



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**ADSORCIÓN DE TRIHALOMETANOS EN SOLUCION
ACUOSA SOBRE ZEOLITA NATURAL MODIFICADA**

Tesis

**Que para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA**

Presenta:

Jesús Manuel Quiroz Castillo

Hermosillo, Sonora

Febrero de 2008

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:

Jesús Manuel Quiroz Castillo

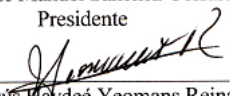
Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

15/02/08
Fecha



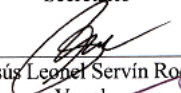
Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales
Presidente

18/02/08
Fecha



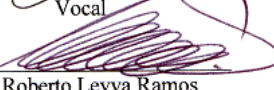
M.C. Jesús Haydeé Yeomans Reina
Secretario

18/06/08
Fecha



M.C. Jesús Leonel Servín Rodríguez
Vocal

Fecha



Dr. Roberto Leyva Ramos
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Febrero 18, de 2008.

Por la presente se hace constar que el estudiante **JESUS MANUEL QUIROZ CATILLO**, 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. MANUEL PEREZ TELLO
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de la adsorción de trihalometanos (THMs) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). El análisis químico de la clinoptilolita utilizada en este estudio indicó un 57.8% de SiO_2 y 13.0% de Al_2O_3 . Las determinaciones de potencial zeta indicaron una modificación importante de la carga superficial de la clinoptilolita cuando el HDTMA se adsorbe sobre ésta y el análisis termogravimétrico confirma la adsorción efectiva del surfactante. Las determinaciones de área superficial indican una disminución importante de ésta (de 21.7 a 8.9 m^2/g) en la zeolita modificada. También se detecta una disminución de la porosidad (de 0.075 a 0.035 cm^3/g) y un ligero aumento en el diámetro aparente de poro (de 137.9 a 157.0 Å) de la zeolita modificada. Los resultados de la adsorción de los (THMs) muestran una buena correlación con respecto a la isoterma de Langmuir (r^2 de 0.960 a 0.994) y se observó una selectividad de adsorción en la secuencia $\text{CHBr}_3 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHCl}_3$. Finalmente, se determinó una entalpía de adsorción de aproximadamente 50 kJ/mol.

ABSTRACT

This work presents the results related to the study of the adsorption of trihalomethanes (THMs) in aqueous solution onto natural clinoptilolite modified using hexadecyltrimethylammonium (HDTMA). The results of the chemical composition studies indicate a 57.8% SiO₂ and a 13.0% Al₂O₃. The Zeta Potential determinations indicated an important variation of the surface charge of the clinoptilolite due to HDTMA adsorption; thermogravimetric analysis confirmed the effective adsorption as well. The BET analysis indicates an important surface area reduction of the modified clinoptilolite compared to natural clinoptilolite (from 21.7 to 8.9 m²/g), a reduction of the volume of pores is also detected (from 0.075 to 0.035 cm³/g) and a slight increase in pore diameter (from 137.9 to 157.0 Å). The THMs adsorption studies indicate a good correlation to the Langmuir Isotherm (r² in the 0.960 - 0.994 range) with the following adsorption selectivity sequence: CHBr₃>CHBr₂Cl>CHBrCl₂>CHCl₃. Finally, an adsorption enthalpy of approximately 50 kJ/mol was determined.

A mi Familia, por su apoyo incondicional.

«Si he visto más lejos ha sido porque he subido a hombros de gigantes»

Sir Isaac Newton

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABLAS	xiii
AGRADECIMIENTOS	xiv
1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
2. REVISION BIBLIOGRAFICA	4
2.1 Sub-Productos de la Desinfección y Trihalometanos	4
2.2 Métodos para Reducir la Concentración de THMs en Agua	4
2.3 Zeolitas Naturales	6
2.4 Adsorción	7
2.5 Modificación Superficial de Zeolitas Naturales	7
2.5.1 Concentración Micelar Crítica	10
2.5.2 Mecanismo de Adsorción de HDTMA	10
2.6 Métodos Experimentales Utilizados en la Investigación	13
2.6.1 Determinación de la Concentración de HDTMA en Solución Acuosa	13
2.6.2 Difracción de Rayos X	13
2.6.3 Análisis de Composición Química	14
2.6.4 Determinación de Propiedades de Textura	14
2.6.5 Potencial Zeta	14

2.6.6	Análisis Termogravimétrico	15
2.6.7	Medición de la Concentración de THMs por Cromatografía de Gases	15
2.7	Calor Isostérico de Adsorción	16
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	18
3.1	Materiales	18
3.2	Reactivos	18
3.3	Esquema General del Procedimiento Utilizado	18
3.4	Preparación de Agua Grado Reactivo sin Trihalometanos	20
3.5	Pretratamiento de la Clinoptilolita: Molienda	20
3.6	Modificación de la Clinoptilolita con HDTMA	20
3.7	Determinación de la Concentración de HDTMA en Solución Acuosa	22
3.7.1	Determinación de la Curva de Calibración de HDTMA	22
3.8	Caracterización de la Clinoptilolita y Clinoptilolita modificada	23
3.8.1	Difracción de rayos X	23
3.8.2	Análisis de Composición Química	24
3.8.3	Propiedades de Textura	24
3.8.4	Capacidad de Intercambio Catiónico Total y Externa	25
3.8.5	Potencial Zeta	27
3.5.6	Análisis Termogravimétrico	27
3.9	Determinación de Datos Experimentales del Equilibrio de Adsorción	29
3.10	Determinación de THMs por Cromatografía de Gases	29
3.10.1	Extracción de THMs del Agua	31
3.10.1.1	Técnica de Extracción para Curva de Calibración	31
3.10.1.2	Técnica de Extracción para Agua Tratada	31
3.10.2	Análisis Cromatográfico	32

3.11 Manejo de Datos	33
4. RESULTADOS Y DISCUSION	34
4.1 Isoterma de Adsorción de HDTMA	34
4.2 Caracterización	36
4.2.1 Difracción de Rayos X	36
4.2.2 Composición Química	36
4.2.3 Propiedades de Textura	39
4.2.4 Capacidad de Intercambio Catiónico Externo (CICE) y Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT)	39
4.2.5 Potencial Zeta	41
4.2.6 Análisis Termogravimétrico	43
4.3 Adsorción de Trihalometanos sobre Clinoptilolita Modificada con HDTMA	47
4.3.1 Correlación de los Datos Experimentales de las Isotermas de Adsorción	47
4.3.2 Efecto de la Temperatura Sobre la Adsorción	49
4.3.2.1 Determinación del Calor Isostérico de Adsorción	55
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
5.1 Conclusiones	62
5.2 Recomendaciones	63
ANEXOS	
A Resultados de la Influencia del pH Sobre la Carga Superficial de la Clinoptilolita y Clinoptilolita Modificada	64
B Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del Equilibrio de Adsorción de Cloroformo Sobre Zeolita Modificada con HDTMA a 18, 28 y 37°C	65

C	Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del Equilibrio de Adsorción de Diclorobromometano Sobre Zeolita Modificada con HDTMA a 18, 28 y 37°C	66
D	Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del Equilibrio de Adsorción de Clorodibromometano Sobre Zeolita Modificada con HDTMA a 18, 28 y 37°C	67
E	Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del Equilibrio de Adsorción de Bromoformo Sobre Zeolita Modificada con HDTMA a 18, 28 y 37°C	68
	BIBLIOGRAFIA	69

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Diagrama esquemático de la configuración de HDTMA en la superficie de la zeolita	12
3.1 Diagrama de las principales actividades desarrolladas durante la investigación	19
3.2 Adsorbedor experimental para modificar la clinoptilolita	21
3.3 Representación esquemática del arreglo experimental utilizado para la medición de potencial zeta.	28
3.4 Adsorbedor experimental para la adsorción de THMs	30
4.1 Isoterma de adsorción de HDTMA en solución acuosa sobre clinoptilolita natural	35
4.2 Difractograma de clinoptilolita natural	37
4.3 Efecto del pH en el potencial Zeta de la clinoptilolita natural y modificada	42
4.4 Termograma de la clinoptilolita natural	44
4.5 Termograma de la clinoptilolita modificada con HDTMA en monocapa	45
4.6 Comparación de termogramas de clinoptilolita modificada presentando una configuración superficial de monocapa y bicapa	46
4.7 Isotermas de adsorción de cloroformo sobre clinoptilolita Modificada con HDTMA	50
4.8 Isotermas de adsorción de diclorobromometano sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.	51
4.9 Isotermas de adsorción de clorodibromometano sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.	52
4.10 Isotermas de adsorción de bromoformo sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.	53

4.11	Comparación de isothermas de adsorción de THMs sobre clinoptilolita natural y modificada.	54
4.12	Gráfica de $\ln C$ vs $1/T$ para la adsorción de cloroformo sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.	57
4.13	Gráfica de $\ln C$ vs $1/T$ para la adsorción de diclorobromometano sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.	58
4.14	Gráfica de $\ln C$ vs $1/T$ para la adsorción de clorodibromometano sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.	59
4.15	Gráfica de $\ln C$ vs $1/T$ para la adsorción de bromoformo sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.	60

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
4.1	Composición química de la clinoptilolita	38
4.2	Resultados de análisis BET de área superficial, volumen de poros y diámetro promedio de poros para la clinoptilolita natural y modificada	40
4.3	Resultados del cálculo de fracciones de pérdida de peso de análisis termogravimétrico	48
4.4	Efecto del aumento en la temperatura sobre la solubilidad en agua del cloroformo	56
4.5	Calor isostérico de adsorción para THMs sobre clinoptilolita natural modificada con HDTMA	61

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por guiarme y dejarme sentir su presencia en los detalles cotidianos que muchas veces dejamos de dar importancia. A mi madre, por ser siempre un modelo de esfuerzo y entrega, además de brindarme un gran apoyo para la realización del presente trabajo y para realizarme como ser humano. A mis hermanos Luis y Mario, por estar siempre ahí, demostrando su apoyo día a día. A mi padre, por apoyarme siempre y estar pendiente cuando se requiere. A mi nana, por su apoyo y consejo durante mi vida. A mi prometida Diana, por ser mi compañera y mayor apoyo y felicidad en todo momento y circunstancia.

A la Universidad de Sonora, a través del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, por brindarme la oportunidad de desarrollarme y lograr dos grandes metas durante los últimos 7 años de mi vida. Agradezco al M.C. Jaime Varela Salazar por su gran ayuda durante las fases iniciales del proyecto. Agradezco mucho al Director de esta tesis Dr. Víctor Manuel Sánchez Corrales por su atención, asesoría y apoyo en el desarrollo de esta investigación. A la M.C. Haydee de Jesús Yeomans Reina por su asesoría y disponibilidad para compartir de su experiencia. Al Ing. Jesús Leonel Servín por su asesoría y por proporcionarnos muestras de zeolitas, al M.C. Guillermo Munive por el apoyo brindado y por proporcionarnos muestras de zeolitas. Al Dr. Francisco Brown Bojórquez por la realización de importantes técnicas de caracterización. A la M.C. Juanita Alvarado por su apoyo e introducción al mundo de las zeolitas. A mis compañeros de la maestría por su ayuda continua durante esta experiencia. A CONACYT, por el apoyo económico proporcionado durante mis estudios a través de la beca No. 215593.

Agradezco especialmente al asesor externo de este trabajo Dr. Roberto Leyva Ramos, a sus estudiantes de posgrado Donaji, Araceli, Erika, Paola, Lili, y a su equipo de investigación Jovita, Selene, Alma por su invaluable asesoría, apoyo y disponibilidad

durante y después de mi estancia en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, sin los cuales hubiera sido imposible la conclusión de este trabajo.

Y a todo aquel del que he recibido cariño y apoyo y que por falta de espacio se me dificulta mencionar, muchas gracias.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Los subproductos de la desinfección de agua se forman cuando los desinfectantes usados en las plantas de tratamiento de agua potable reaccionan con bromo y/o materia orgánica natural presente en el agua.

La desinfección consiste en la eliminación de los microorganismos patógenos contenidos en el agua que no han sido eliminados en las fases iniciales del tratamiento del agua. En la mayoría de las plantas de tratamiento de agua potable se utiliza cloro como desinfectante.

Los trihalometanos (THMs) se producen cuando el cloro reacciona con ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y otros tipos de materia orgánica natural. 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] examinó las concentraciones de subproductos de la desinfección en 35 plantas de tratamiento de agua potable y encontró que los THMs eran los subproductos de la desinfección presentes en mayor cantidad. Los cuatro THMs más comunes son el triclorometano (cloroformo), dibromoclorometano, diclorobromometano y tribromometano (bromoformo).

En México, la Secretaría de Salud ha establecido un límite máximo permisible de trihalometanos totales de 200 $\mu\text{g/L}$ para agua potable [2], mientras que en Estados Unidos la Environmental Protection Agency (US-EPA 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].

Los trihalometanos totales se miden sumando las concentraciones de estos cuatro componentes. Son agentes cancerígenos del grupo B (se ha demostrado que producen cáncer en animales de laboratorio). El cloroformo es el más común en los sistemas de distribución que usan agua superficial, mientras que en sistemas que tratan agua subterránea el bromoformo es el más abundante. El dibromoclorometano es el que produce un mayor riesgo a padecer cáncer, seguido por el bromoformo, cloroformo y diclorobromometano [4]. Se han realizado estudios toxicológicos 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.) encontró un promedio de aborto de 15.7% para mujeres que bebían 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.

En la mayoría de las plantas de tratamiento se utiliza cloro como desinfectante, en muchos 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.

Existe gran variedad de métodos para remover trihalometanos del agua de consumo humano, la remoción de precursores antes de la desinfección ha sido un método muy estudiado, pero su poca aplicación práctica radica en el aumento significativo de los costos de potabilización si se utilizaran filtros que permitan la remoción total de compuestos orgánicos y la utilización de desinfectantes libres de cloro. El uso de materiales adsorbentes como el carbón activado o las fibras de carbón ha demostrado ser un método efectivo para la remoción de THMs.

Con el fin de estudiar una alternativa a los métodos convencionales de remoción de THMs, este trabajo pretende realizar pruebas de adsorción con zeolita natural del Estado de Sonora, modificada con un surfactante catiónico, hexadeciltrimetilamonio.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Estudiar la adsorción de trihalometanos en solución acuosa sobre clinoptilolita natural modificada.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Adaptar un método cromatográfico capaz de medir concentraciones de THMs en solución acuosa.
2. Caracterizar una clinoptilolita natural disponible en la región.
3. Modificar superficialmente la clinoptilolita usando el surfactante HDTMA
4. Construir un arreglo experimental que permita realizar pruebas de adsorción de THMs en solución acuosa.
5. Realizar pruebas de adsorción utilizando clinoptilolita natural modificada
6. Obtener la isoterma de adsorción de THMs en solución acuosa sobre la clinoptilolita natural modificada.
7. Proponer el posible mecanismo de adsorción de los THMs sobre la zeolita natural modificada.

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sub-Productos de la Desinfección y Trihalometanos

En la década de 1970 se estudio la concentración de plaguicidas en los mantos acuíferos de Estados Unidos y se observo que se presentaban otros compuestos, los subproductos de la cloración: haloacetnitrilos, ácidos halogenados y trihalometanos (THMs), siendo estos últimos los que se presentan en mayor cantidad, los más comunes son: cloroformo, dibromoclorometano, bromodiclolorometano y bromoformo [7].

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

La desinfección forma una parte importante en el tratamiento de aguas, ya que gracias a este método se elimina la posibilidad de formación de bacterias y microorganismos patógenos en agua, los cuales causan enfermedades mortales en los seres humanos. La mejor técnica conocida para la desinfección de aguas es la cloración, debido a su rápida reacción, a su efecto perdurable y a su bajo precio [8].

Sin embargo, se ha comprobado que se forman contaminantes nocivos para la salud del hombre cuando se pone en contacto materia orgánica natural con cloro [9], y/o con contaminantes orgánicos.

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, las cloroaminas no reaccionan con la

materia orgánica del agua para formar THMs. El problema es que las cloroaminas son agentes desinfectantes menos efectivos y se requiere incrementar la cantidad de desinfectante utilizado para alcanzar los valores adecuados para agua potable [8]. Por lo tanto, una planta de tratamiento que considerara cambiar de agente desinfectante de cloro a cloroaminas tendría un periodo dedicado a optimizar la eficiencia del sistema.

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 [11]. Una forma de disminuir los THM es eliminar la cloración antes de la filtración, ya que es necesario reducir el tiempo de contacto del cloro con el agua.

La US-EPA 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 [12]. Por desgracia, optimizar la filtración para remover precursores aumenta los costos significativamente.

Los trihalometanos son compuestos orgánicos volátiles (COV). La remoción de COV, 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 [13].

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 bacteriano en las partículas de carbón, requiriendo el reemplazo o regeneración del carbón a altas temperaturas [14].

2.3 Zeolitas Naturales

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos hidratados cristalinos que poseen una estructura microporosa o andamiaje molecular, formado a base de tetraedros de SiO_4^{-4} y AlO_4^{-5} , unidos a través de átomos de oxígeno [15]. El andamiaje contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å ocupadas por cationes metálicos alcalinos y alcalinoterreos (Na, K, Ca, Mg) y moléculas de agua. Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes, esto les brinda la capacidad de eliminar preferentemente metales pesados en solución acuosa [16]. Existen cerca de 40 diferentes tipos de zeolitas naturales. La clinoptilolita es la zeolita natural más usada por su capacidad de adsorción e intercambio iónico y la abundancia de yacimientos [17].

Las estructuras tridimensionales de las zeolitas están formadas por cavidades que contienen tetraedros de aluminio y silicio intercalados a través de átomos de oxígeno. Los átomos de aluminio que tienen cargas negativas en exceso son compensadas por las cargas positivas de metales alcalinos, usualmente átomos de sodio caracterizando la densidad catiónica de las zeolitas y que pueden ser intercambiadas por otros cationes monovalentes o polivalentes como los surfactantes catiónicos. Las zeolitas más utilizadas para este fin son: clinoptilolita, chabacita, heroinita, phillipsita, ferretita y modernita.

2.4 Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie debido a efectos electroestáticos, interacciones de van der Waals, iónicos e hidrofóbicos.

La adsorción se subdivide en dos clases: quimisorción y adsorción física, la primera se refiere a la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato, dos consecuencias de esto, es que los calores de adsorción asociados son comparables a los presentes en reacciones químicas ordinarias y que el proceso no es siempre reversible. En la adsorción física los efectos energéticos son comparables a los que se presentan en cambios físicos como la licuefacción y son completamente reversibles para sólidos no porosos [18].

El carbón activado exhibe una gran capacidad de adsorción hacia solutos puros. Sin embargo, en aguas naturales la competencia entre los contaminantes y los compuestos orgánicos que se encuentran previamente en el agua reduce la adsorción de los microcontaminantes. Como ha sido comprobado por varios autores [19] la presencia de sustancias orgánicas en el agua disminuye la remoción de microcontaminantes específicos, como ha sido observado en pruebas piloto y de gran escala.

2.5 Modificación Superficial de Zeolitas Naturales

La adsorción de surfactantes catiónicos en solución sobre superficies sólidas ha sido estudiada extensivamente, principalmente desde la perspectiva de la flotación en procesos de separación de minerales, a diferencia de los materiales arcillosos y zeolíticos, la mayoría de los sólidos utilizados en estos estudios presentan áreas superficiales reducidas, cuarzo y sílice coloidal o se encuentran en forma de cristales macroscópicos con composición fija, asbestos, micas. La adsorción de surfactantes catiónicos sobre arcillas y zeolitas para usarse como agentes de remediación ambiental ha sido estudiada recientemente. Una de propiedades de las zeolitas modificadas con surfactantes catiónicos es su habilidad para remover contaminantes orgánicos

reduciendo de esta forma su migración subterránea y su posible integración a las corrientes de agua presentes en el subsuelo [20].

La necesidad de nuevos materiales usados en otras industrias, como la industria de los catalizadores, es muy interesante desde el punto de vista de la remoción de contaminantes, se deben de buscar adsorbentes con dos características principales: áreas superficiales grandes y con capacidad de adsorber contaminantes específicos en la presencia de compuestos orgánicos que se encuentran en las aguas naturales.

Las arcillas y zeolitas tienen cargas negativas permanentes en su superficie, lo que les permite ser modificadas usando surfactantes catiónicos para elevar la retención de contaminantes y retardar su migración. Las zeolitas naturales modificadas con surfactante han sido utilizadas como barreras impermeables para contaminantes en suelos, pero sus excelentes propiedades hidráulicas las hacen un candidato ideal para tratamiento de agua en filtros [20].

El surfactante más usado es el hexadecilmetiltrimetilamonio (HDTMA). Este surfactante catiónico está sustituido con moléculas de amonio con una carga pentavalente para el nitrógeno permanente y una cadena larga de alcanos, lo cual otorga un alto grado de hidrofobicidad a la molécula. Se ha demostrado que las zeolitas modificadas con HDTMA presentan una buena capacidad para adsorber compuestos alifáticos clorados y bencenos.

En un estudio realizado por Dentel y col. [21] se demostró que las arcillas modificadas superficialmente con surfactantes catiónicos son capaces de remover sustancias orgánicas como el triclorofenol, en solución acuosa.

Los resultados obtenidos en estudios de modificación de suelos con surfactantes catiónicos para adsorber benceno, tolueno y etilbenceno nos indican que la cantidad de contaminante adsorbido aumenta al incrementarse la longitud de la cadena del

surfactante catiónico utilizado. Al estudiar la remoción de dodecilpiridina en clinoptilolita modificada con surfactantes catiónicos se observó que la cantidad adsorbida dependía del surfactante utilizado y fue independiente del pH de la solución [21].

Burris y Antworth modificaron el suelo presente en un acuífero contaminado con pentacloroetileno y naftaleno y descubrieron que la cantidad adsorbida por este material aumento en dos ordenes de magnitud respecto al material sin modificar [22].

Zhang y col. estudiaron el efecto de los distintos cationes de intercambio presentes en una arcilla montmorilonita al modificarse con surfactanes catiónicos y observaron que el K^+ presenta mayor dificultad en ser reemplazado que el Na^+ [23].

Las zeolitas comparten la mayoría de las propiedades de las arcillas y han sido usadas recientemente para la adsorción de surfactantes catiónicos. Estas zeolitas modificadas tienen la capacidad de adsorber contaminantes orgánicos como pentacloroetileno, tricloroetileno, benceno y atracina. También presentan la capacidad de adsorber aniones inorgánicos como cromatos, sulfatos y selenatos [24].

El potencial zeta es un reflejo del potencial de la superficie, este cambia con los distintos niveles de carga de HDTMA, estos cambios reflejan la transición en la cobertura de la zeolita por el surfactante. La superficie progresivamente pierde su carga negativa al aumentar la cantidad de HDTMA adsorbida y se hace más hidrofóbica, el punto isoeléctrico es un buen indicador de la máxima hidrofobicidad de la superficie, esto es cuando el surfactante se encuentra distribuido uniformemente en una configuración superficial de monocapa [25].

Se ha demostrado que ciertos materiales microporosos hidrofóbicos adsorben compuestos orgánicos volátiles en la fase líquida, incluso en las concentraciones de ppm y ppb [15].

2.5.1 Concentración Micelar Crítica

Ha sido reportado que las sustancias en solución, iónicas y no iónicas, presentan cambios radicales en sus propiedades a concentraciones específicas, dependiendo del soluto en cuestión. Este fenómeno es atribuido a la asociación de moléculas en conjuntos, mejor conocidos como micelas. La concentración a la que ocurre la micelización se conoce como la concentración micelar crítica (CMC) [18].

Para el caso del surfactante catiónico HDTMA, la concentración micelar crítica reportada es 0.9 mmol/L a una temperatura de 25°C [26].

2.5.2 Mecanismo de Adsorción de HDTMA

Li y Bowman reportaron que la adsorción de HDTMA en la clinoptilolita, al parecer fue controlada por la capacidad de intercambio catiónico externo (CICE), los cationes de HDTMA solo tuvieron acceso a la superficie externa de la clinoptilolita, presentando una considerable disminución de área superficial y un cambio en el potencial zeta. [26, 27, 28]

Los autores mencionados propusieron el siguiente mecanismo de adsorción: La mayoría de los cationes que se pusieron en contacto con la zeolita en cantidades menores que la CICE, primeramente se aproximaron a la superficie del mineral para formar un enlace dipolo-dipolo entre los contraiones (en este caso Br⁻) y los cationes que normalmente están presentes en la zeolita (Na⁺). Después los pares (Na⁺/Br⁻) se difunden, formando un enlace mucho más fuerte entre el HDTMA y la superficie.

La interacción iónica es tan fuerte que la estabilidad del HDTMA no es afectada a condiciones extremas de pH (3, 5 y 10) y presencia de solventes como benceno y tolueno [19]

Según varios autores [24, 26, 27], se puede considerar una configuración distinta de los cationes de HDTMA en la superficie de la zeolita, dependiendo de la concentración inicial del surfactante, estas configuraciones (véase Figura 2.1) pueden corresponder a distintas secciones de la isoterma de Langmuir: (a) esta configuración se presenta cuando la concentración inicial de surfactante es menor a la necesaria para lograr una monocapa de surfactante en la clinoptilolita y representa la sección lineal inicial de la isoterma, (b) esta configuración se presenta cuando se logra una monocapa y representa aproximadamente la mitad de la q_m de la isoterma, la concentración de surfactante es aproximadamente la mitad de la necesaria para lograr una bicapa, (c) esta se presenta cuando la concentración es mayor a la necesaria para la formación de monocapa pero menor a la necesaria para lograr la bicapa y representa el cambio de pendiente en la isoterma y por último (d) es la mayor cantidad de surfactante que puede adsorber la zeolita, la configuración es una bicapa, representa la sección asintótica donde q_e tiende a alcanzar a la q_m , para que esta se presente debe existir un exceso de surfactante. Wang y col. [24] observaron que la configuración que permite la máxima remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa es la monocapa, ya que en este punto se presenta la máxima hidrofobicidad de la superficie de la zeolita modificada, esto se puede corroborar con mediciones de potencial zeta, que se presentan más adelante.

La adsorción de surfactantes catiónicos en solución acuosa sobre superficies sólidas ha sido un tema de estudio extensivo en años recientes. Dependiendo de la carga superficial del sólido, la adsorción de surfactantes catiónicos se divide en las siguientes categorías: adsorción en sólidos con alta densidad de carga superficial, incluyendo arcillas, zeolitas y adsorción en sólidos con baja densidad de carga como sílica.

Varios mecanismos han sido atribuidos a la adsorción de surfactantes catiónicos en superficies sólidas, siendo los más importantes intercambio iónico e interacciones hidrofóbicas.

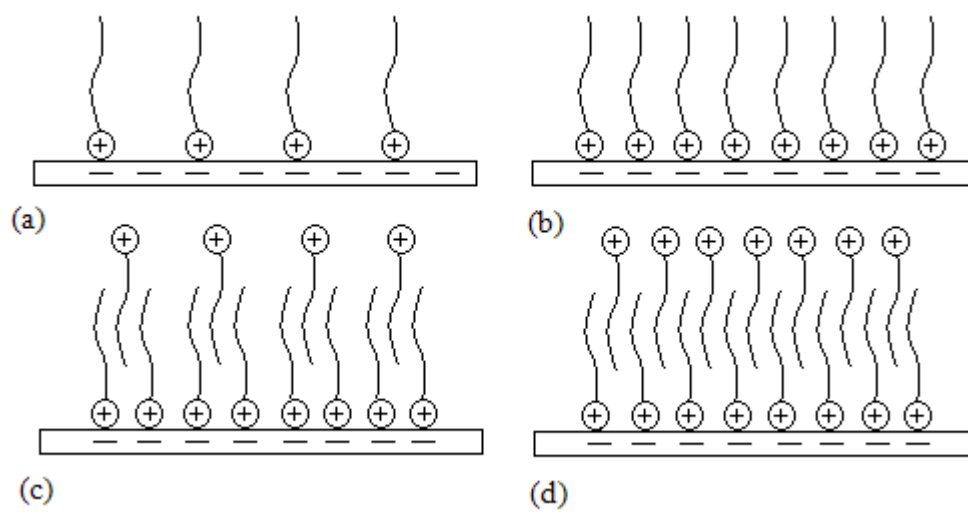


Figura 2.1. Diagrama esquemático de la configuración de HDTMA en la superficie de la zeolita.

Adaptada de Wang y col. [25].

La adsorción de surfactantes catiónicos en materiales con alta densidad de carga superficial como la zeolita y los minerales arcillosos, resulta en la formación de una bicapa, siempre y cuando, la concentración inicial del surfactante sea mayor que la concentración micelar crítica y la cantidad suficiente para cubrir la superficie.

Cuando la concentración inicial es menor que la concentración micelar crítica las moléculas del surfactante forman una monocapa en la superficie de la zeolita, esto resulta en una disminución considerable de la capacidad de adsorción de aniones de la zeolita, pero le permite adsorber compuestos orgánicos hidrofóbicos [29].

2.6 Métodos Experimentales Utilizados en la Investigación

En la investigación se utilizaron tres equipos importantes para el desarrollo metodológico, los cuales son Difracción de Rayos X (DRX), Zetametro y Cromatografo de Gases (CG).

2.6.1 Determinación de Concentración de HDTMA en Solución Acuosa

La concentración de HDTMA en solución acuosa se determinó usando un método colorimétrico indirecto [30]. Este método esta basado en la formación de un complejo coloreado que se produce por la reacción entre el surfactante catiónico y el colorante *Naranja II* en solución acuosa y en la separación del complejo coloreado por medio de extracción líquido-líquido usando cloroformo como solvente de extracción. La concentración del complejo coloreado en esta fase está relacionada con la concentración del surfactante en solución acuosa.

2.6.2 Difracción de Rayos X

La DRX es una técnica donde se hace pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, esta última da lugar a un patrón de

intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg.

La determinación de la estructura de los materiales es posible mediante esta técnica gracias a la recopilación de información que ha permitido tener una gran cantidad de patrones de difracción. Además del establecimiento de los planos cristalinos que producen difracción y la combinación del difractómetro con las cámaras de DRX, para el estudio de estructuras complejas.

2.6.3 Análisis de Composición Química

Para determinar la composición química de la zeolita se utilizó la técnica de espectrometría de emisión de plasma. 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.

2.6.4 Determinación de Propiedades de Textura

La técnica utilizada 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 (Método BET) [31].

2.6.5 Potencial Zeta

El principio de la determinación de potencial zeta se describe a continuación: La medición del tiempo requerido por una partícula para recorrer una distancia conocida a través de la celda en un campo eléctrico fijo permite calcular la movilidad electroforética

de la partícula, subsecuentemente, la movilidad electroforética puede ser transformada a potencial zeta utilizando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski [32].

2.6.6 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica que se basa en la medición de pérdida de peso de una muestra cuando se aumenta de temperatura de una forma programada. En esta técnica se determina la variación de peso como función de la temperatura y de este modo se pueden identificar las diversas etapas que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra.

2.6.7 Medición de la Concentración de THMs por Cromatografía de Gases

Para medir las concentraciones de los THMs en este trabajo, se utilizó un cromatógrafo de gases (CG) el cual contó con un inyector, una columna para la separación, un detector para la determinación y software cromatográfico para los cálculos.

El principio de este método es extraer los THMs del agua con hexano, y este extracto es inyectado al interior del CG, es por ello que la técnica es llamada extracción líquido-líquido, al agregar hexano a la muestra se forman dos fases inmiscibles que fácilmente pueden ser separadas. La fase que se encuentra en la parte superior de la mezcla es llamada fase orgánica o no polar, es la menos densa y contiene los compuestos orgánicos que pudo extraer el hexano del agua. La fase observada en la parte inferior es llamada acuosa o polar, y se caracteriza por mantener todos los compuestos polares que se encuentran en la solución, que en este caso son principalmente agua y algunas moléculas de THMs que no pudieron ser extraídas por el hexano.

La técnica utilizada para la calibración y cuantificación en el cromatógrafo fue la de estándar interno utilizando el 1-2 dibromopropano. En este tipo de calibración se utilizan los estándares de calibración regulares, pero también se añade una cantidad conocida de

otro analito (estándar interno) para cada muestra procesada. De esta manera, al inyectar la muestra al CG, cualquier variación en el volumen de inyección será reflejada por una variación detectable en la cantidad del estándar interno. Fluctuaciones pueden ser causadas también por el proceso utilizado para preparar las muestras. En este caso, añadiendo el estándar interno antes de la preparación de la muestra corrige la recuperación. Cada pico no estándar es referido contra el pico del estándar interno para realizar los cálculos. Cuando el volumen de la inyección varía ligeramente, la proporción de la muestra para el estándar interno se mantiene constante. [33].

Para determinar la concentración de THMs es necesario obtener primero una curva de calibración, la cual nos servirá de base para las mediciones de las muestras problema. Una mezcla que contiene una cantidad conocida de un compuesto se llama muestra estándar de calibración. Cuando se quiere realizar varias corridas de calibración, se debe de inyectar diferentes concentraciones de estándar de calibración para generar una calibración con diferentes niveles de concentración. Cada nivel representa la cantidad de analito inyectado de cada estándar de calibración [34].

2.7 Calor Isostérico de Adsorción

Una isoterma de adsorción es un tipo de descripción de la termodinámica de la adsorción, se pueden obtener datos termodinámicos a partir de estos resultados. Tomando la ecuación de Clapeyron, derivándola y haciendo ajustes, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C1}{C2} = -\frac{qst}{R} \left[\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2} \right] \quad (2.1)$$

Donde:

- C = Concentración del soluto en el equilibrio, $\mu\text{g/L}$
 q_{st} = Calor isostérico de adsorción, J/mol
R = Constante universal de los gases ideales, J/mol K
T = Temperatura, K

La ecuación (2.1) nos muestra que el calor isostérico de adsorción, esto es, el calor de adsorción que se presenta al mismo grado de recubrimiento, puede ser evaluado al comparar las concentraciones de equilibrio a diferentes temperaturas para muestras que tienen el mismo grado de recubrimiento superficial.

Utilizando graficas de isothermas de adsorción a tres temperaturas, para un grado de recubrimiento superficial arbitrario, se puede trazar una línea horizontal de manera que corte a las tres isothermas a diferentes concentraciones. Las coordenadas de concentración de estas intersecciones pueden ser determinadas usando la misma grafica. De acuerdo a la ecuación anterior, la grafica de $\ln C$ contra $1/T$ debe de representar una línea con una pendiente de $-q_{st} / R$. Al graficar $\ln C$ contra $1/T$, como se presenta a continuación y obtener el valor de la pendiente, subsecuentemente se multiplica por R, de esta manera es posible obtener el calor isostérico de adsorción que representa el calor de adsorción asociado a ese grado de recubrimiento [25].

CAPITULO 3

MATERIALES Y METODOS

3.1 Materiales

Se utilizó clinoptilolita de un yacimiento cercano a la población de Guadalupe de Ures, Sonora, en las siguientes coordenadas geográficas: 29° 29' 4.8'' latitud Norte, 110° 19' 44.5'' longitud Oeste.

3.2 Reactivos

Se utilizó sulfato de sodio anhidro para el análisis cromatográfico. Como surfactante cationico se utilizo bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), marca Sigma-Aldrich y nitrato de sodio de Fermont para las pruebas de potencial zeta.

Se utilizó una mezcla de calibración de THM de 2000 ppm marca Supelco para preparar agua sintética contaminada. Los reactivos utilizados para los análisis cromatográficos fueron hexano 95% y 1-2 dibromopropano al 97 %, ambos reactivos grado HPLC se adquirieron de Aldrich. Se utilizaron solventes metanol al 99.93 % marca Aldrich y acetona al 99.9 % marca Fermont. Agua grado reactivo sin THMs y agua contaminada con THMs, fueron preparadas mediante las técnicas que se muestran en los siguientes apartados.

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 los resultados arrojados por el cromatógrafo de gases y el

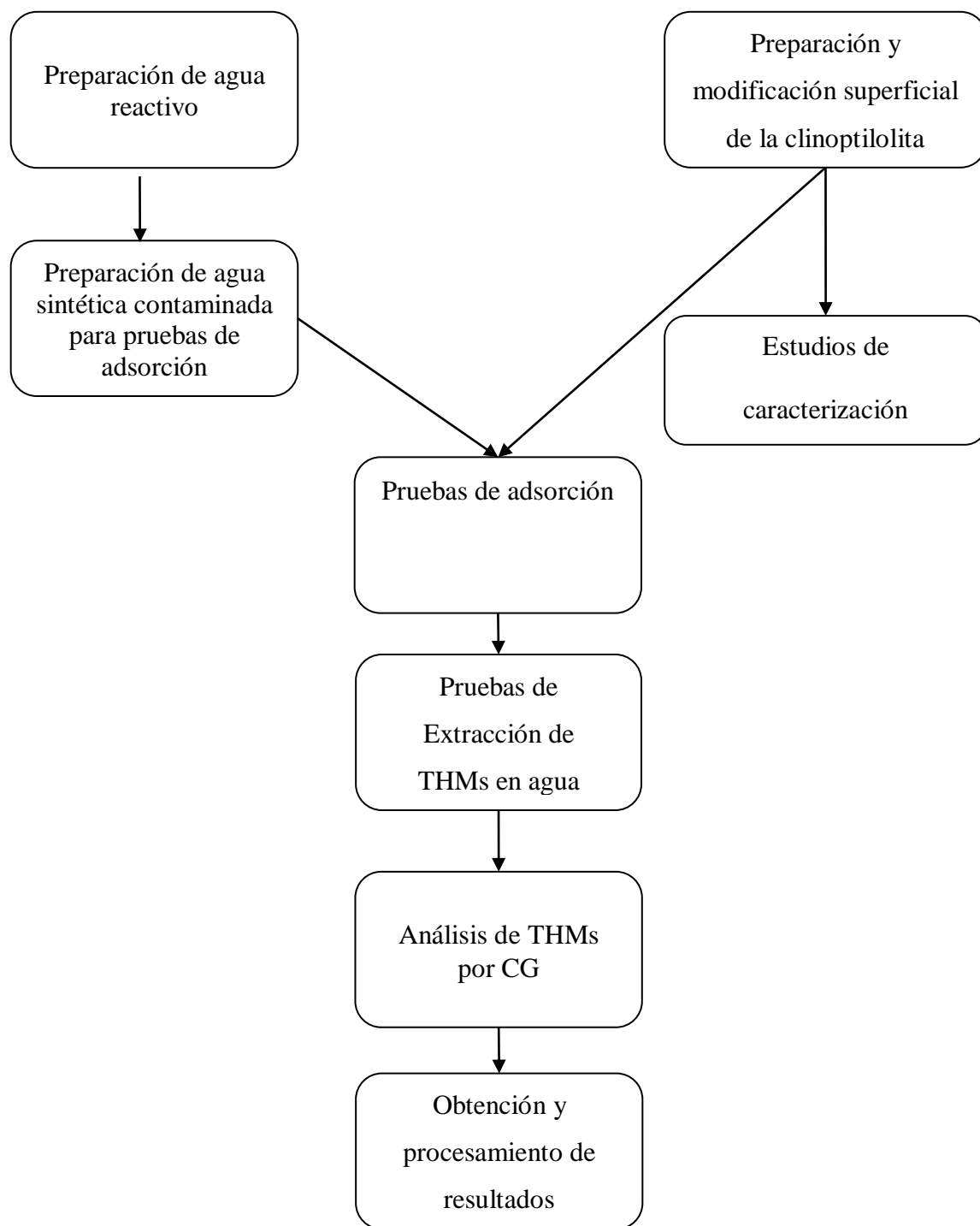


Figura 3.1. Diagrama de las principales actividades desarrolladas durante la investigación

procesamiento de los mismos. Más adelante se explicará a detalle en que consiste cada paso metodológico presente en el diagrama.

3.4 Preparación de Agua Grado Reactivo sin Trihalometanos

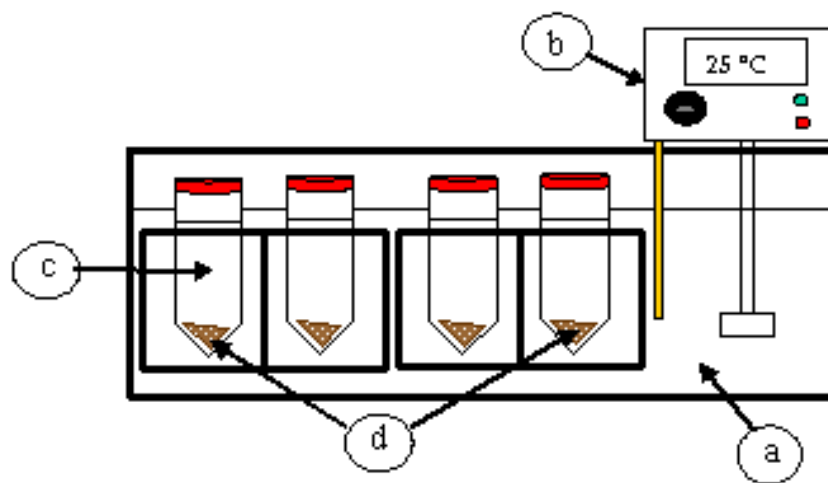
Se preparó agua libre de trihalometanos, compuestos orgánicos y de otras interferencias. El agua se obtuvo hirviendo por 60 minutos agua previamente destilada y desionizada. Después se hizo pasar por una cama de carbón activado, mediante una bomba de vacío. De esta manera, se garantiza que la muestra se encuentra libre de compuestos volátiles que puedan interferir en la medición cromatográfica de las muestras.

3.5 Pretratamiento de la Clinoptilolita: Molienda

La clinoptilolita se recibió en forma de rocas grandes, éstas se redujeron de tamaño con un cincel y se molieron en un mortero de cerámica, se tamizó utilizando una malla 400, el material que pasó el tamiz se utilizó en los experimentos posteriores.

3.6 Modificación de la Clinoptilolita con HDTMA

Para la obtención de la isoterma de adsorción del HDTMA sobre la clinoptilolita se utilizó el equipo representado en la Figura 3.2. Consta de un recipiente de acrílico (a) y un recirculador de agua (b) para mantener la temperatura constante. Los recipientes en los que se llevo a cabo la adsorción fueron tubos de plástico de centrífuga de 50 mL, donde se adicionaron 40 ml de una solución del adsorbato (c) y 0.50 grs de adsorbente (d). Los tubos se agitaron manualmente cada 12 horas para mezclar la solución del recipiente. Por ultimo 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 clinoptilolita.



a. Baño a temperatura constante

b. Recirculador

c. Adsorbedor

d. Adsorbente

Figura 3.2. Adsorbedor experimental para modificar la clinoptilolita.

Los experimentos de adsorción de THMs en solución acuosa que se presentan en este trabajo fueron llevados a cabo usando una clinoptilolita que se modificó tratando de aproximarla lo más posible a la configuración de monocapa. Utilizando la isoterma de adsorción y la CMC del HDTMA se definió la concentración de surfactante para generar la monocapa y poder modificar la clinoptilolita para los experimentos posteriores.

Se utilizaron 1.25 g de clinoptilolita en 500 mL de solución de HDTMA con una concentración de 200 mg/L. Se confirmó el resultado esperado con los estudios de potencial zeta que se presentan en el apartado 4.3.5.

También se modificó clinoptilolita con un exceso de surfactante con el fin de generar una bicapa de HDTMA en la superficie, esta fue utilizada en ciertos experimentos de caracterización para fines comparativos solamente.

3.7 Determinación de la Concentración de HDTMA en Solución Acuosa

La concentración del surfactante en solución se determinó como se describe enseguida. 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 a 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 desionizada. Los datos de la curva de calibración se ajustaron con la ecuación:

$$C = (k A) + b \quad (3.1)$$

Donde:

C = Concentración del compuesto orgánico, mg/L

A = Absorbancia

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 substituyendo 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 Clinoptilolita y Clinoptilolita Modificada

Para conocer las propiedades de la zeolita 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 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos-X de la clinoptilolita en polvo fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku Geigerflex, usando radiación de Cu K α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito.

3.8.2 Análisis de Composición Química

La composición química de la clinoptilolita se fue determinada en los Laboratorios del Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, utilizando la técnica de espectrometría de emisión de plasma. El análisis de composición química se realizó utilizando un espectrómetro de emisión de plasma, marca Termo Farell Ash, modelo IRIS/AP.

La metodología de este análisis se describe a continuación. A un vaso de precipitados de 500 mL se agregaron cantidades previamente fijadas de clinoptilolita, metaborato de litio anhidro y tetraborato de litio anhidro; el vaso se tapó y se mezcló su contenido. Enseguida, la mezcla se vertió a un crisol de grafito y se le agregó bromuro de litio. Luego, el crisol se colocó dentro de una mufla eléctrica hasta que la mezcla adquirió una apariencia de una esfera de vidrio fundido. Esta esfera se transfirió a un vaso de precipitado de 100 mL y se disolvió con 75 mL de agua desionizada y 7 mL de una solución de ácido nítrico al 10 % en peso. La solución se filtró utilizando un papel filtro Whatman No. 41. La solución filtrada se recibió en un matraz volumétrico de 250 mL y se aforó con agua desionizada. La curva de calibración se obtuvo con estándares multielementales y un blanco que se preparó por el tratamiento anterior.

3.8.3 Propiedades de Textura

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

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 μ m 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 mm 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.

3.8.4 Capacidad de Intercambio Catiónico Total y Externa

La capacidad de intercambio catiónico total (CICT) de la clinoptilolita 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^+ o del surfactante 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 se realizó tres veces para asegurar la saturación completa del adsorbente.. 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^+ o por los cationes del surfactante se llevó a cabo utilizando una solución intercambiante 1.0 N CH_3COONH_4 o bien 0.1 N HDTMA. La primera es para determinar la capacidad de intercambio

catiónico total (CICT) y la segunda la capacidad de intercambio catiónico externo (CICE).

El intercambio catiónico se efectuó poniendo en contacto por 24 horas el adsorbente saturado con Na^+ con 50 mL de la solución intercambiante y separando el adsorbente de la solución intercambiante por decantación. Esta etapa de intercambio se repitió 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 desionizada 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:

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

Donde

$[\text{Na}^+]$ = Concentración de Na^+ , mg/L

V = Volumen extraído, L

F_d = Factor de dilución

m = Masa de clinoptilolita, g

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

Las capacidades de intercambio catiónico externo (CICE) y total (CICT) se estimaron con la ecuación (3.2). En el caso de la CICE la concentración de Na^+ corresponde a los cationes intercambiados por los iones de HDTMA y en el caso de la CICT a los cationes intercambiados por NH_4^+ .

3.8.5 Potencial Zeta

Las mediciones de potencial zeta se realizaron con una unidad Zeta-Meter 3.0+ (Zeta-Meter Inc). Las muestras se prepararon con 10 mg de sólido, ya sea clinoptilolita o clinoptilolita modificada con surfactante, en 100 mL de solución de nitrato de sodio. Después se agitaron magnéticamente, se ajustó el pH y se acondicionaron por 15 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de acondicionamiento, se midió el pH final. Finalmente se transfirieron a la celda del medidor de potencial zeta. La medición del tiempo requerido por una partícula para recorrer una distancia conocida a través de la celda en un campo eléctrico fijo permite calcular la movilidad electroforética de la partícula. La movilidad electroforética se convierte a potencial zeta utilizando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski [32]. Esta conversión la realiza automáticamente el sistema Zeta-Meter. Los valores reportados de potencial zeta corresponden al promedio de las lecturas de 20 partículas. En la figura 3.3 se representa esquemáticamente el arreglo experimental utilizado para medición de potencial zeta.

3.8.6 Análisis Termogravimétrico

La cantidad de agua de hidratación aproximada presente en la clinoptilolita y clinoptilolita modificada con surfactante, se determinó mediante un análisis termogravimétrico. El análisis se realizó con un Analizador Termogravimétrico (TGA), marca Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond TGA/DTA. Antes de realizar el análisis el TGA se calibró en dos intervalos de temperatura. El primer intervalo abarcó desde la temperatura ambiente hasta 660 °C y se utilizaron 100 mg de Talio como estándar. El segundo intervalo abarcó desde la temperatura ambiente hasta 1063 °C utilizando 100 mg de oro. En ambos casos la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. Una vez calibrado el TGA se pesó una muestra de menos de 0.2 mg de clinoptilolita o clinoptilolita modificada 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. El análisis termogravimétrico se efectuó utilizando una rampa de temperatura que consistió primeramente en calentar a

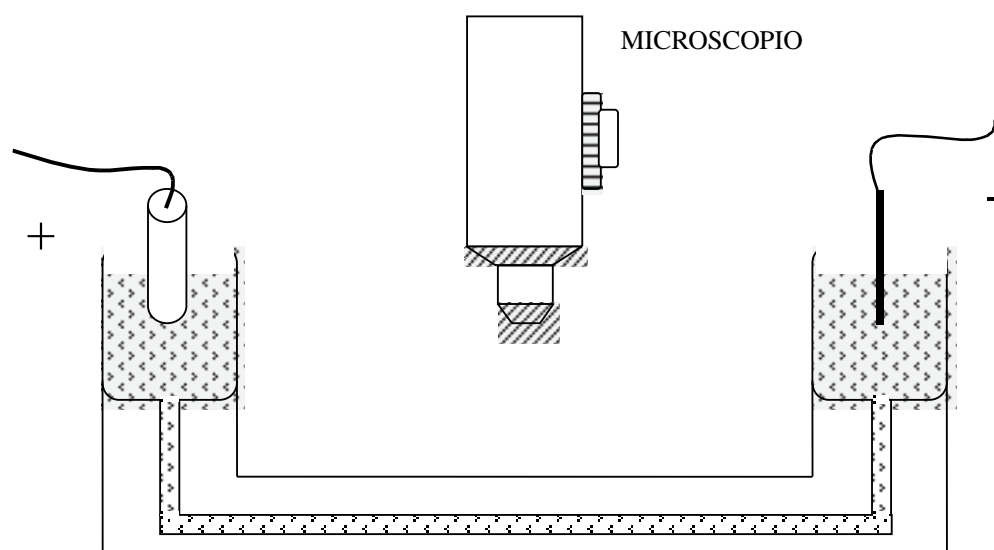


Figura 3.3. Representación esquemática del arreglo experimental utilizado para la medición de potencial zeta.

una temperatura de 50 °C por un minuto, posteriormente se calentó hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y por último, se disminuyó la temperatura de 700 °C a 50 °C utilizando un flujo de aire a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

3.9 Determinación de Datos Experimentales del Equilibrio de Adsorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de los THMs sobre clinoptilolita y clinoptilolita modificada con surfactante se obtuvieron utilizando un arreglo experimental de laboratorio, véase Figura 3.4, que se describe a continuación: La adsorción se llevo a cabo en un frasco de vidrio ámbar de 40 mL (c), al cual se le añadió 39 mL de agua con una concentración de THMs de 100, 200, 400, 600, 800 o 1000 µg/L y 1 g de clinoptilolita modificada con HDTMA presentando una configuración superficial de monocapa. El recipiente donde se llevo a cabo la adsorción se colocó en agitación a temperatura constante en una incubadora Max Q 4000. Esta incubadora cuenta con una placa con capacidad de giro (a), que mantiene al adsorbedor agitado en todo momento y un abanico equipado con una resistencia (b) para mantener la temperatura constante, todo esto cubierto por una tapa de acrílico (d). Por ultimo se determinó la concentración inicial y final de la solución acuosa y de esta manera se puede conocer la cantidad de THMs adsorbida por la clinoptilolita y la clinoptilolita modificada con HDTMA.

3.10 Determinación de THMs por Cromatografía de Gases

El método utilizado para obtener la concentración de los cuatro THMs (cloroformo, DCBM, DBCM y bromoformo) en agua, fue obtenido de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, referencia que presenta las mejores prácticas de análisis en agua de Estados Unidos de América. La Publicación es presentada por la American Public Health Association (APHA), la American Water Works Association (AWWA), and la Water Environment Federation (WEF). El método usado fue el 6232B que consiste en una extracción liquido-líquido para ser inyectada en un Cromatógrafo de

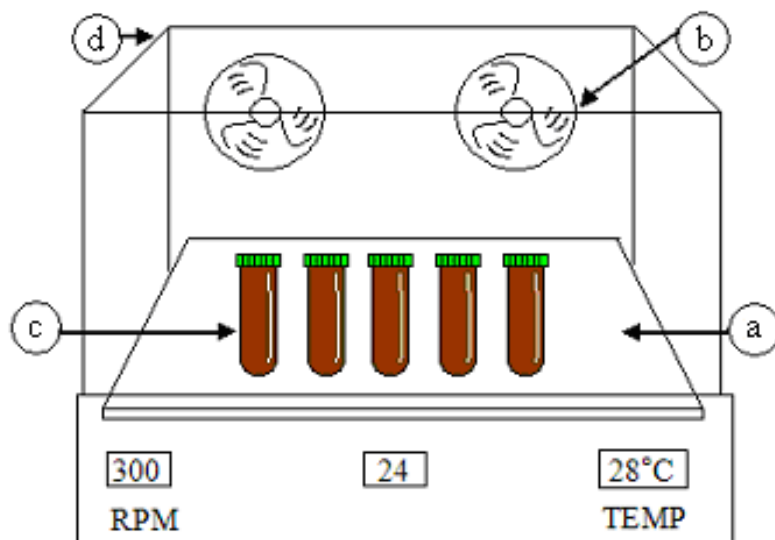


Figura 3.4. Adsorbedor experimental para adsorción de THMs.

Gases (CG), este método es altamente sensible y muy preciso para THMs y solventes orgánicos clorados [33]. Todas las pruebas cromatográficas fueron realizadas en el laboratorio de Biotecnología del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia.

3.10.1 Extracción de THMs del Agua

Se realizaron tres extracciones distintas, pero bajo las mismas condiciones con el objeto de obtener repeticiones exactas y así poder estandarizar cada una de las técnicas. Es importante mencionar que en las tres extracciones se realizó el mismo procedimiento, la diferencia se basa en la muestra problema a la cual se le extrajeron los THMs.

3.10.1.1 Técnica de Extracción para Curva de Calibración

En un aforado de 10 ml se añadieron menos de 10 ml de agua reactivo y de 20 a 100 μ l de THM de concentración de 100 ppm, se inyectaron por debajo del agua con la ayuda de una jeringa y se aforaron rápidamente a 10 ml con agua reactivo; posteriormente la solución se agitó por inversión 3 veces. La muestra se vació en un vial de 40 mL y se agregaron 2 ml de hexano y 200 μ l de 1-2 dibromopropano como estándar interno (SI) de concentración de 1 ppm. El vial de 40 ml se selló con parafilm y se agitó horizontalmente durante dos minutos, posteriormente se dejó reposar durante 5 min en el congelador para facilitar la separación de las fases al ser transferida a un embudo de separación. Finalmente, la fase orgánica se transfirió a un aforado de 2 mL, y se almacenó a 5 °C hasta su determinación por CG. Antes del análisis por CG, los extractos fueron tratados con sulfato de sodio anhidro para eliminar restos de agua.

3.10.1.2 Técnica de Extracción para Agua Tratada

Después de poner en contacto el agua contaminada con THMs con la clinoptilolita modificada, se transfirieron 10 mL de la muestra tratada a un vial de 40 mL con tapón de rosca, al cual se le agregaron 2 mL de hexano. En seguida el vial se cerró y selló con

parafilm. Posteriormente se realizó la extracción de los THMs como se describió para la extracción de estándares, pero sin agregar el SI.

Los extractos obtenidos presentaron una concentración desconocida pero no mayor de la concentración inicial, por lo que fueron diluidos añadiendo a un aforado de 1 mL, una cantidad de 100 a 500 μL del extracto, dependiendo de la concentración inicial, 100 μL de SI y la cantidad de hexano necesaria para aforar a 1 mL, para después inyectar el extracto diluido al CG.

Para disminuir el posible error en cuantificación que pudo haberse producido debido a la alta volatilidad de los THMs, por cada experimento de adsorción se anexó un recipiente sujeto a las mismas condiciones al cual no se agregó adsorbente, a manera de blanco. Las dos soluciones fueron preparadas y analizadas usando el mismo método; por diferencia pudo calcularse la cantidad de THMs retenida por la clinoptilolita modificada.

3.10.2 Análisis Cromatográfico

Los extractos de las muestras fueron analizados en un cromatógrafo de gases marca 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 incrementó la temperatura a 150 °C y se mantuvo por 0.2 minutos, para dar un tiempo total de 9.1 minutos. 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 por triplicado volúmenes de 1 μL de cada muestra, manejándose el equipo del modo sin división.

La cuantificación de THMs se hizo mediante calibración por estándar interno y los cálculos fueron realizados mediante software especializado (STAR), el cual calculó en base a la curva de calibración la concentración en ppb de los THMs presentes en la muestra problema.

3.11 Manejo de Datos

Los datos arrojados por el análisis cromatográfico representaron las concentraciones de los THMs para las concentraciones iniciales de 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 $\mu\text{g/L}$. La extracción de las muestras se realizó por triplicado, para cada concentración. A su vez las extracciones fueron inyectadas mínimo tres veces al cromatógrafo. Esto nos dio un mínimo de nueve resultados para cada concentración estudiada, por lo que se realizó un promedio para determinar la concentración. Para el manejo de los datos se utilizó el programa Statistica versión 7.0.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Isoterma de Adsorción de HDTMA

En todo el rango analizado la adsorción de HDTMA en clinoptilolita pudo ser modelada por la ecuación de Langmuir (ver Figura 4.1). La ecuación describe el modelo utilizado

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (4.1)$$

Donde:

- q_e = Masa de HDTMA adsorbida en el equilibrio,
mmol/kg
- q_m = Constante de ajuste
- k = Constante de ajuste
- C_e = Concentración de HDTMA en el equilibrio,
mol/L

El termino q_m de la ecuación anterior, es la máxima capacidad de adsorción. El termino K esta relacionada con el calor de adsorción [36].

Para la adsorción de HDTMA sobre clinoptilolita natural, los datos experimentales arrojaron un $q_m = 425.05$ mmol/kg y una $k = 1.43145$ L/mol. El valor de la capacidad de adsorción es aproximadamente el doble a la reportada por Bowman y col: $q_m = 208$ mmol/kg [26, 27, 28]. Esta diferencia es muy probablemente debida a que en el sistema

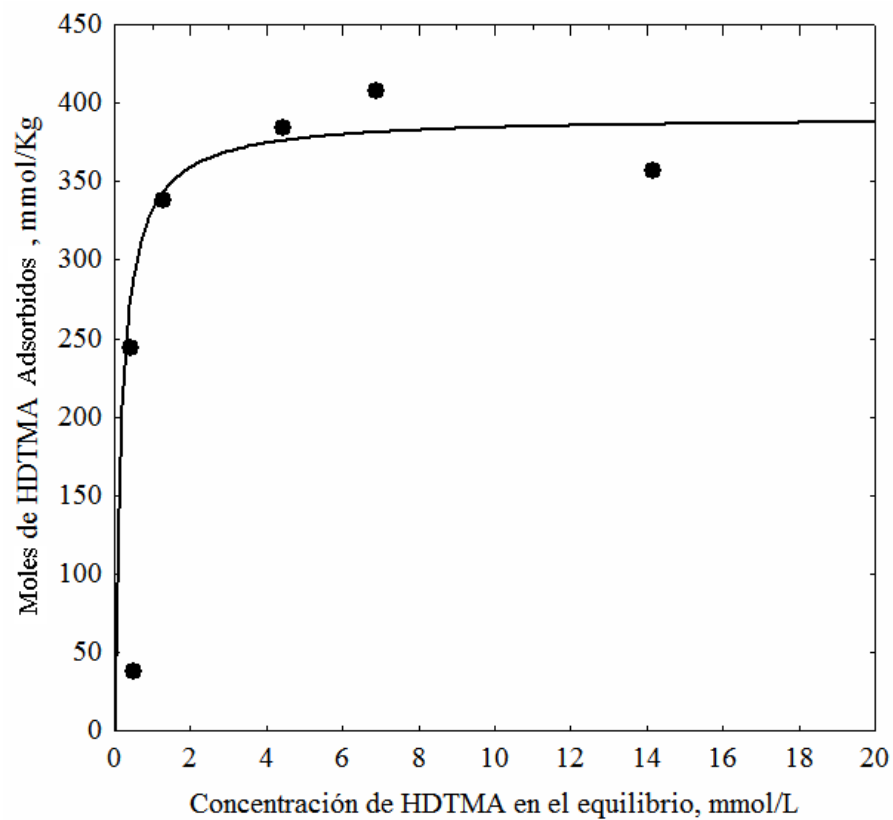


Figura 4.1. Isoterma de adsorción de HDTMA en solución acuosa sobre clinoptilolita natural

Condiciones de adsorción: Dosis de adsorbente = 0.5g, 40mL, temperatura = 25°C, tamaño de partícula = malla -400 y pH = 6.80.

experimental de este trabajo fue usada una clinoptilolita tamizada a 400 mallas, mientras que los investigadores antes citados utilizaron clinoptilolita tamizada a 40 mallas, teniendo como consecuencia un área expuesta menor, disminuyendo el área en la cual se lleva a cabo la adsorción del surfactante.

Se confirmó la presencia de una configuración superficial de monocapa con los estudios de potencial zeta que se presentan en el apartado 4.3.5.

4.2 Caracterización

4.2.1 Difracción de Rayos X

A continuación se muestra el difractograma de la clinoptilolita natural (Figura 4.2), como se puede observar, la mayoría de los picos que presenta son típicos en grados e intensidad a los de la clinoptilolita y la heulandita, que presentan difractogramas iguales, para poder diferenciarlas es necesaria la realización de estudios térmicos. También se observa la presencia de picos típicos del cuarzo.

4.2.2 Composición Química

La tabla 4.1 presenta los resultados del análisis químico de la clinoptilolita obtenidos por medio de Espectroscopía de Emisión de Plasma (ICP), también se presentan los valores reportados por otros autores. Se puede observar que los resultados arrojados por este análisis coinciden con los valores de composición comunes para la clinoptilolita natural [25]. Se determinó una relación molar $\text{Si/Al} = 7.56$, este valor está dentro del intervalo usual para clinoptilolita natural y es ligeramente menor al reportado por Wang y col: $\text{Si/Al} = 8.31$. Una relación molar alta nos indica mayor hidrofobicidad en la zeolita, es responsable de una menor capacidad de intercambio catiónico.

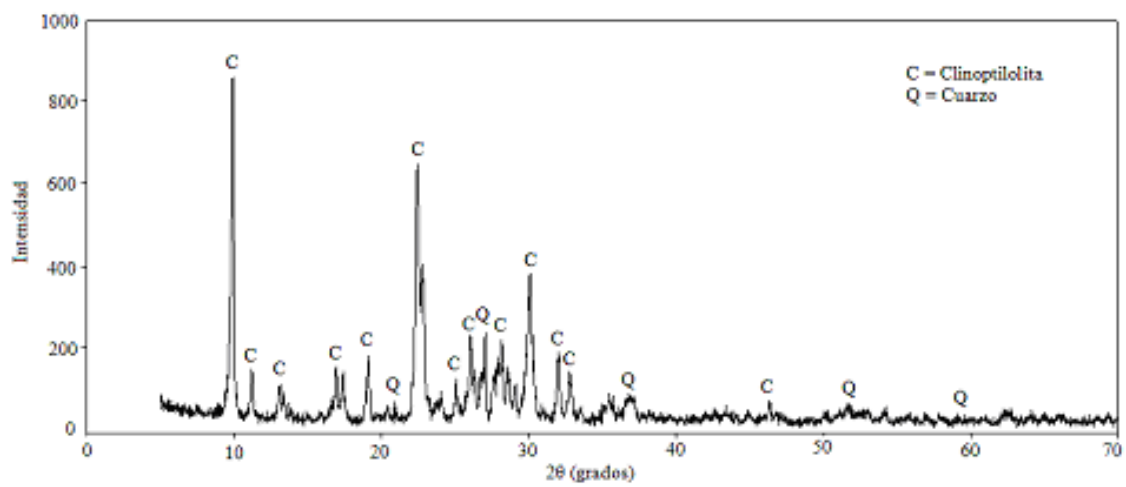


Figura 4.2. Difractograma de clinoptilolita natural.

Tabla 4.1 Composición química de la clinoptilolita.

Componente	Clinoptilolita Sonora (% Peso)	Clinoptilolita caracterizada por Wang y col. (% Peso)
SiO ₂	57.85	69.57
Al ₂ O ₃	13.04	14.11
Fe ₂ O ₃	0.7679	0.79
CaO	4.49	2.29
K ₂ O	2.69	4.69
Na ₂ O	2.318	1.20

4.2.3 Propiedades de Textura

En la tabla 4.2 se presentan los resultados de los análisis de propiedades de textura de la clinoptilolita natural sin modificación y de la clinoptilolita presentando una configuración de HDTMA de monocapa y de bicapa en la superficie.

Se observa una considerable disminución del área superficial al ser modificada con HDTMA la superficie de la clinoptilolita, esto ocurre ya que las moléculas del surfactante son demasiado grandes para penetrar en todos los poros de la clinoptilolita y se limitan a ocupar la superficie, cuando se tiene una configuración de monocapa en la superficie su área disminuye 2.4 veces y su porosidad total disminuye 2.14 veces, así mismo, el diámetro promedio de poros aumenta 1.14 veces. Cuando la configuración presente es la de bicapa, su área superficial disminuye 3.2 veces, su porosidad total disminuye 2.6 veces y el diámetro promedio de poros aumenta 1.28 veces con respecto a la clinoptilolita sin modificación. Se observa una mayor área superficial respecto a lo reportado en la literatura [26, 27, 28], esto se debe principalmente a que la clinoptilolita utilizada en esta investigación tenía un menor tamaño de partícula, como se explica mas detalladamente en la sección 4.3.4.

4.2.4 Capacidad de Intercambio Catiónico Externo (CICE) y Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT).

De los resultados obtenidos se puede deducir que la capacidad de intercambio catiónico externo $CICE = 0.73$ meq/g, es alrededor de la mitad de la capacidad total $CICT = 1.452$ meq/g, la adsorción de HDTMA por la clinoptilolita esta limitada por la capacidad externa ya que las moléculas solo se adsorben en la superficie debido a su tamaño. Se observa una mayor capacidad de intercambio catiónico en la clinoptilolita usada en este estudio, comparada con los resultados reportados en la literatura $CICE = 0.36$ meq/g [26, 27, 28, 36], la razón principal de esto es que la clinoptilolita para los experimentos

Tabla 4.2. Resultados de análisis BET de área superficial, volumen de poros y diámetro promedio de poros para la clinoptilolita natural modificada.

Muestra	Area superficial BET (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poros (Å)
Clinoptilolita	21.8	0.075	138
Clinoptilolita Monocapa	9	0.035	157
Clinoptilolita Bicapa	6.8	0.03	175

presentados en este trabajo fue tamizada a 400 mallas, esta medida fue tomada en base a la necesidad de la realización de análisis de potencial zeta a cada muestra de clinoptilolita usada en los experimentos de adsorción, para asegurar que la superficie de ésta contaba con un valor de carga superficial adecuado para la adsorción de trihalometanos, como se explica más detalladamente en la sección 4.3.5.

4.2.5 Potencial Zeta

El potencial zeta es un reflejo del potencial de superficie. Se observó un cambio en el potencial zeta de la clinoptilolita al ser modificada con distintas concentraciones de surfactante, se puede observar el cambio del potencial zeta cuando se presenta monocapa y bicapa. La superficie progresivamente pierde su carga negativa al ponerla en contacto con el surfactante y se hace más hidrofóbica, las moléculas de surfactante son demasiado grandes como para poder penetrar los canales de la zeolita y solo tienen acceso al área externa. Al punto en que se presenta la configuración de monocapa los cationes de la superficie de la zeolita han sido solo reemplazados por HDTMA y las cadenas alquilo de éste mantienen a los aniones que interactuaban con la zeolita en solución, por lo tanto la superficie de la zeolita modificada no presenta carga y esta en su punto de mayor hidrofobicidad [24]. Cuando se agrega más surfactante del requerido para formar una monocapa, aparece una segunda capa de surfactante que produce un revés en la carga y la superficie vuelve a ser hidrofílica, esta presenta un máximo cuando se alcanza a formar una bicapa.

Para lograr una mayor comprensión del efecto del pH, se hicieron pruebas a distintos valores de éste para la clinoptilolita natural y modificada, los resultados se presentan en la Figura 4.3.

De la figura, se puede deducir que el punto en el que la carga superficial de la zeolita está más cercana al punto isoeléctrico y por lo tanto presenta mayor hidrofobicidad, es cuando se presenta una monocapa y el sistema está a pH natural, aproximadamente 6.8.

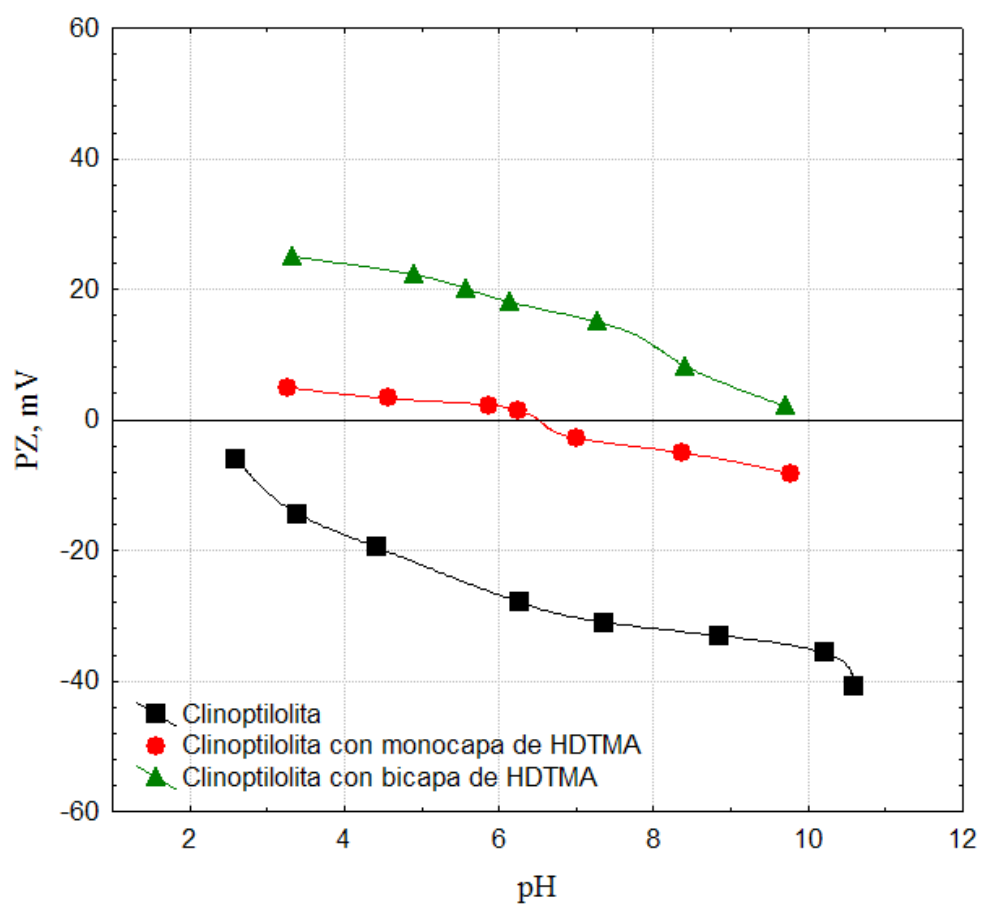


Figura 4.3. Efecto del pH en el Potencial Zeta de la clinoptilolita natural y modificada.

Variaciones en el pH solo alejan la carga superficial de lo que se quiere lograr para adsorber contaminantes orgánicos neutros, como son los THMs. Cuando se tiene una bicapa se observa que a pH natural el valor del PZ es alrededor de +20, dándole características hidrofílicas a la superficie y haciéndola menos adecuada para la remoción de contaminantes neutros, pero con capacidad para remover aniones en solución acuosa.

4.2.6 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 4.4 se observan los resultados del análisis termogravimétrico de la clinoptilolita natural, el pico que se observa antes de los 100°C representa la pérdida del agua de hidratación, aproximadamente a los 150°C se observa la presencia de un pico debido a la evaporación del agua zeolítica, el pico que aparece a los 350°C representa la pérdida de peso provocada por la descomposición de la heulandita presente en la muestra. Por último, el pico que aparece después de los 400°C representa la pérdida del agua que se encontraba dentro de la celda de la zeolita

En la figura 4.5 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de la clinoptilolita cuando la configuración del surfactante en la superficie es monocapa, la característica principal de esta zeolita es su alta hidrofobicidad, y un indicio de esto es el pico correspondiente al agua de hidratación, que es de menor intensidad que el de la clinoptilolita natural. El segundo pico que se observa, que comienza a ser apreciable alrededor de los 230°C corresponde a la fusión, evaporación y pirolisis del surfactante, el pico correspondiente a la pérdida del agua que se encuentra dentro de la celda se observa mínimamente en este termograma.

En la Figura 4.6 se presenta el termograma de la clinoptilolita con HDTMA en bicapa (Termograma superior) y se compara con el termograma de la monocapa de HDTMA (Termograma inferior). Se puede observar que el agua de hidratación, representada por pérdida de peso a los 100°C, así como el agua dentro de la celda, representada por la pérdida de peso a los 400°C aproximadamente, es ligeramente mayor cuando se presenta

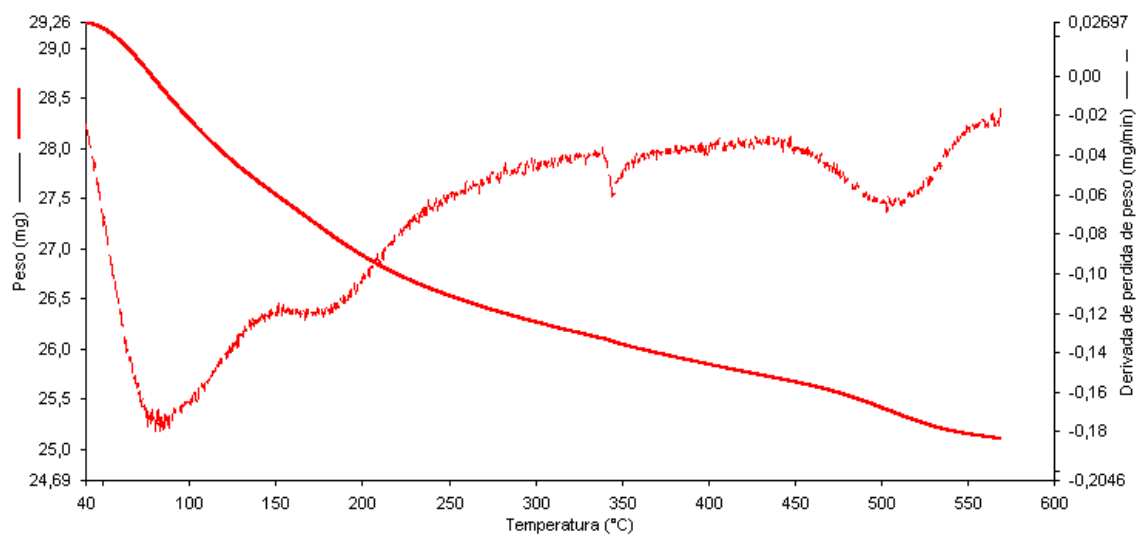


Figura 4.4. Termograma de la clinoptilolita natural.

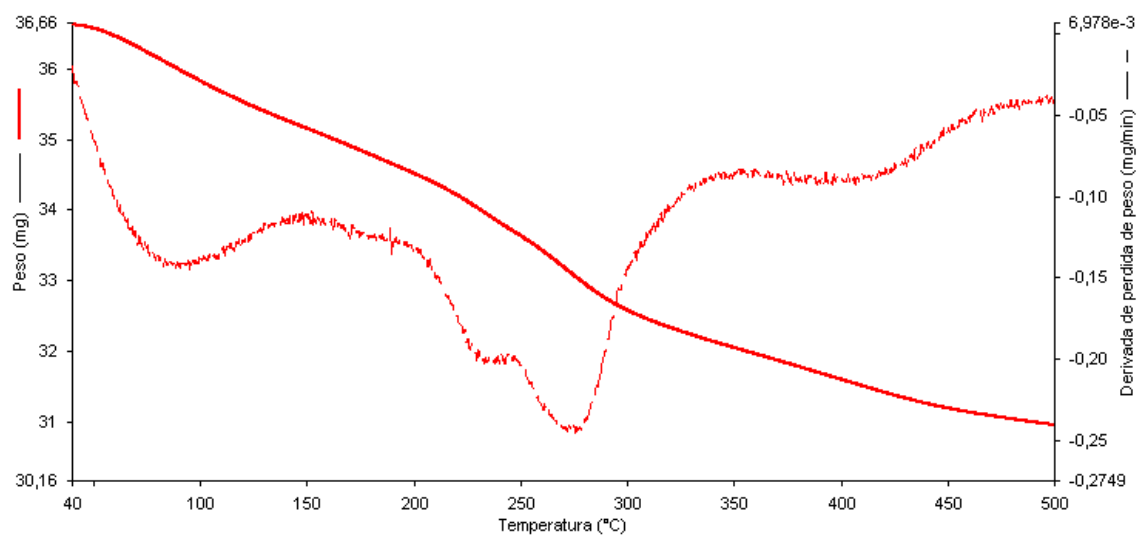


Figura 4.5. Termograma de clinoptilolita modificada com HDTMA em monocapa.

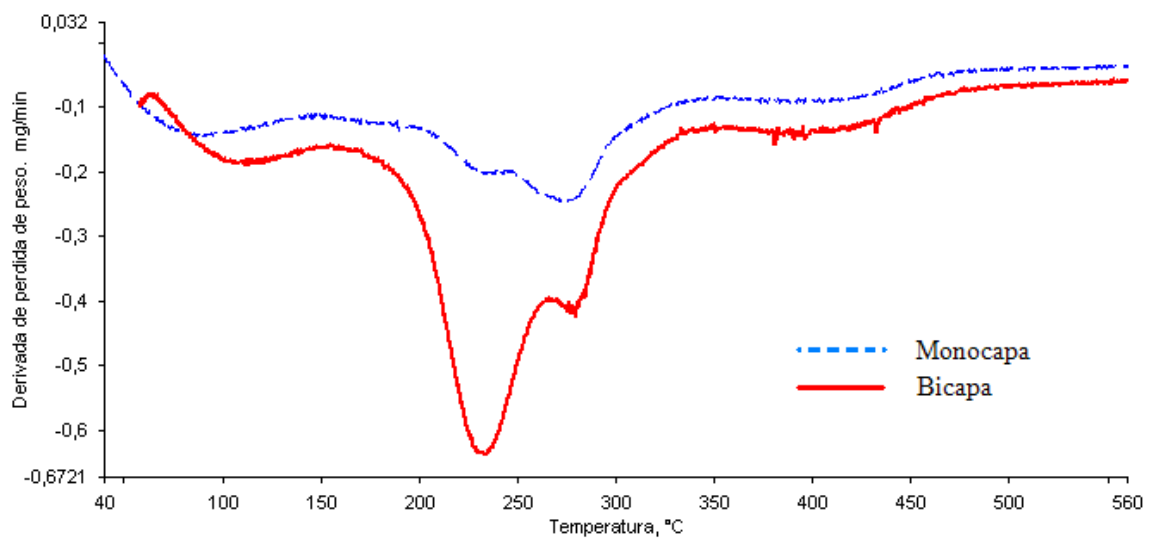


Figura 4.6. Comparación de termogramas de clinoptilolita modificada presentando una configuración superficial de monocapa y bicapa.

la configuración superficial de bicapa, el pico que corresponde a la pérdida de peso del surfactante, 230°C, es mucho mayor en el caso de bicapa que en el de monocapa, ya que la cantidad de HDTMA en la superficie de la clinoptilolita es mayor en esta configuración. Esto concuerda con los resultados obtenidos en estudios similares por otros autores [37].

Al conocer los componentes que se descomponen a una temperatura específica, representados por los picos en la curva de la derivada de la pérdida de peso y la curva de pérdida de peso, se pueden calcular las fracciones peso de cada componente para una muestra dada, estos resultados se presentan en la tabla 4.3.

Considerando el peso inicial de la muestra puede calcularse la cantidad real de HDTMA presente en la zeolita, para la configuración superficial de monocapa, se obtiene una cantidad de HDTMA adsorbida de 255 mmol/kg, este valor es muy cercano al 50% de la capacidad total de adsorción, considerando este valor y los resultados de los estudios de potencial zeta es muy probable que la configuración superficial del HDTMA en la clinoptilolita sea muy aproximada a monocapa.

4.3 Adsorción de Trihalometanos sobre Clinoptilolita Modificada con HDTMA

En esta sección se presentan los resultados experimentales de la adsorción de THMs sobre clinoptilolita modificada con HDTMA a 18, 28 y 37°C, se discute 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 las isotermas de adsorción pueden ser representados por la isoterma de Langmuir. Los parámetros de estas isotermas se evaluaron usando un método de mínimos cuadrados que se basó en el algoritmo de optimización de

Tabla 4.3. Resultados del cálculo de fracciones de pérdida de peso de análisis termogravimétrico.

Muestra	Hidratación (% peso)	Heulandita (% peso)	HDTMA (% peso)	Hidratación de celda (% peso)
Clinoptilolita	7.72	0.34	0	1.91
Clinoptilolita Monocapa	3.97	0	6	1.09
Clinoptilolita Bicapa	5.35	0	9.46	1.72

Rosenbrock-Newton, el cual empleó la función objetivo siguiente:

$$R = \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2 = \text{Mínimo} \quad (4.2)$$

También, se calculó el porcentaje de desviación promedio para cada isoterma por medio de la ecuación siguiente:

$$\% \text{Desv} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right] \times 100\% \quad (4.3)$$

Donde N es el número de datos experimentales, q_{exp} es la masa adsorbida experimental, mg/g y q_{cal} es la masa adsorbida calculada con la isoterma, mg/g.

En las Figuras 4.7 a 4.10 se muestran las isotermas de adsorción para cloroformo, diclorobromometano, clorodibromometano y bromoformo sobre clinoptilolita natural modificada con HDTMA.

4.3.2 Efecto de la Temperatura Sobre la Adsorción.

Todos los resultados del equilibrio de adsorción pueden ser representados usando la ecuación de Langmuir, se observa un aumento considerable en la capacidad de adsorción al modificar la superficie de la clinoptilolita, ya que la adsorción era prácticamente nula al utilizar clinoptilolita natural (Figura 4.11). Se pueden observar ligeras diferencias en la capacidad de adsorción para cada contaminante, en el siguiente orden, de mayor a menor capacidad máxima de adsorción, para las tres temperaturas a las que fueron realizados los experimentos: bromoformo > clorodibromometano > diclorobromometano > cloroformo.

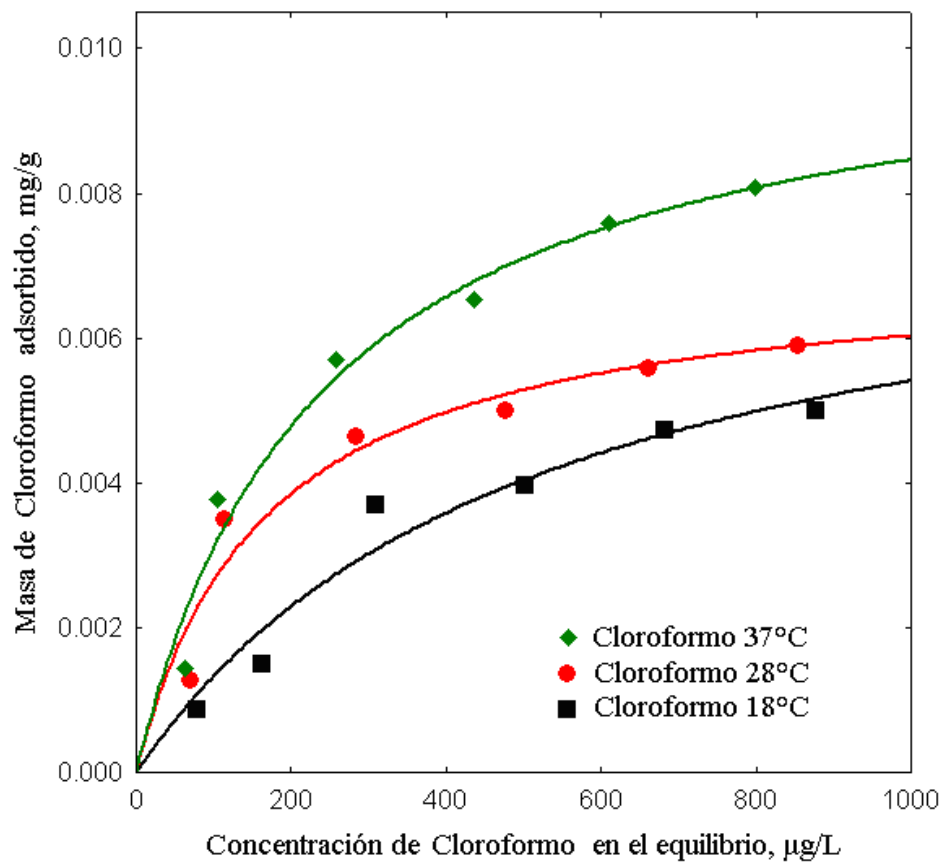


Figura 4.7. Isoterma de adsorción de cloroformo sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

T = 18, 28 y 37°C.

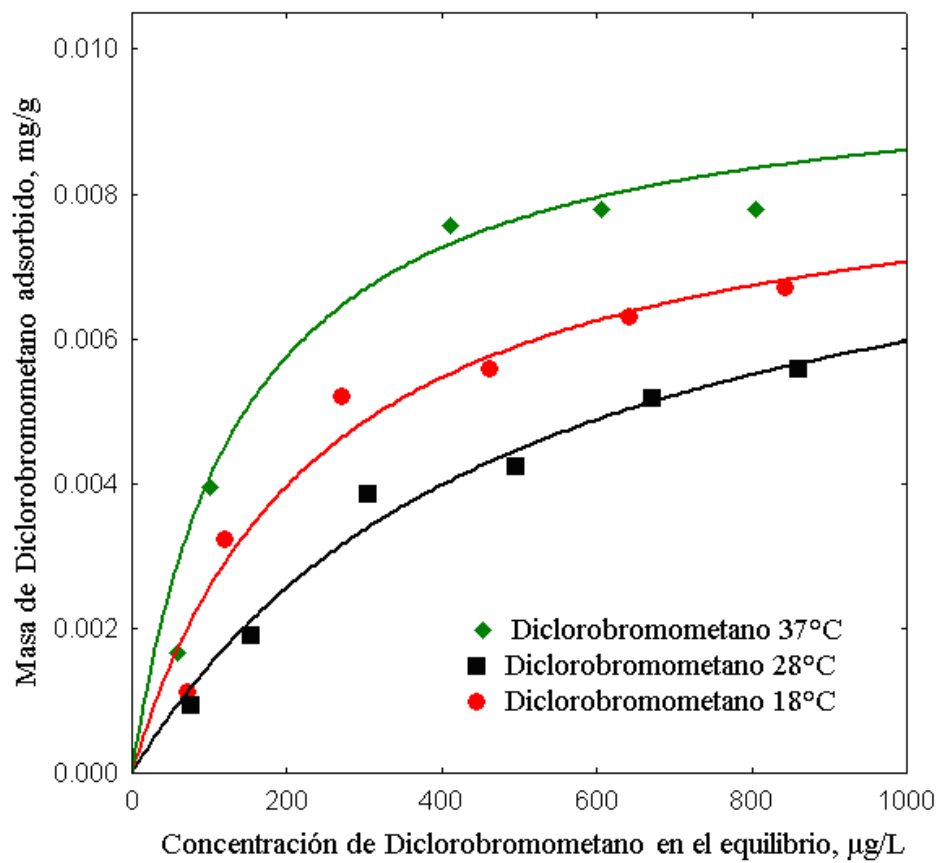


Figura 4.8. Isotermas de adsorción de diclorobromometano sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

T = 18, 28 y 37°C.

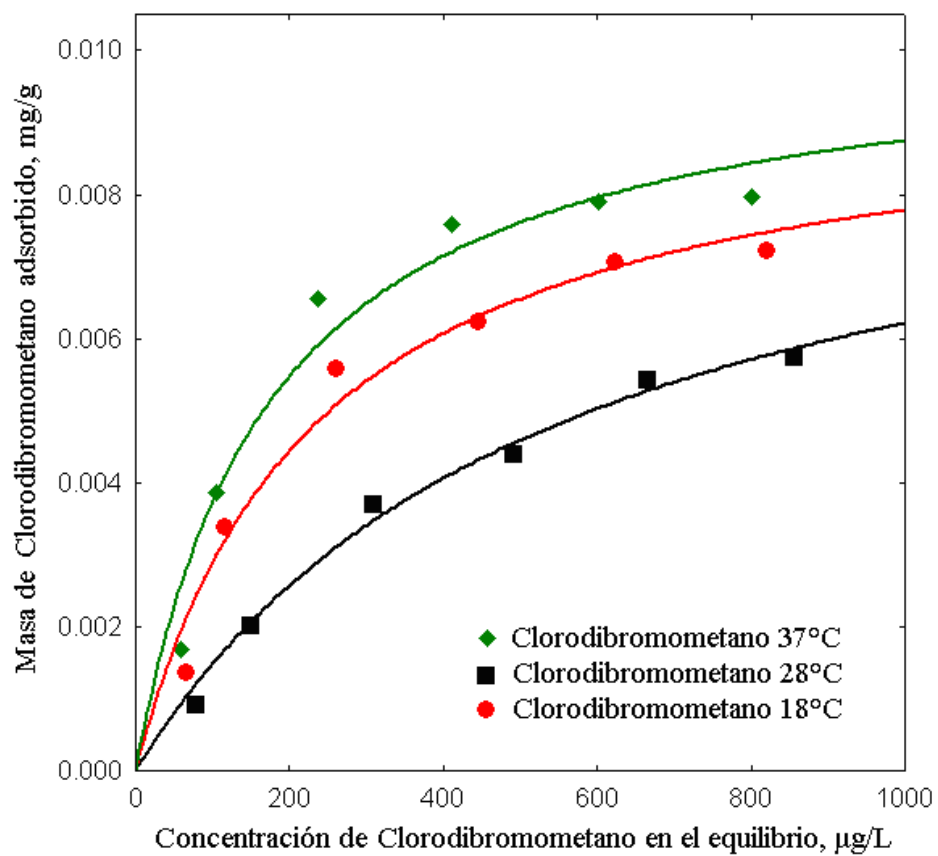


Figura 4.9. Isotermas de adsorção de clorodibromometano sobre clinoptilolita modificada com HDTMA.

T = 18, 28 y 37°C.

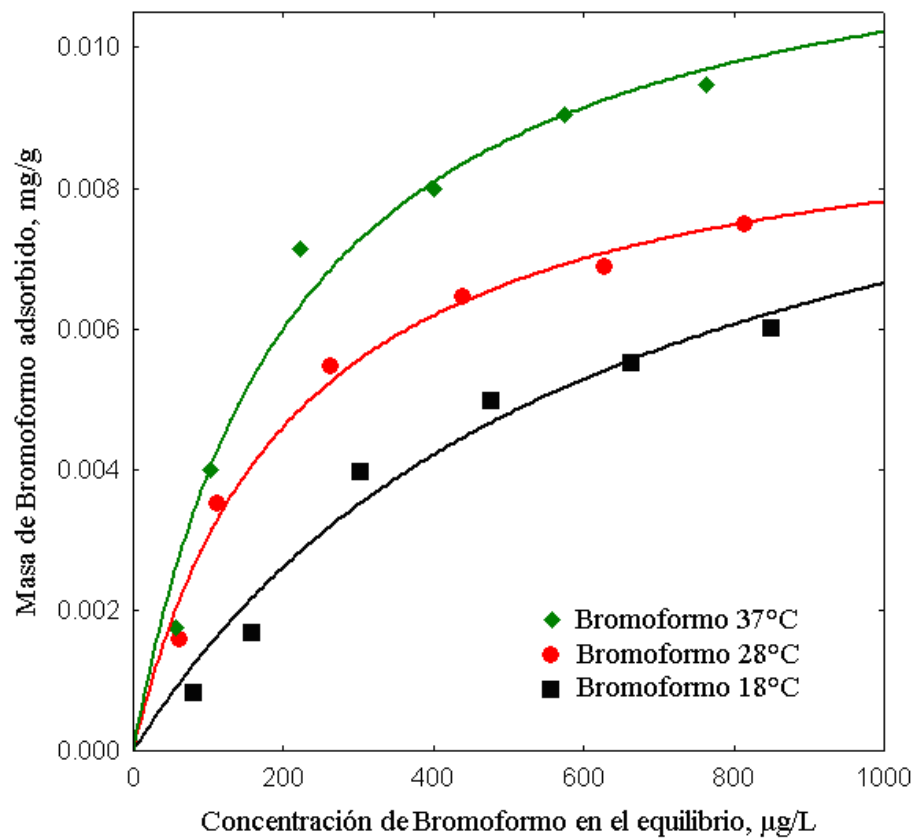


Figura 4.10. Isothermas de adsorción de bromoformo sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

T = 18, 28 y 37°C.

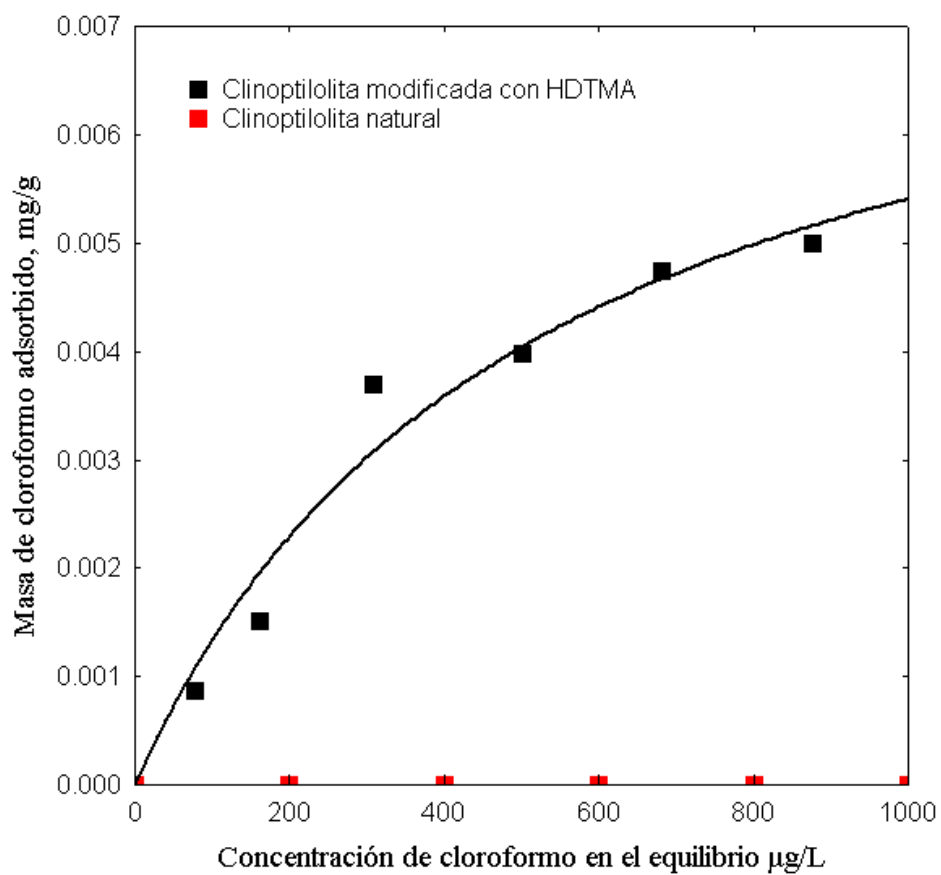


Figura 4.11. Comparación de isotermas de adsorción de THMs sobre clinoptilolita natural y modificada.

T = 18°C

De las graficas se puede deducir que los cuatro contaminantes presentan la misma tendencia, en el intervalo estudiado y para todos los THMs se presenta una mayor adsorción al aumentar la temperatura del sistema [35]. Esto podría estar relacionado con el efecto del aumento de la temperatura sobre la solubilidad en agua de estos compuestos, como se puede observar en la tabla 4.4, al aumentar la temperatura del sistema, la solubilidad del cloroformo en agua disminuye, facilitando la adsorción de éste por la clinoptilolita modificada, dada su superficie con características hidrofóbicas. Se observa el mismo efecto para los demás trihalometanos, como se puede corroborar por los resultados experimentales.

4.3.2.1 Determinación del Calor Isostérico de Adsorción.

Se utilizaron los resultados de adsorción de las figuras 4.7 a 4.10 para evaluar el calor isostérico de adsorción de la remoción de THMs en solución acuosa usando clinoptilolita modificada con HDTMA, cuando se presenta una adsorción de .004 mg de THM / g de clinoptilolita.

Se seleccionó la adsorción de .004 mg/g como grado de recubrimiento para cada THM para fines comparativos. A continuación se presentan las gráficas de $\ln C$ contra $1/T$ de las intersecciones de .004 mg/g con las isotermas a tres distintas temperaturas, con el objetivo de conocer la pendiente de la línea generada y obtener el calor isostérico de adsorción, Figuras 4.12 a 4.15, como se describe en el apartado 2.6.

En la tabla 4.5 se observan los resultados de la determinación del calor isostérico de adsorción. Se presentan valores de calor de adsorción entre 47 y 56 kJ/mol, estos valores relativamente altos, indican una alta probabilidad de que la adsorción sea de tipo químico, contrariamente a los calores de adsorción bajos que se observan al presentarse fisiorción, como es el caso del mecanismo de partición [25, 38].

Tabla 4.4. Efecto del aumento en la temperatura sobre la solubilidad en agua del cloroformo.

THM	Temperatura (°C)	Solubilidad en agua (g/kg)
Cloroformo	0	10.62
	10	8.95
	20	8.22
	25	7.43

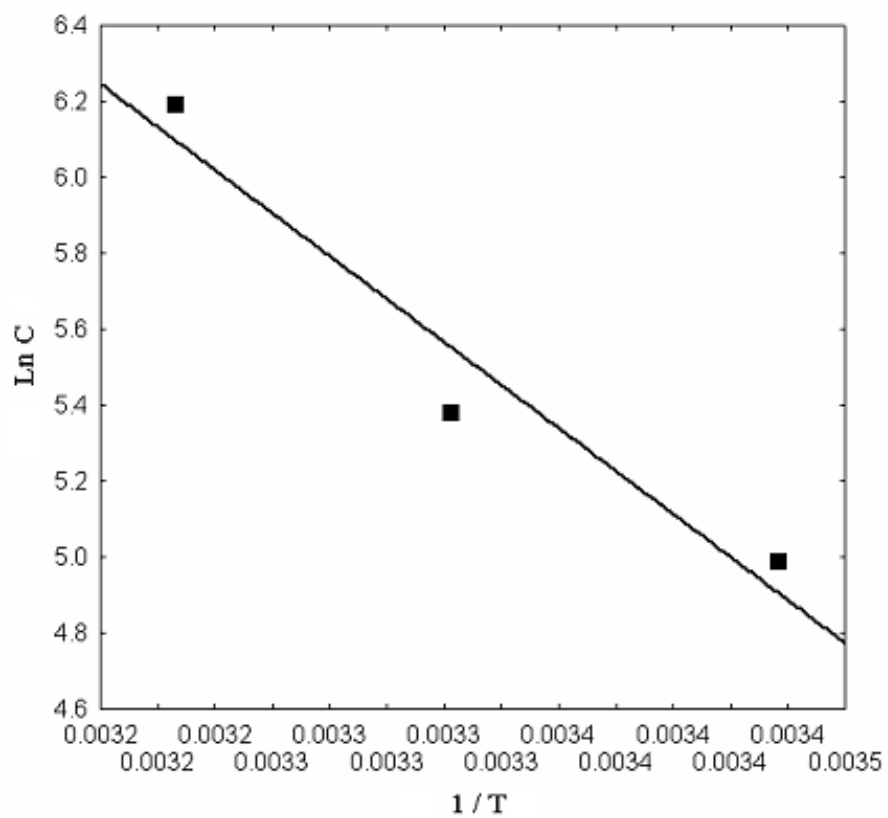


Figura 4.12. Gráfica de Ln C vs 1/T para la adsorción de cloroformo sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

Grado de recubrimiento = .004 mg/g

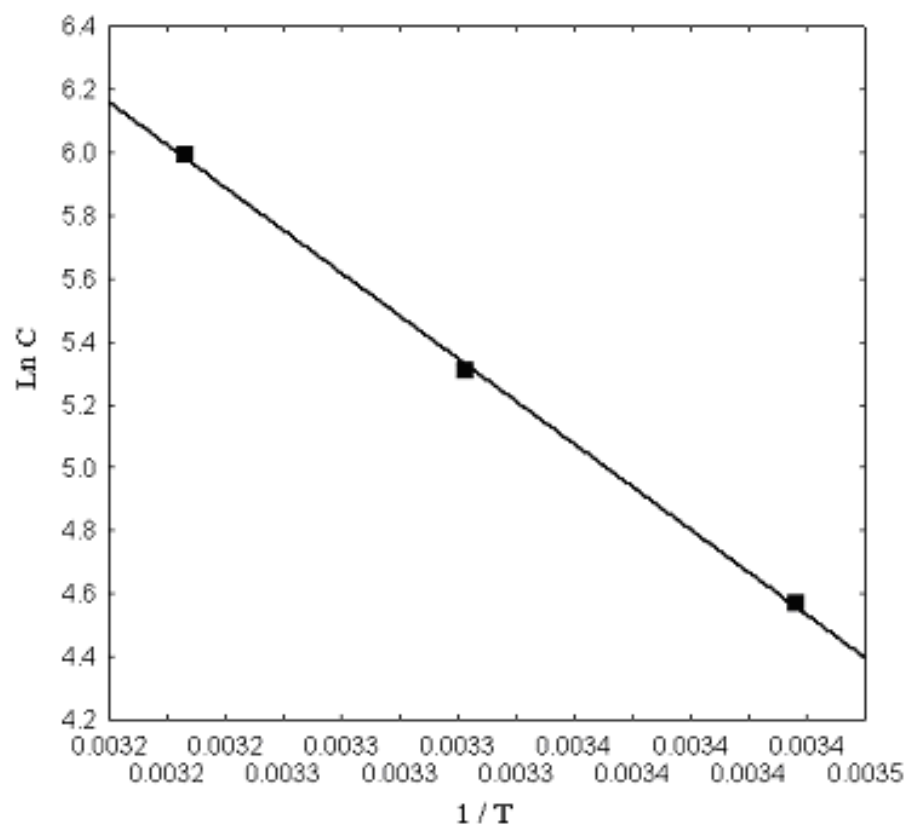


Figura 4.13. Grafica de Ln C vs 1/T para la adsorción de diclorobromometano sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

Grado de recubrimiento = .004 mg/g

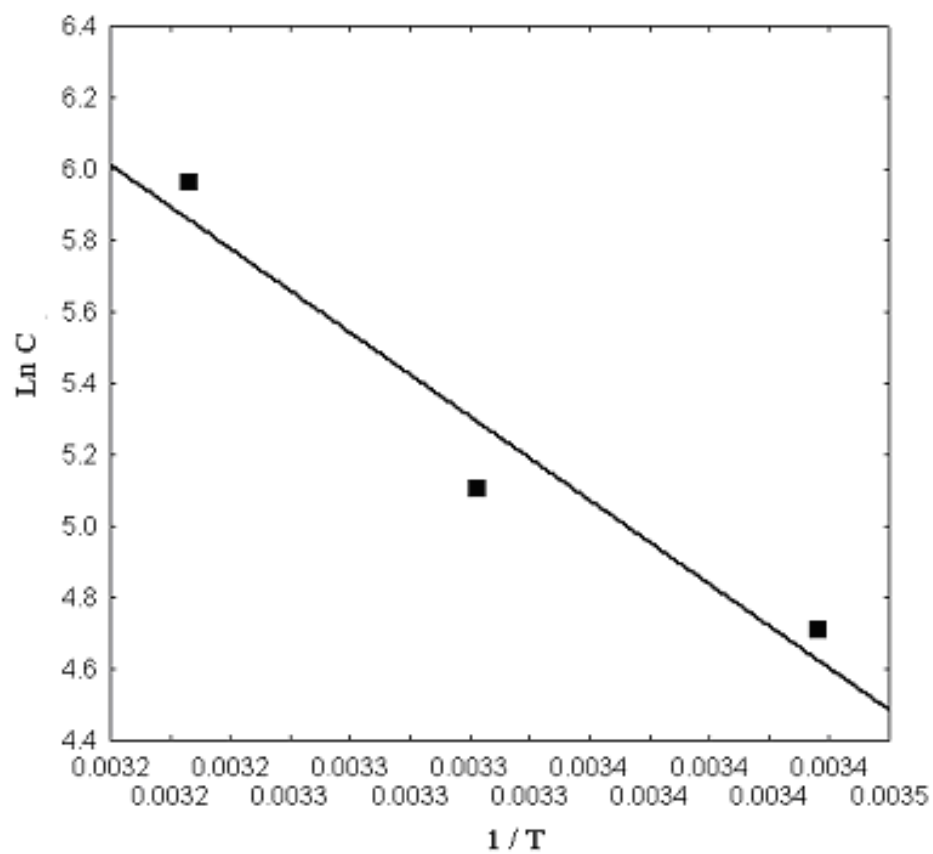


Figura 4.14. Gráfica de Ln C vs 1/T para la adsorción de clorodibromometano sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

Grado de recubrimiento = .004 mg/g

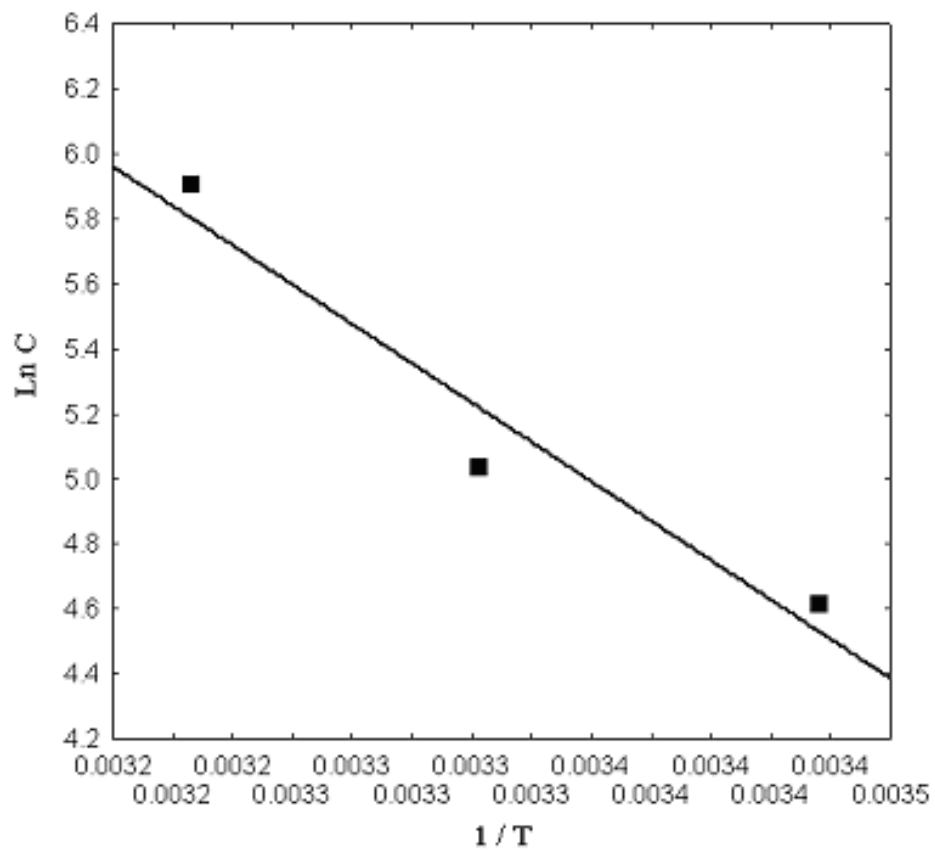


Figura 4.15. Gráfica de Ln C vs 1/T para la adsorción de bromoformo sobre clinoptilolita modificada con HDTMA.

Grado de recubrimiento = .004 mg/g

Tabla 4.5. Calor isostérico de adsorción para THMs sobre clinoptilolita natural modificada con HDTMA

THM	Grado de recubrimiento / adsorción (mg/g)	Calor isostérico de adsorción (kJ/mol)
Cloroformo	.004	47.06
Diclorobrometano	.004	56.38
Clorodibromometano	.004	48.82
Bromoformo	.004	50.33

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Del presente trabajo se puede deducir que en todo el rango analizado la adsorción de HDTMA en clinoptilolita pudo ser modelada por la ecuación de Langmuir. La adsorción de HDTMA sobre la clinoptilolita, al parecer fue controlada por la capacidad de intercambio catiónico externo (CICE). Los cationes de HDTMA solo tuvieron acceso a la superficie externa de la clinoptilolita, presentando una considerable disminución de área superficial y un cambio en el potencial zeta.

Las técnicas de caracterización realizadas en esta investigación presentan valores normalmente reportados en la literatura para clinoptilolita natural, excepto para aquellas en las que el tamaño de partícula influye significativamente en su resultado, tal es el caso de las propiedades de textura y la capacidad de intercambio catiónico.

La superficie de la clinoptilolita progresivamente pierde su carga negativa al ponerla en contacto con HDTMA y se hace más hidrofóbica, las moléculas de surfactante son demasiado grandes como para poder penetrar los canales de la zeolita y solo tienen exceso al área externa. Al punto en que se presenta la configuración de monocapa los cationes de la superficie de la zeolita han sido solo reemplazados por HDTMA y las cadenas alquilo de éste mantienen a los aniones que interactuaban con la zeolita en solución, por lo tanto la superficie de la zeolita modificada no presenta carga y esta en su punto de mayor hidrofobicidad.

Todos los datos de equilibrio de adsorción de THMs se ajustan a la ecuación de Langmuir, se pueden observar ligeras diferencias en la capacidad de adsorción para cada

contaminante, en el siguiente orden, para las tres temperaturas a las que fueron realizados los experimentos: bromoformo > clorodibromometano > diclorobromometano > cloroformo.

Los cuatro compuestos presentan la misma tendencia, en el intervalo estudiado y para todos los THMs se presenta una mayor adsorción al aumentar la temperatura del sistema, esto se puede explicar tomando en cuenta que la solubilidad en agua de este tipo de compuestos es inversamente proporcional a la temperatura del sistema.

Se presentan valores de calor isostérico de adsorción entre 47 y 56 kJ/mol, estos valores relativamente altos, indican una alta probabilidad de que la adsorción sea de tipo químico.

5.2 Recomendaciones

Es recomendable estudiar el efecto del uso de clinoptilolita modificada con HDTMA presentando una configuración de bicapa en la superficie.

Se sugiere la realización de un estudio detallado de la desorción de THMs de la clinoptilolita modificada con HDTMA, considerando también los tiempos a los que se logra un nivel adecuado de adsorción y desorción y así conocer las ecuaciones que rigen su cinética y poder considerar su uso en la práctica.

ANEXOS

ANEXO A

Resultados de la Influencia del pH Sobre la Carga Superficial de la Clinoptilolita y Clinoptilolita Modificada.

Tipo de adsorbente	pH	PZ (mV)
Clinoptilolita	2.5	-6.03
	3.4	-14.4
	4.4	-19.6
	6.3	-28
	7.4	-31.05
	8.8	-33.05
	10.2	-35.7
	10.6	-40.75
Clinoptilolita presentando monocapa de HDTMA	3.3	4.92
	4.6	3.29
	5.9	2.26
	6.2	1.46
	7	-2.82
	8.4	-5.05
	9.8	-8.25
Clinoptilolita presentando monocapa de HDTMA	3.3	25.02
	4.9	22.18
	5.6	20.02
	6.1	17.97
	7.3	15.02
	8.4	8.14
	9.7	2.03

ANEXO B

Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del
Equilibrio de Adsorción de Cloroformo Sobre Zeolita Modificada
con HDTMA a 18, 28 y 37°C

Temperatura (C)	Concentración de cloroformo inicial (µg/L)	Concentración de cloroformo en el equilibrio (µg/L)	Masa adsorbida (mg/g)	qm (mg/g)	k (L/mg)	r ²	%D
18	100	78.43	.000870	.008171	.001959	.9763	70.17
18	200	162.31	.001508				
18	400	307.6	.003696				
18	600	500.6	.003980				
18	800	681.4	.004744				
18	1000	875.9	.005000				
28	100	68.1	.001276	.007023	.006088	.9606	70.40
28	200	112.3	.003508				
28	400	283.8	.004648				
28	600	475	.005000				
28	800	660	.005600				
28	1000	852.3	.005908				
37	100	63.74	.001450	.01047	.004222	.9837	60.24
37	200	105.67	.003780				
37	400	258.21	.005700				
37	600	436.5	.006540				
37	800	610.6	.007576				
37	1000	798.0	.008080				

ANEXO C

Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del Equilibrio de Adsorción de Diclorobromometano Sobre Zeolita Modificada con HDTMA a 18, 28 y 37°C

Temperatura (C)	Concentración de diclorobromometano inicial ($\mu\text{g/L}$)	Concentración de diclorobromometano en el equilibrio ($\mu\text{g/L}$)	Masa adsorbida (mg/g)	q_m (mg/g)	k (L/mg)	r^2	%D
18	100	76.1	.000956	.008893	.002032	.9892	59.48
18	200	152.3	.001908				
18	400	303.3	.003860				
18	600	493.7	.004252				
18	800	670.3	.005188				
18	1000	860.29	.005600				
28	100	71.95	.001122	.008759	.004154	.9711	73.53
28	200	119.1	.003236				
28	400	269.7	.005212				
28	600	460.1	.005596				
28	800	642.1	.006316				
28	1000	841.9	.006716				
37	100	58.72	.001660	.009811	.007130	.9790	69.29
37	200	101.08	.003960				
37	400	258.21	.005700				
37	600	410.8	.007568				
37	800	605.4	.007784				
37	1000	805.5	.007780				

ANEXO D

Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del
Equilibrio de Adsorción de Clorodibromometano Sobre Zeolita Modificada con
HDTMA a 18, 28 y 37°C

Temperatura (C)	Concentración de clorodibromo- metano inicial (µg/L)	Concentración de clorodibromo- metano en el equilibrio (µg/L)	Masa adsorbida (mg/g)	qm (mg/g)	k (L/mg)	r ²	%D
18	100	76.89	.000930	.009588	.00184	.9946	38.57
18	200	149.2	.002032				
18	400	307.2	.003711				
18	600	490.1	.004396				
18	800	664.0	.005440				
18	1000	856.29	.005750				
28	100	65.85	.001366	.009572	.004343	.9822	57.21
28	200	115.3	.003388				
28	400	260.4	.005584				
28	600	443.8	.006248				
28	800	623.1	.007076				
28	1000	819.3	.007228				
37	100	57.94	.001690	.010274	.005722	.9769	56.72
37	200	103.85	.003850				
37	400	236.43	.006550				
37	600	410.5	.007580				
37	800	602.3	.007908				
37	1000	800.8	.007970				

ANEXO E

Datos Experimentales y Valores de los Parámetros de las Isotermas de Langmuir del
Equilibrio de Adsorción de Bromoformo Sobre Zeolita Modificada con
HDTMA a 18, 28 y 37°C

Temperatura (C)	Concentración de bromoformo inicial (µg/L)	Concentración de bromoformo en el equilibrio (µg/L)	Masa adsorbida (mg/g)	qm (mg/g)	k (L/mg)	r ²	%D
18	100	78.82	.000840	.010819	.001597	.9835	77.03
18	200	157.75	.001690				
18	400	300.9	.003965				
18	600	475.2	.004993				
18	800	661.9	.005520				
18	1000	849.8	.006010				
28	100	60.2	.001592	.009439	.004779	.9919	39.80
28	200	112.1	.003516				
28	400	262.8	.005488				
28	600	438.2	.006472				
28	800	627.7	.006892				
28	1000	812.6	.007496				
37	100	56.35	.001750	.012389	.004708	.9847	49.03
37	200	101.67	.004000				
37	400	221.98	.007130				
37	600	400.0	.008000				
37	800	573.7	.009050				
37	1000	763.3	.009470				

BIBLIOGRAFIA

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 American Water Works Association*, 81 (8), 41-53.
2. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-limites 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. Galal-Gorchev H., 1996. Chlorine in water disinfection. *Pure & Appl. Chem.* 9, 1731-1735.

9. Wallace B., Purcell M., Furlong J., 2002. Total Organic Carbon Analysis as a Precursor to Disinfection By-product in Portable water: Oxidation Technique Considerations. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 35-42.
10. US Environmental Protection Agency. Manual for Treatment Techniques for Meeting the Interim Primary Drinking Water Regulations, EPA-600/8-77-005, Cincinnati, OH, 1981.
11. 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.
12. US Environmental Protection Agency. Manual for Treatment Techniques for Meeting the Interim Primary Drinking Water Regulations, EPA-600/8-77-005, Update 2001.
13. Shigekazu N., Tomoko F. and Masami M. (1997). Ptsa (pressure and thermal swing adsorption) method to remove trihalomethanes from drinking water. *Water Science and Technology*, 35 (7), 243-250.
14. Giaya A., Thompson R. and Denkewicz R. (2000). Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 40, 205-218.
15. Dyer A. (1988). An introduction to zeolite molecular sieves. John Wiley & sons Ltd, New York, USA.
16. Bosch P. y Schifter Y. (1997). La Zeolita: Una piedra que hierve, Fondo de Cultura economica, Mexico, D.F.

17. Díaz Flores P., Leyva Ramos R., Fuentes Rubio L. y Mendoza Barron J. (2006). Adsorción de cromo (VI) en solución acuosa sobre zeolita modificada. XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ.
18. Hiemenz, P.C. (1977). Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker Inc. New York and Basel.
19. Miltner R.J., Baker D.B., Speth T.F. Fronk C.A. (1989). Treatment of seasonal pesticides in surface waters. *Journal American Water Works Association*. 43-52
20. Li Z., Roy S., Zou Y. and Bowman S. (1998). Long-Term Chemical and Biological Stability of Surfactant-Modified Zeolite. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2628-2632
21. Dentel S.K., Bottero J.Y., Khatib K., Demongeot H., Anselme C. y Duguet J.P. (1994). Adsorption of tannic acid, phenol and 2,4,5 trichlorofenol on organoclays. Submitted to *Water Research*
22. Burris, D.R., Antworth, C.P.J. (1992). *Journal Contam. Hydrol*. 10- 325-337
23. Zhang Z. Z., Sparks D.L. and Scrivner N.C. (1993). *Environmental Science Technology*. 27, 1625-1631.
24. Haggerty G.M., Bowman R.S. (1994). *Environmental Science Technology*. 28, 452-458.
25. Wang S., Gong W., Liu X., Gao B. and Yue Q. (2006). Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. *Separation and Purification Technology*. Article in Press

26. Li Z. and Bowman R. (1998). Sorption of Perchloroethylene by Surfactant-Modified Zeolite as Controlled by Surfactant Loading. *Environmental Science Technology*, *32*, 2278-2282
27. Li Z. and Bowman R. (1997). Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. *Environmental Science Technology*, *31*, 2407-2412
28. Li Z. and Bowman R. (2000). Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant-Modified Zeolite. *Environmental Science Technology*, *34*, 3756-3760
29. Li Z. (1999). Sorption Kinetics of Hexadecyltrimethylammonium on Natural Clinoptilolite. *Langmuir*, *15*, 6438-6445
30. Few A.B. and Ottewill R.H. (1956). Presence of Alcohol Sulfate Surfactant Using Orange II Dye. *Colloid Science*, *34*, 289-296
31. Gregg S.J. and Sing K.S.W. (1983). Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, *94*, 597-598
32. Adamson A. W. (1976). The Solid-Liquid Interface-Adsorption from Solution. *Physical Chemistry of Solutions*, *42*, 411-415.
33. Clesceri L., Greenberg A. and Eaton A. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. 20th edition.

34. 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.
35. 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.
36. Wien-Tien T., Chi Wei L. and Ting-Yi S. (2006). Adsorption of Bisphenol-A from Aqueous Solution into Minerals and Carbon Adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 134, 169-175.
37. Sullivan E.J., Hunter D.B. and Bowman R. (1997). Topological and Thermal Properties of Surfactant Modified Clinoptilolite Studied by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy and High Resolution Thermogravimetric Analysis. *Clays and Clay Minerals*, 45, 42-53
38. Yildiz N., Gonuls R., Koyuncu H. and Alimli A. (2005). Adsorption of Benzoic Acid and Hydroquinone by Organically Modified Bentonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects*, 260, 87-94