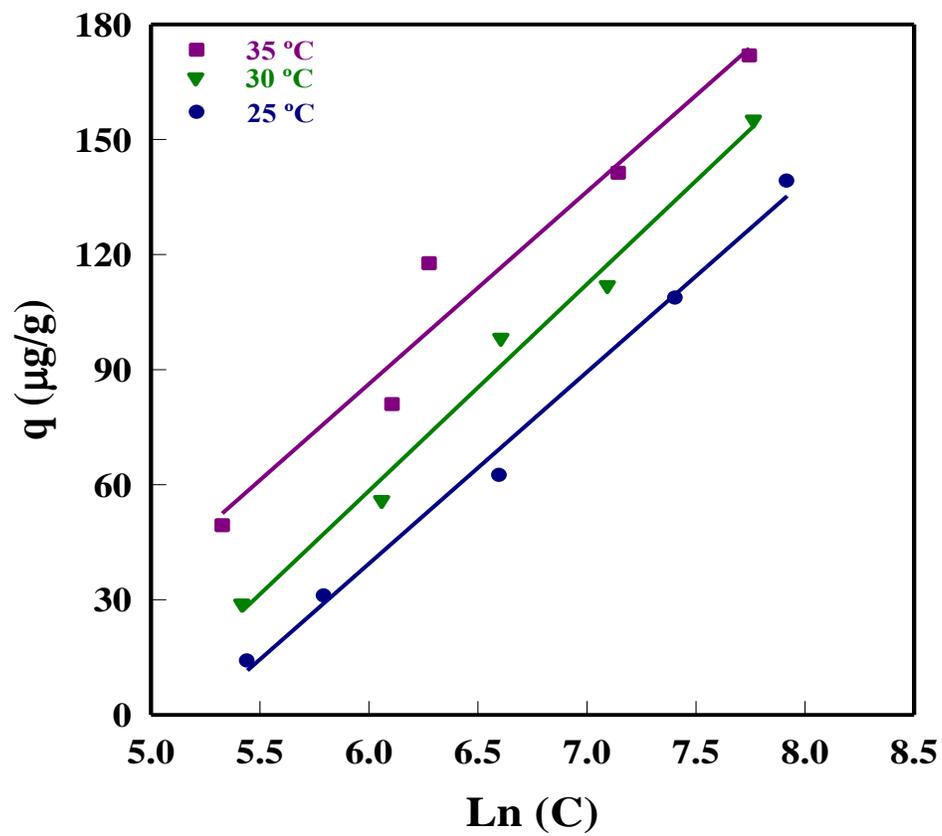


Figura 4.13 Isoterma de Temkin para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

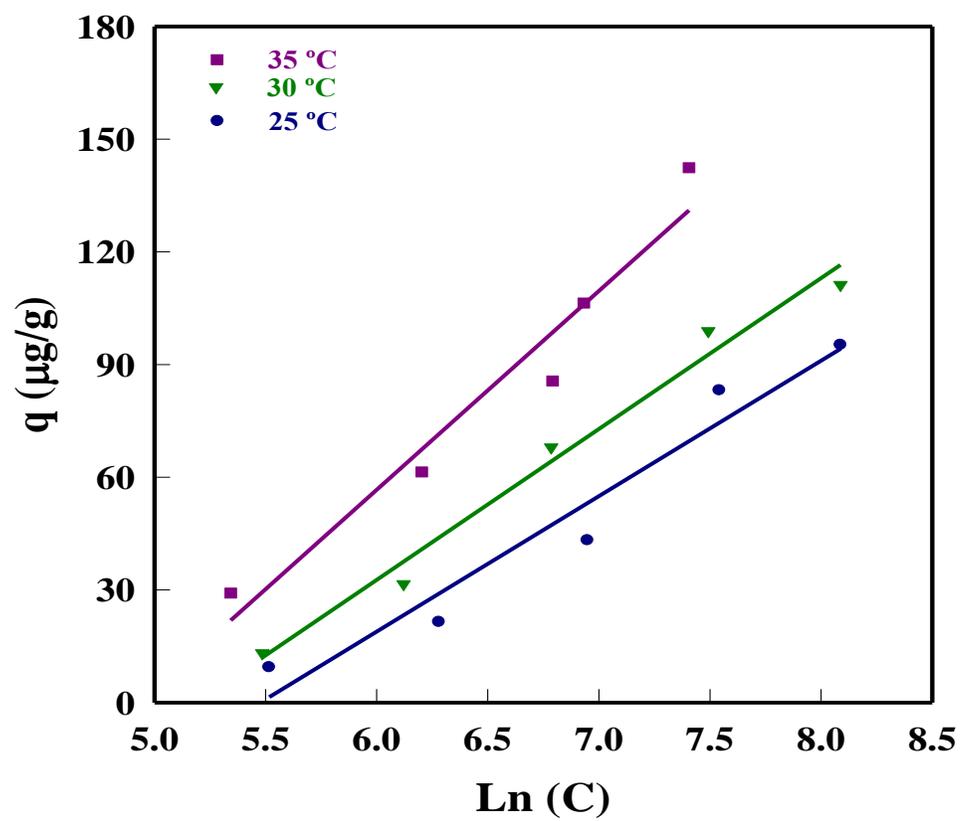


Figura 4.14 Isotherma Temkin para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

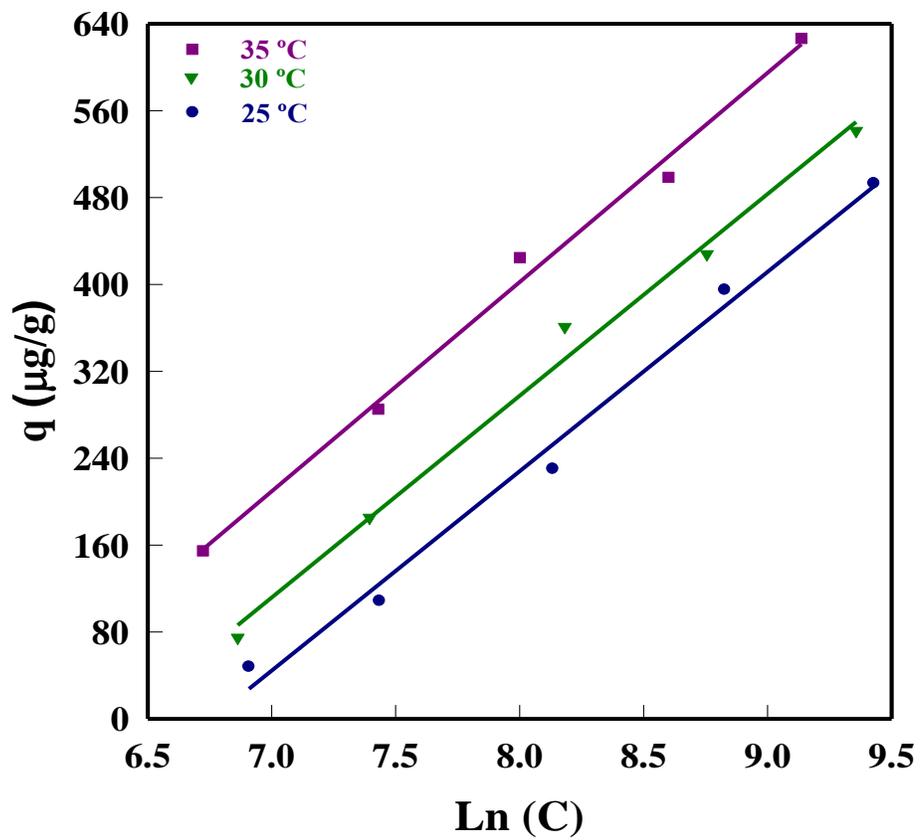


Figura 4.15 Isotherma de Temkin para la adsorción de trihalometanos totales sobre bentonita modificada con HDTMA.

Tabla 4.4 Factores de correlación (r^2) para el ajuste de los datos de adsorción de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA con el modelo de Temkin.

Compuesto	Temperatura		
	25°C	30°C	35°C
Cloroformo	0.990	0.977	0.962
Diclorobromometano	0.984	0.953	0.976
Clorodibromometano	0.993	0.987	0.953
Bromoformo	0.948	0.983	0.948
THMs Totales	0.990	0.991	0.993

En la Tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos para cada una de las constantes del modelo de adsorción de Temkin para los trihalometanos de manera individual y para los THMs totales a las diferentes temperaturas de experimentación y a pH natural de 6.8.

4.3.2.1 Determinación del calor isostérico de adsorción

De los resultados de adsorción para bajas concentraciones y para fines comparativos, fueron seleccionadas tres distintos grados de recubrimiento de 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$.

A continuación se presentan las gráficas de $\text{Ln}C$ contra $1/T$ de las isothermas a tres distintas temperaturas, con el objetivo de conocer la pendiente de la línea generada y obtener el calor isostérico de adsorción.

En las Figuras 4.16 a 4.19 se puede observar el comportamiento presentado por cada uno de los THMs al aumentar los distintos grados de recubrimiento a los que ha sido medido el calor isostérico de adsorción.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores calculados para cada compuesto a 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$ exhibiendo la tendencia a disminuir conforme se va aumentando el grado de recubrimiento.

Los valores obtenidos son muy cercanos al rango de calores de adsorción que se manejan para el tipo de adsorción química o quimisorción.

4.3.3 Efecto del pH en la adsorción de THMs

En las Figuras 4.20 a 4.23 se presentan las isothermas de adsorción obtenidas a tres niveles distintos de pH: 6.8 (natural), 8 y 5. El efecto que tuvo el cambio de pH sobre la adsorción fue desfavorable, ya que la adsorción fue mucho menor que teniendo al adsorbente en solución a condiciones normales de experimentación.

Tabla 4.5 Constantes calculadas de los datos de adsorción del modelo de Temkin de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA.

Compuesto	Temperatura	c₁	c₂x10⁻³
Cloroformo	25°C	49.057	5.682
	30°C	49.399	9.117
	35°C	45.919	19.031
Diclorobromometano	25°C	46.910	3.896
	30°C	43.974	5.246
	35°C	41.531	9.272
Clorodibromometano	25°C	49.962	5.455
	30°C	53.908	7.319
	35°C	50.184	13.820
Bromoformo	25°C	36.055	4.186
	30°C	40.172	5.586
	35°C	52.943	7.227
THMs Totales	25°C	183.642	1.160
	30°C	185.763	1.663
	35°C	192.815	2.700

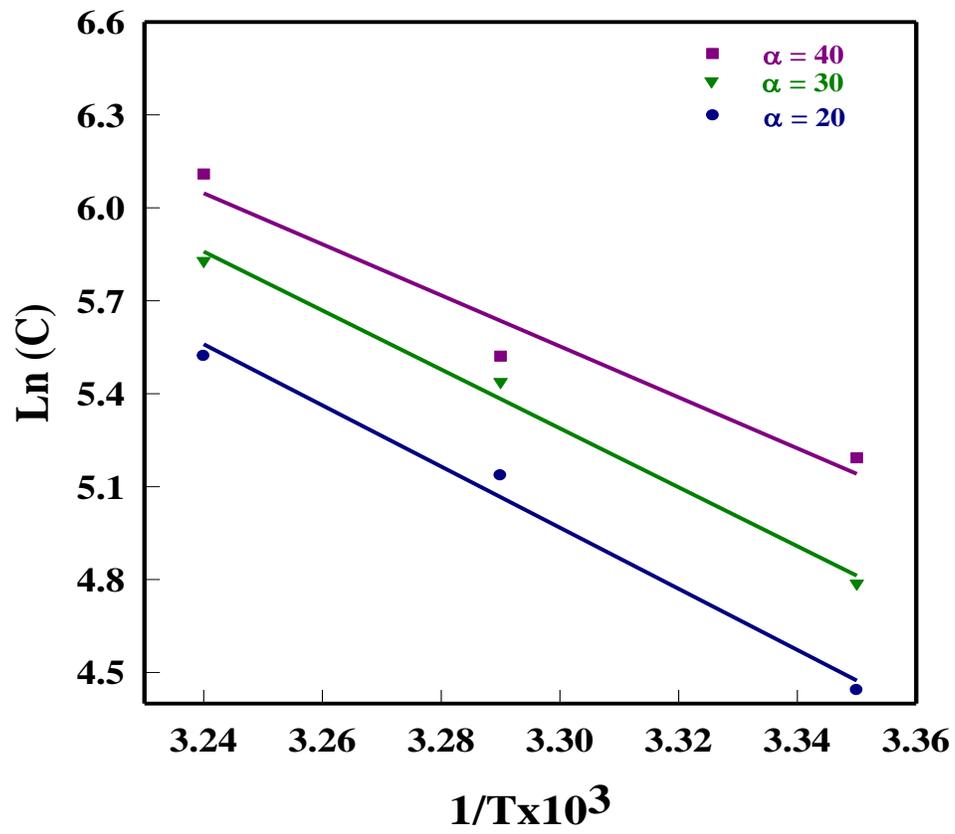


Figura 4.16 Gráfica Ln(C) vs 1/T para cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$.

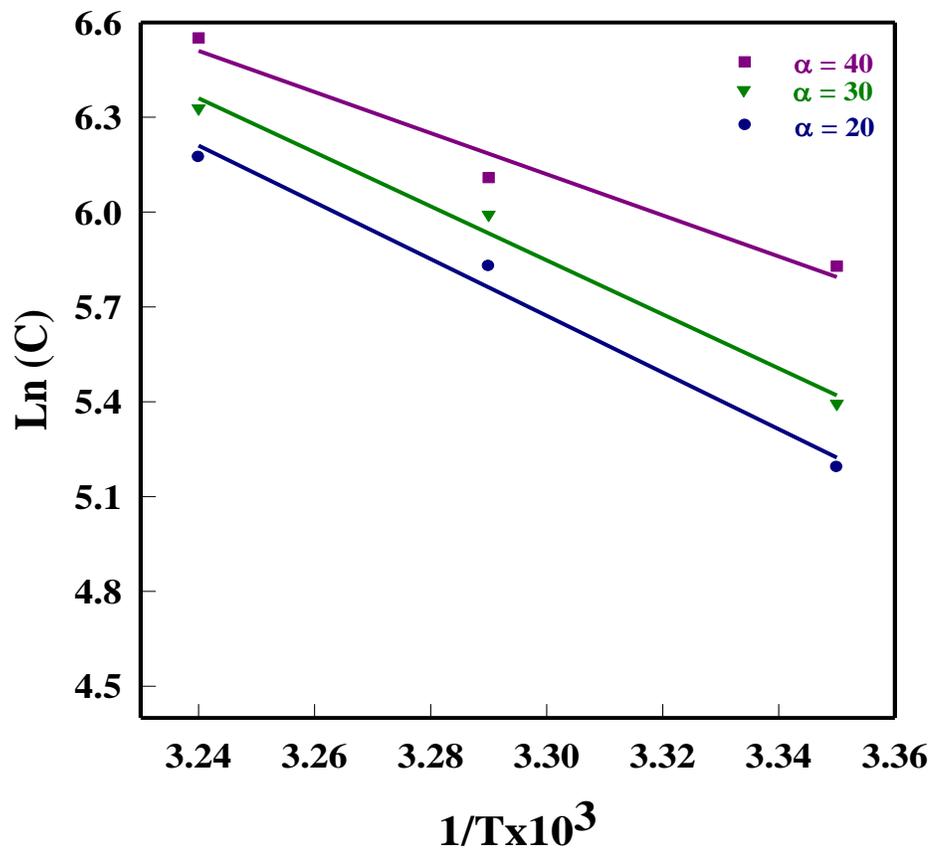


Figura 4.17 Gráfica Ln(C) vs $1/T$ para diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$.

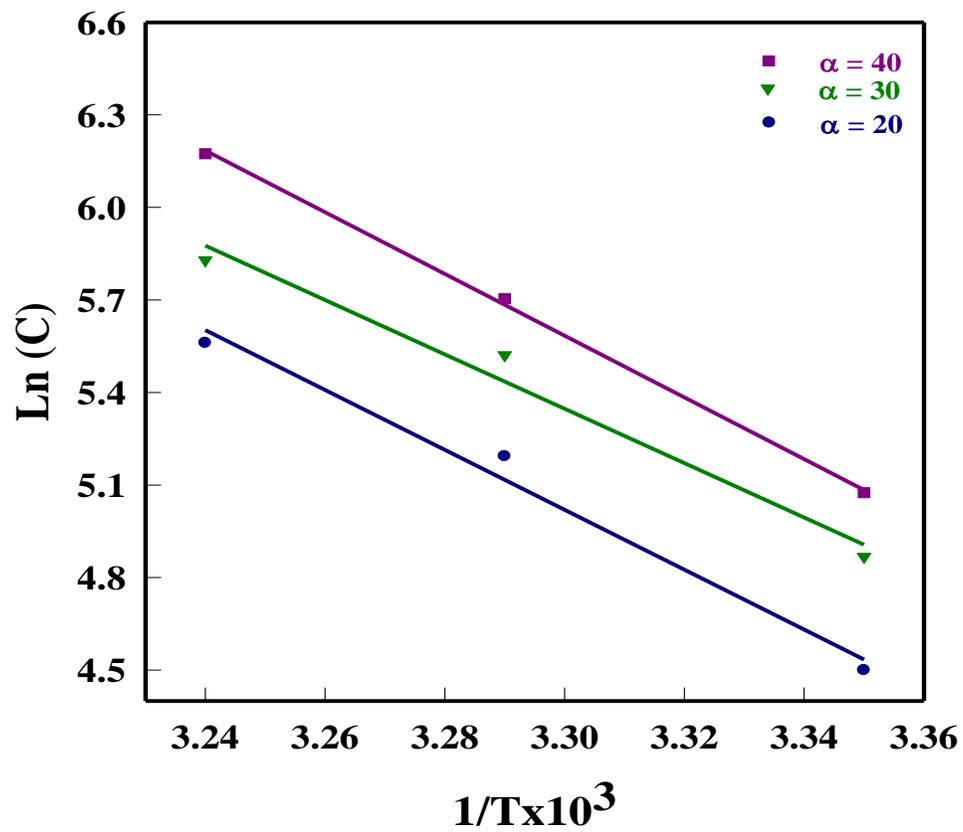


Figura 4.18 Gráfica Ln(C) vs $1/T$ para clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$.

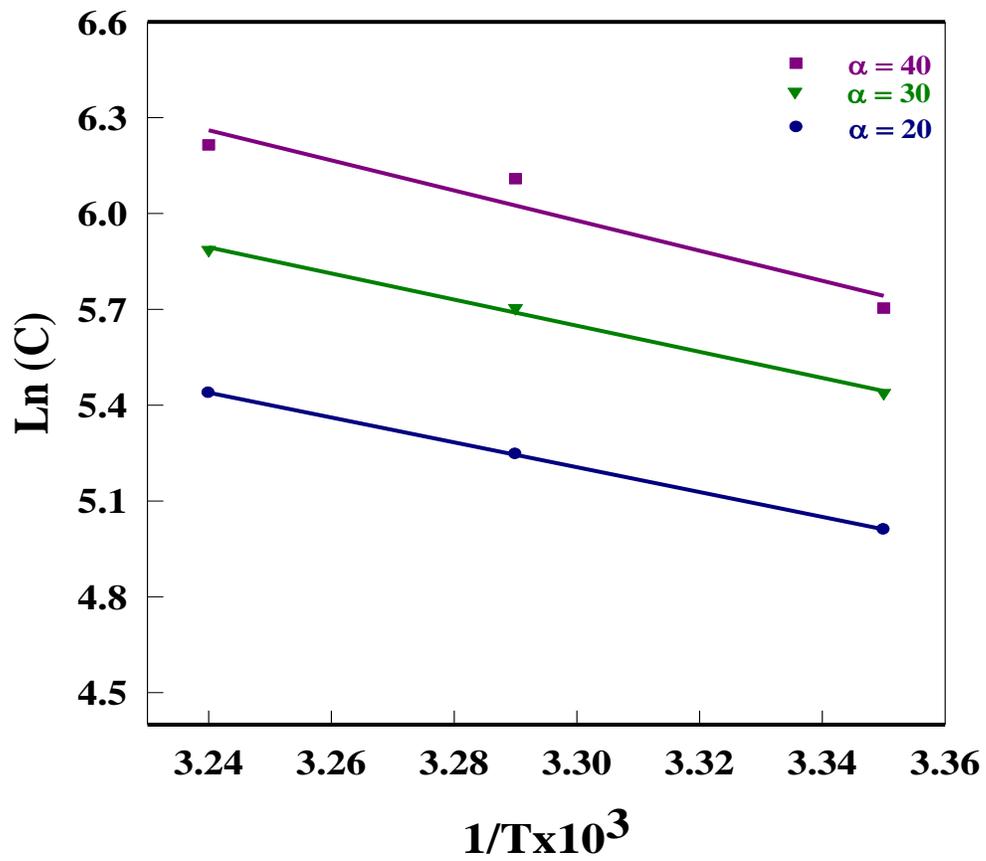


Figura 4.19 Gráfica Ln(C) vs 1/T para bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$.

Tabla 4.6 Calor de adsorción (kJ/mol) a distintos grados de recubrimiento de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA.

Compuesto	Recubrimiento ($\mu\text{g/g}$)		
	20	30	40
Cloroformo	82.559	79.681	69.897
Diclorobromometano	75.064	71.499	55.114
Clorodibromometano	81.199	73.606	84.013
Bromoformo	92.069	95.777	92.069

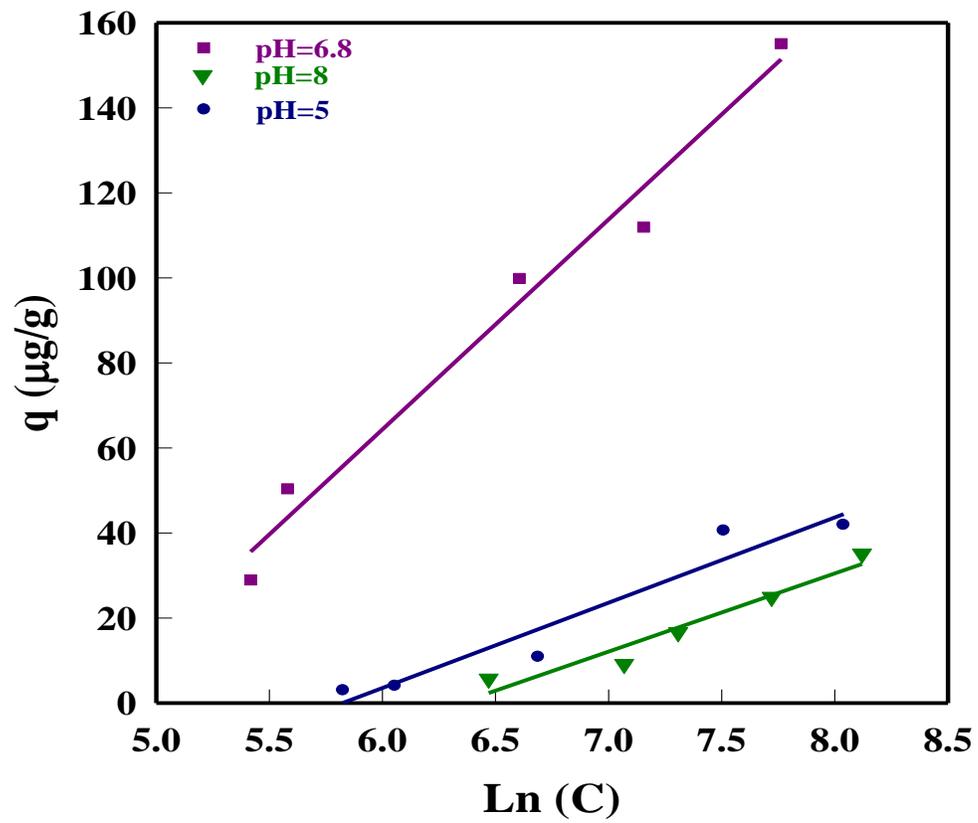


Figura 4.20 Efecto del pH sobre la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

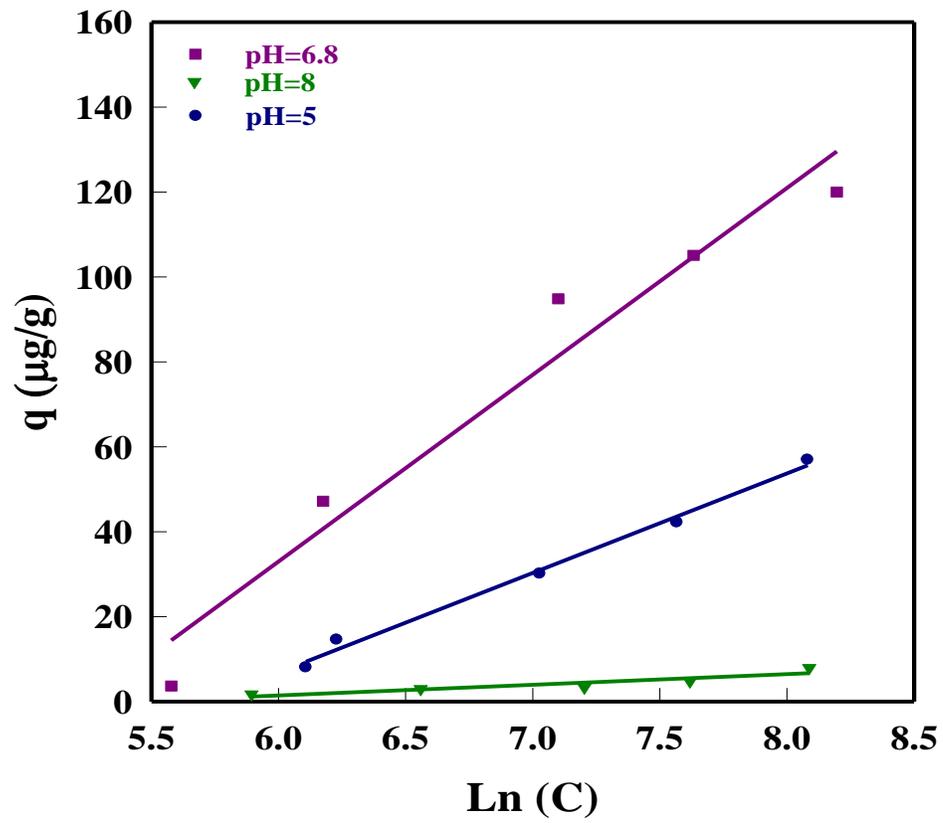


Figura 4.21 Efecto del pH sobre la adsorción de diclorobromometano adsorbido sobre bentonita modificada con HDTMA.

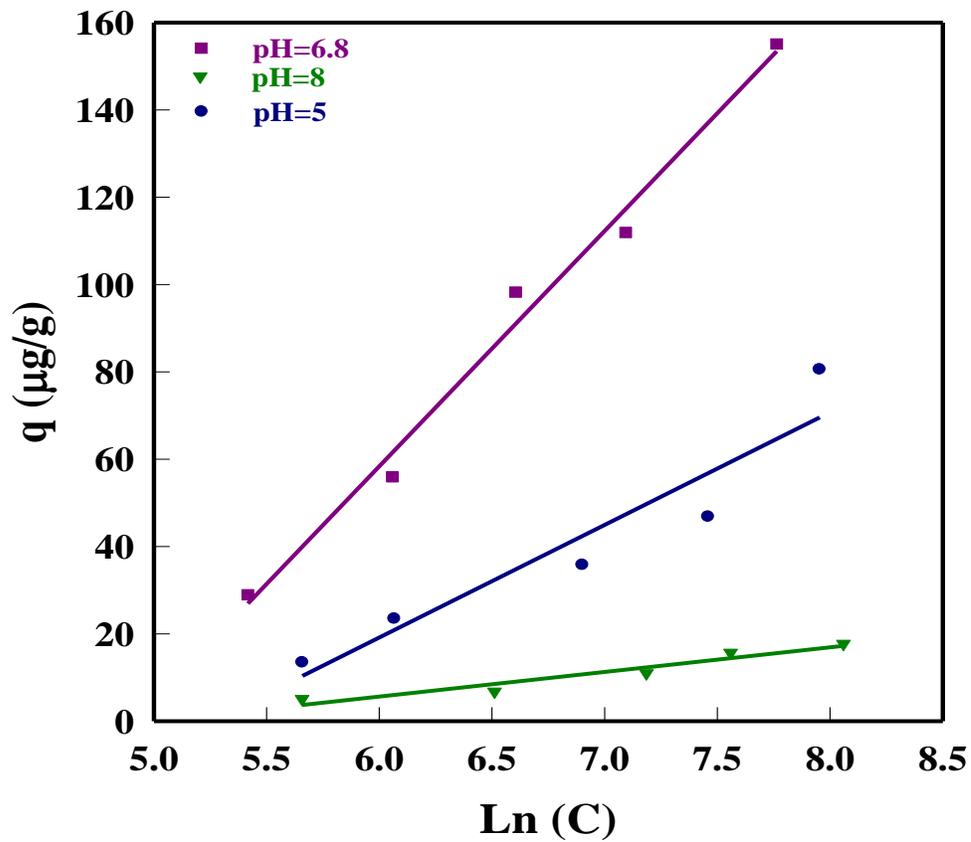


Figura 4.22 Efecto del pH sobre la adsorción de clorodibromometano adsorbido sobre bentonita modificada con HDTMA.

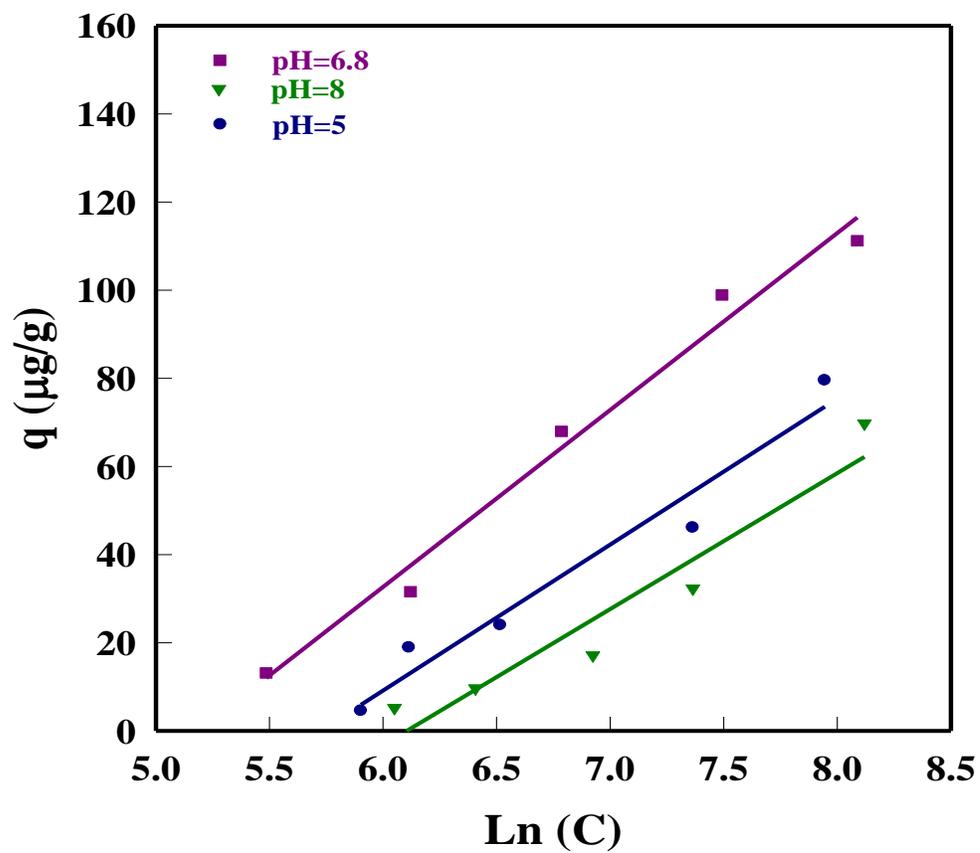


Figura 4.23 Efecto del pH sobre la adsorción de bromoformo adsorbido sobre bentonita modificada con HDTMA.

El fenómeno observado puede ser debido a que exista una competencia de los sitios activos del adsorbente, por los compuestos que conforman los buffers, ocurriendo una desprotonación de la superficie de la bentonita cargada con el HDTMA.

Se puede apreciar claramente que la variación en el pH de la solución refleja un efecto desfavorable sobre la adsorción ya que las capacidades adsorptivas fueron menores, inclusive por debajo de la experimentada en medio natural; siendo para pHs básicos todavía más reducida la adsorción que para pHs ácidos.

4.3.4 Determinación de la Cinética de Adsorción

Se ha demostrado que aproximadamente el número de publicaciones que se refieren a otros modelos como la cinética el modelo de pseudo-primer orden, intrapartícula (IPD) y la ecuación Elovich son cerca de un tercio de los que el modelo de PSO. De ellos, algunos mostraron que el modelo de PSO encajaba con sus datos experimentales y que inclusive el modelo PSO es más adecuado que el modelo de pseudo-primer orden, modelo IPD y la ecuación de Elovich para este propósito.

Para la evaluación de la cinética de adsorción se emplearon la ecuación de Elovich y el modelo de pseudo-segundo orden, este último, que ha sido aplicado en sistemas de adsorción en fase líquida.

A continuación, se observarán los gráficos que resumen el análisis cinético para los datos experimentales, el comportamiento observado para cada uno de los THMs durante el tiempo de muestreo que fue monitorear durante la primera hora cada 15 min, y finalizada la primera hora de experimentación se midió a las 2, 4, 8 y 12 h.

De las primeras 4 gráficas (Figuras 4.24 a 4.27) se muestran los valores de q vs $\ln t$ que corresponden a la representación gráfica de la ecuación de Elovich donde los valores de correlación obtenidos fueron: cloroformo 0.960, diclorobrometano 0.923, clorodibromometano 0.940 y Bromoformo 0.942.

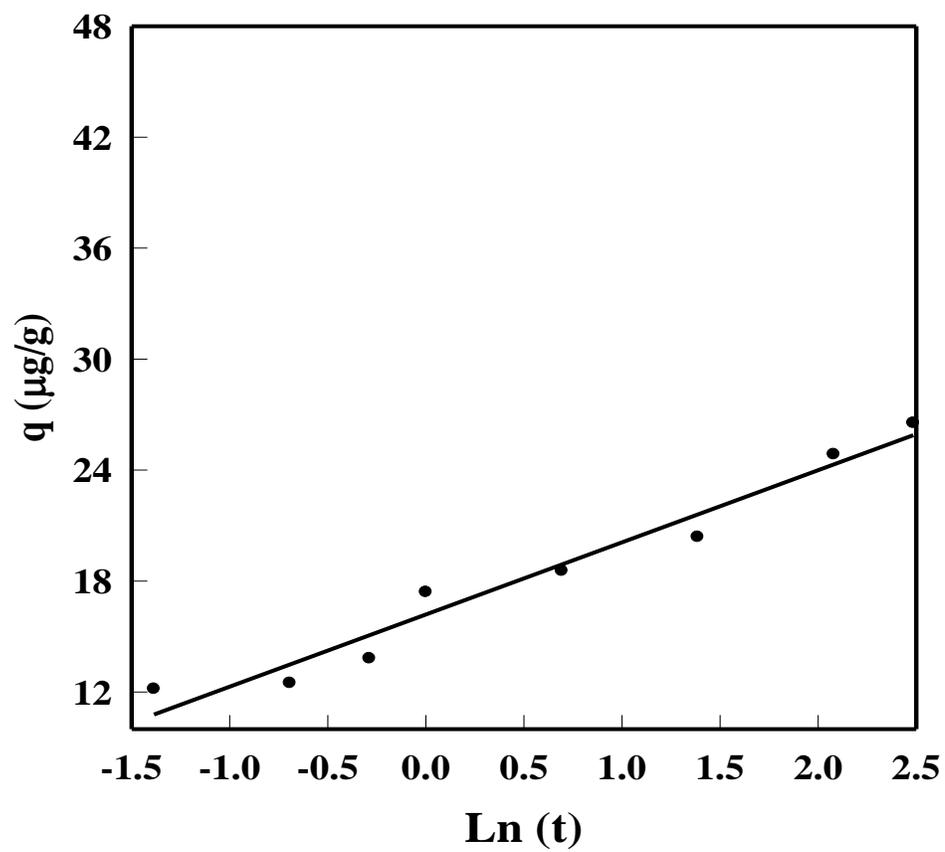


Figura 4.24 Gráfico de Elovich para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

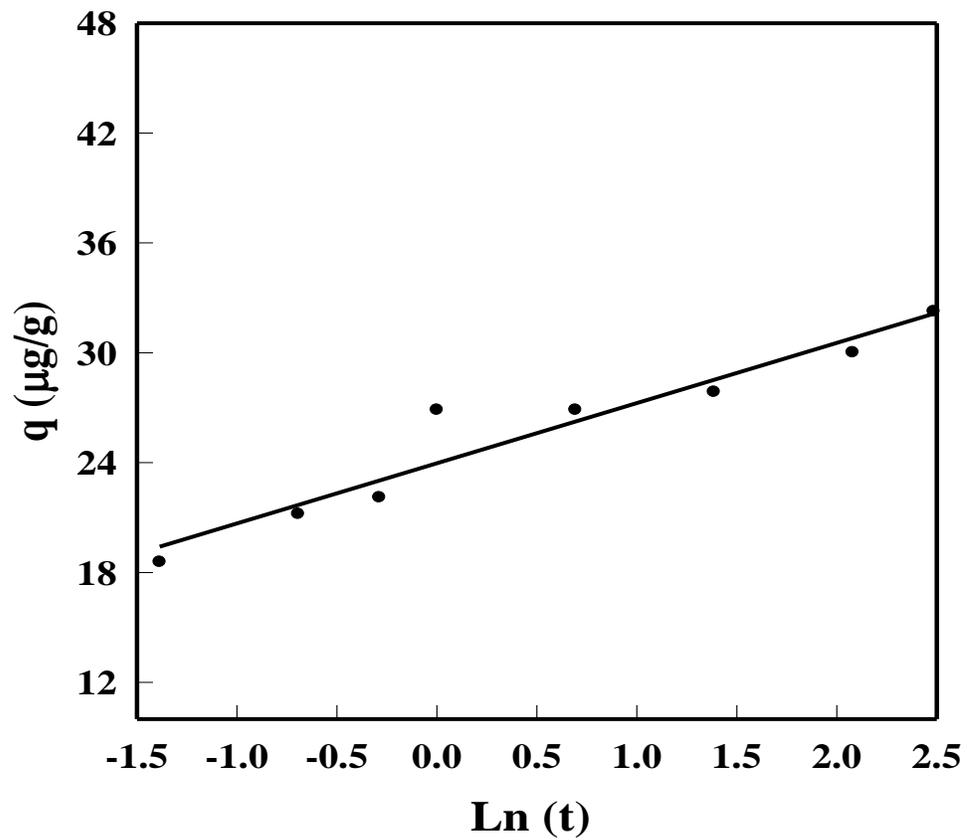


Figura 4.25 Gráfico de Elovich para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

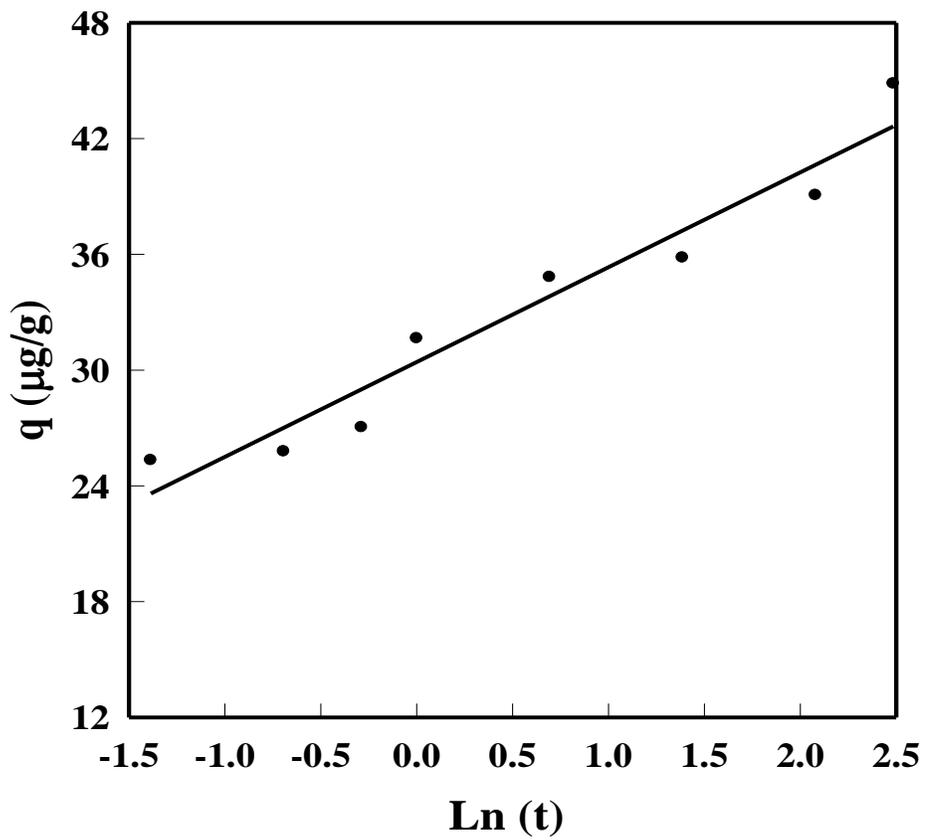
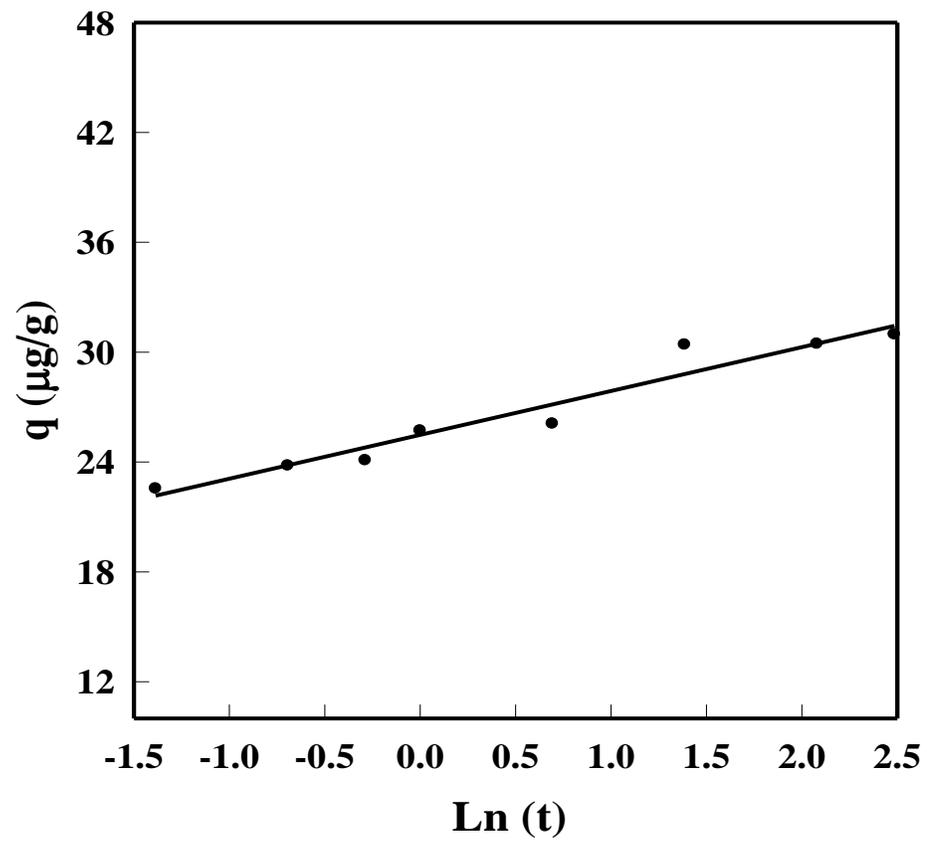


Figura 4.26 Gráfico de Elovich para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.



4.27 Gráfico de Elovich para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

Posteriormente, en la Tabla 4.7 el condensado de los parámetros obtenidos de dicha ecuación, donde los valores de α oscilan entre 0.203 y 0.417 y los de β entre 30.336 hasta 10,095.244.

Finalmente de las Figuras 4.28 a 4.31 se observan las representaciones gráficas del modelo cinético de PSO para cada compuesto y en la Tabla 4.5 se muestran en resumen los parámetros del modelo y las capacidades de adsorción en el equilibrio de 27.47 a 44.64 $\mu\text{g/g}$, mientras que Quiroz [23] obtuvo capacidades máximas del orden de 8 a 10 $\mu\text{g/g}$ para THMs adsorbidos sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

De la aplicación de los dos modelos utilizados para describir la cinética de adsorción, mediante el modelo de pseudo-segundo orden resultaron valores de correlación de 0.991 a 0.999, mientras que con la ecuación de Elovich se obtuvieron de 0.923 a 0.960; por lo que el mejor ajuste de los datos experimentales lo representa el modelo de PSO.

Tabla 4.7 Parámetros cinéticos de la ecuación de Elovich.

Compuesto	β	α	r^2
Cloroformo	0.256	30.336	0.960
Diclorobromometano	0.304	427.827	0.923
Clorodibromometano	0.203	287.373	0.940
Bromoformo	0.417	10,095.244	0.942

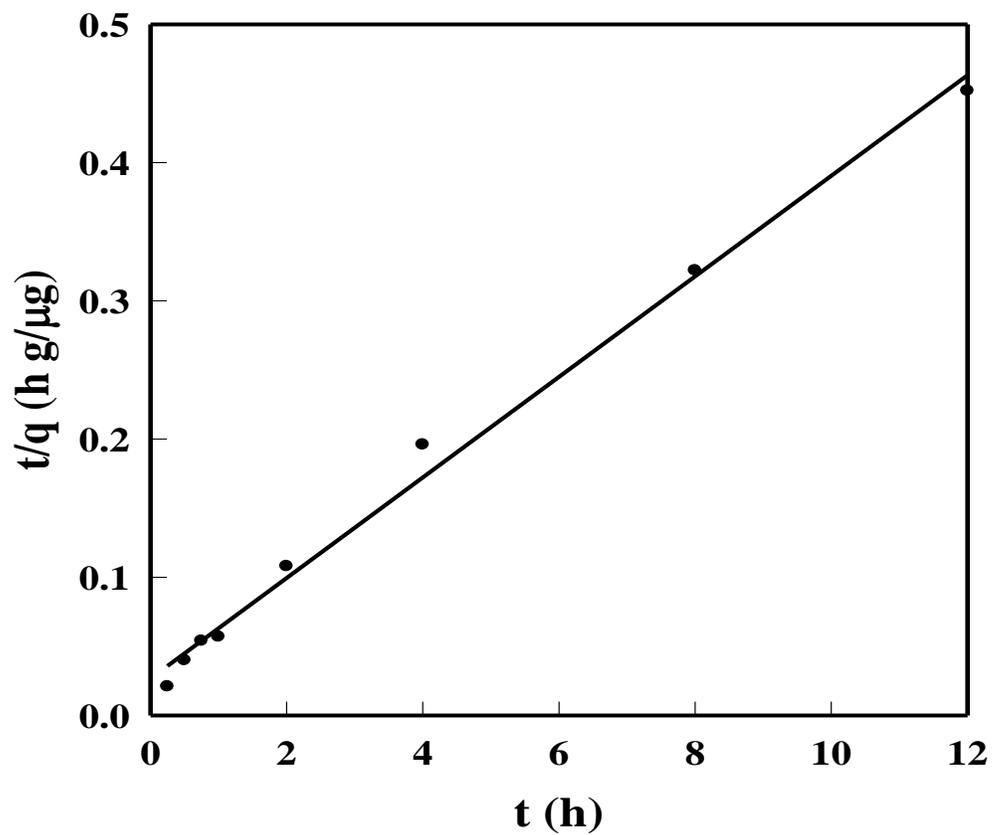


Figura 4.28 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

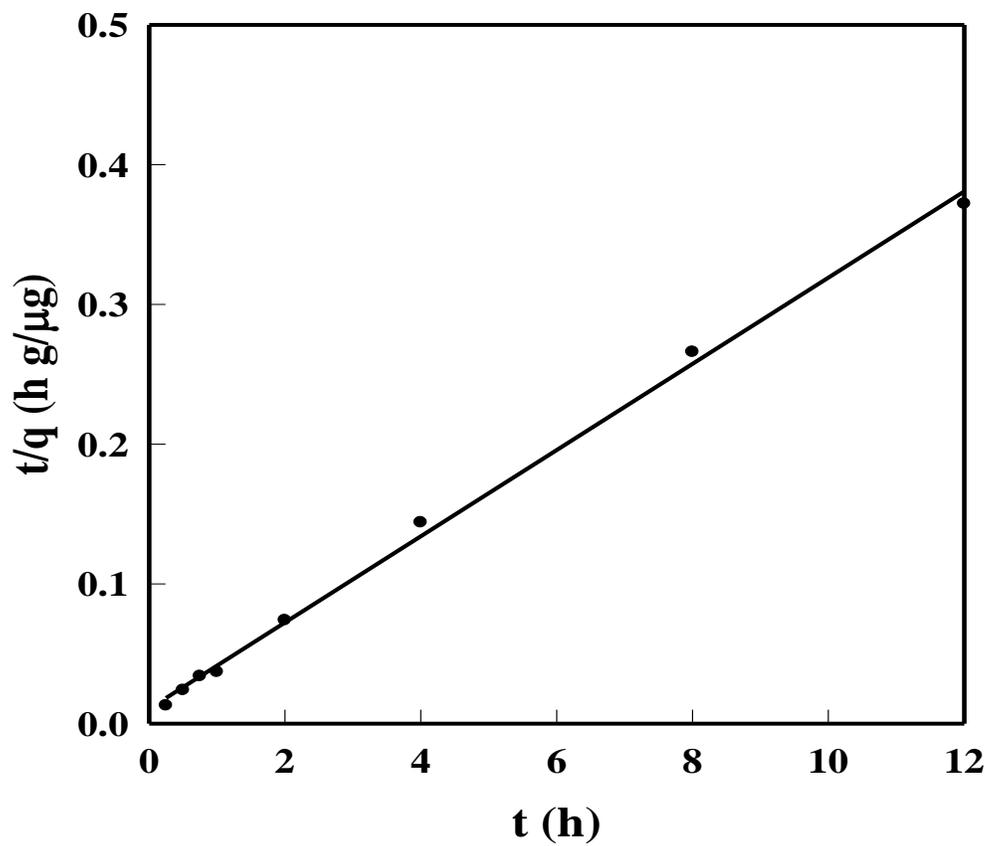


Figura 4.29 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

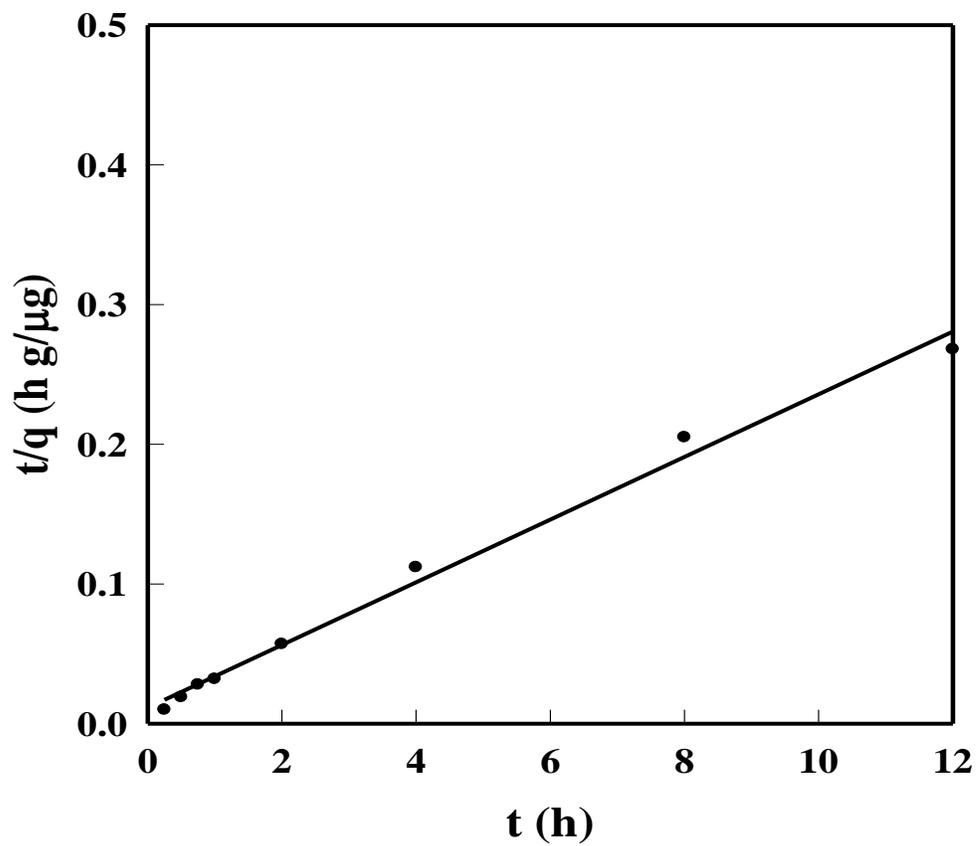


Figura 4.30 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

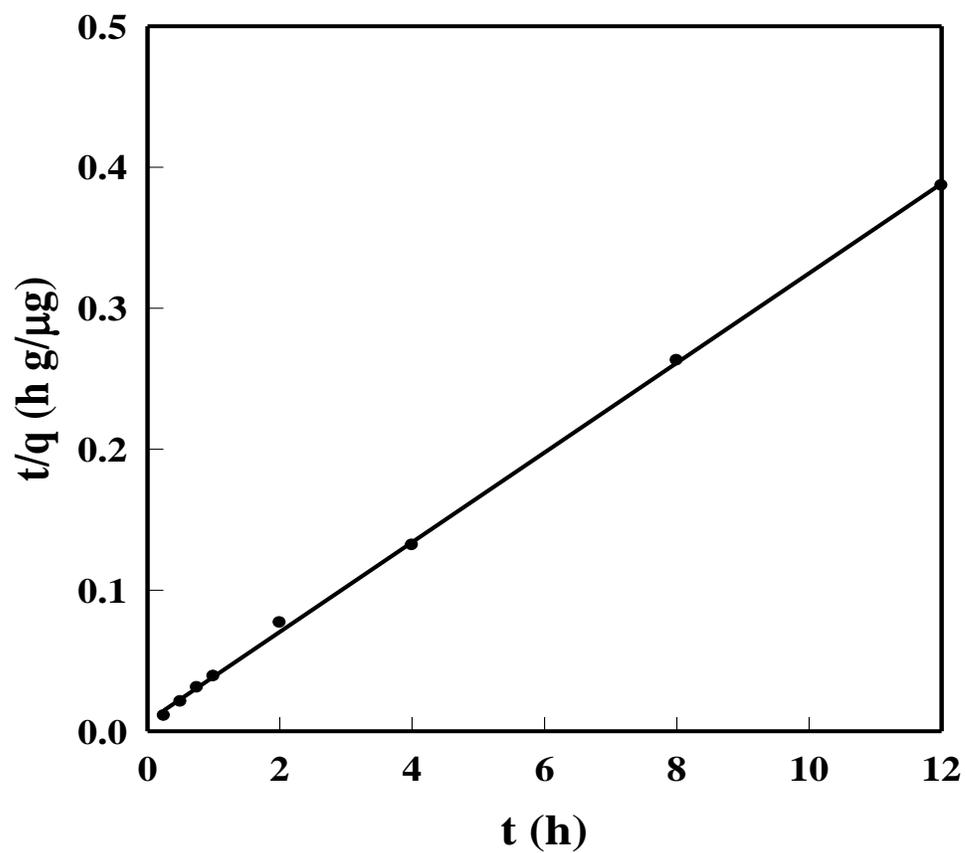


Figura 4.31 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

Tabla 4.8 Parámetros de modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA.

Compuesto	q_e (μg/g)	k₂ x10⁻⁴ (g/μg min)	r²
Cloroformo	27.472	8.302	0.993
Diclorobromometano	32.362	15.013	0.997
Clorodibromometano	44.642	7.272	0.991
Bromoformo	31.446	24.710	0.999

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Se modificó superficialmente una bentonita natural utilizando el surfactante HDTMA. Los datos del equilibrio de adsorción del surfactante HDTMA sobre la bentonita, fueron representados satisfactoriamente con el modelo de la isoterma de Langmuir.

El análisis de difracción de rayos X de la arcilla bentonítica muestra una estructura cristalina correspondiente a la de una montmorillonita.

Los resultados del análisis térmico y espectroscopía de infrarrojo confirmaron la presencia del surfactante en la superficie de la bentonita. Durante el tiempo de calentamiento, pudo observarse claramente una pérdida considerable en el peso de la muestra, esto debido a la descomposición del HDTMA que se lleva a cabo a los 650 °C.

El surfactante HDTMA adsorbido en la bentonita modificó las propiedades de textura, disminuyendo el área superficial de 19.13 a 2.64 m²/g, porosidad de 0.070 a 0.013 cm³/g y registrando un aumento en el diámetro promedio de poros de 147.34 a 183.19Å.

De las mediciones de potencial zeta se observó que para la bentonita natural la carga superficial del material fue negativa a lo largo del intervalo de pH 4 hasta 10. Por otro lado las mediciones de la bentonita modificada con HDTMA se logró el cambio de la carga positiva, confirmando la modificación superficial esperada.

Los resultados obtenidos de la adsorción de THMs sobre bentonita modificada con HDTMA fueron interpretados satisfactoriamente con el modelo de Temkin, donde las

capacidades de adsorción fueron variables según el compuesto analizado: cloroformo, diclorobromometano, clorodibromometano y bromoformo; los cuales presentan una tendencia al aumento en la adsorción conforme se incrementa la temperatura del sistema.

Los experimentos de adsorción se realizaron utilizando 0.5 g de bentonita modificada con HDTMA a concentración de 40 mmol/L, a 35 °C y pH natural de ≈ 6.8 fue posible remover aproximadamente 600 $\mu\text{g/g}$ de THMsT en solución.

De los análisis de calor isostérico de adsorción realizados a 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$; se pudo observar que para cada uno de los THMs la tendencia es a disminuir conforme se va incrementando el grado de recubrimiento, los datos obtenidos van en el orden de 55 hasta los 95 kJ/mol, lo que nos indica que la adsorción de los THMs sobre la bentonita modificada con HDTMA es química.

Al estudiar el efecto del pH sobre la adsorción de los THMs, se observó que el mejor desempeño se presenta al pH natural de ≈ 6.8 . Pruebas realizadas a pH 5 y pH 8 resultaron menores cantidades de THMs adsorbidos.

Para la evaluación de la cinética de adsorción, los datos fueron tratados con los modelos de Elovich y de pseudo segundo orden (PSO), siendo este último el que presentó un mejor ajuste para cada uno de los THMs, obteniéndose valores de correlación r^2 que van de 0.991 hasta 0.999.

5.2 Recomendaciones

Preparar adsorbentes con menor cantidad de HDTMA ya que al parecer una parte del surfactante es liberado al momento de hacer la extracción de los THMs de la muestra en solución.

Realizar un estudio más a fondo del efecto del pH en el desempeño del adsorbente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Krasner S. W., McGuire M. J., Jacangelo J. G., Potania N. L., Reagan K. M. and Aieta E. M. (1989). "The Occurrence of Disinfection by-products in U.S. Drinking Water". *Journal of the American Water Works Association*, 81 (8), 41-53.
2. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
3. US Environmental Protection Agency. "National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection by-products notice of data availability". Washington, DC: US Environmental Protection Agency 2000.
4. Stocker K. J., Statham J., Howard W. R. and Proudlock R. J. (1997). "Assessment of the potential in vivo genotoxicity of three trihalomethanes: chlorodibromomethane, bromodichloromethane and bromoform". *Mutagenesis*, 12 (3), 169-173.
5. Villanueva C. M., Kogevinas M. y Grimalt J. O. (2001). "Cloración del agua potable en España y cáncer de vejiga". *Gaceta Sanitaria*, 15 (1), 48-53.
6. Williams M. A. and Weiss N. S. (1998). "Drinking water and adverse reproductive outcomes". *Epidemiology*, 9 (2), 113-114.
7. Rook J. J. (1974). "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water". *Water Treatment and Examination*, 23, 234-243.
8. US Environmental Protection Agency. "Manual for Treatment Techniques for Meeting the Interim Primary Drinking Water Regulations". EPA-600/8-77-005, Cincinnati, OH, 1981.
9. Kim K. S., Oh B. S., Kang J. W., Chung D. M., Cho W. H. and Choi Y. K. (2005). "Effect of ozone and GAC process for the treatment of micropollutants and DBPs control in drinking water: Pilot scale evaluation". *Ozone-science & Engineering*, 27 (1), 69-79.

10. US Environmental Protection Agency. "Manual for Treatment Techniques for Meeting the Interim Primary Drinking Water Regulations". EPA-600/8-77-005, Update 2001.
11. Shigekazu N., Tomoko F. and Masami M. (1997). "Pisa (pressure and thermal swing adsorption) method to remove trihalomethanes from drinking water". *Water Science and Technology*, 35 (7), 243-250.
12. Giaya A., Thompson R. and Denkwicz R. (2000). "Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves". *Microporous and Mesoporous Materials*, 40, 205-218.
13. Dyer A. (1988). "An introduction to zeolite molecular sieves". John Wiley & Sons Ltd, New York, USA.
14. Smith, J.A., Jaffé, P.R. y Chiou, C.T. "Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water". *Environmental Science Technology*. 1990. 24: 1167-1172.
15. Sullivan, E.J., Carey, J.W. y Bowman, R.S. "Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite". *Journal Colloid Interfaces Science*. 1998. 206:369-380.
16. Smith, J.A. y Galan, A. "Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water". *Environmental Science Technology*. 1995. 29:685-692.
17. Tahani, A., Karroua, M., Van Damme, H., Levitz, P. y Bergara, F. "Adsorption of a cationic surfactant on Na-montmorillonite: inspection of adsorption layer by X-ray and fluorescence spectroscopies". *Journal Colloid Interfaces Science*. 1999. 216: 242-249.
18. Feng-Chin, W., Ru-Ling, T., Shang-Chieh, H. & Ruey-Shin, J. (2009). "Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini review". *Chemical Engineering Journal*. 151 (1-9).
19. Richard J.J. and Junk G.A. (1994). "Liquid Extraction for Rapid Determination of Halomethanes in Water". *Journal - American Water Works Association*, 82 (4), 62-69.

20. Clesceri L., Greenberg A. and Eaton A. (1998). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". *American Public Health Association*. 20th edition.
21. Li J. W., Yu Z., Gao M. and Cai X. (1997). "Trihalomethanes Adsorption on Activated Carbon Fiber and Granular Activated Carbon". *Water, Air and Soil Pollution*, 97 (3-4), 367-378.
22. Jacobo Azuara, Araceli. Tesis de doctorado "Adsorción de compuestos tóxicos en solución acuosa sobre organobentonita y zeolita modificada con surfactante". Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2007.
23. Quiroz Castillo, Jesús Manuel. Tesis de maestría "Adsorción de trihalometanos en solución acuosa sobre zeolita natural modificada". Universidad de Sonora. 2008.