

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

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

3.2 Reactivos

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

3.3 Esquema general del procedimiento utilizado

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

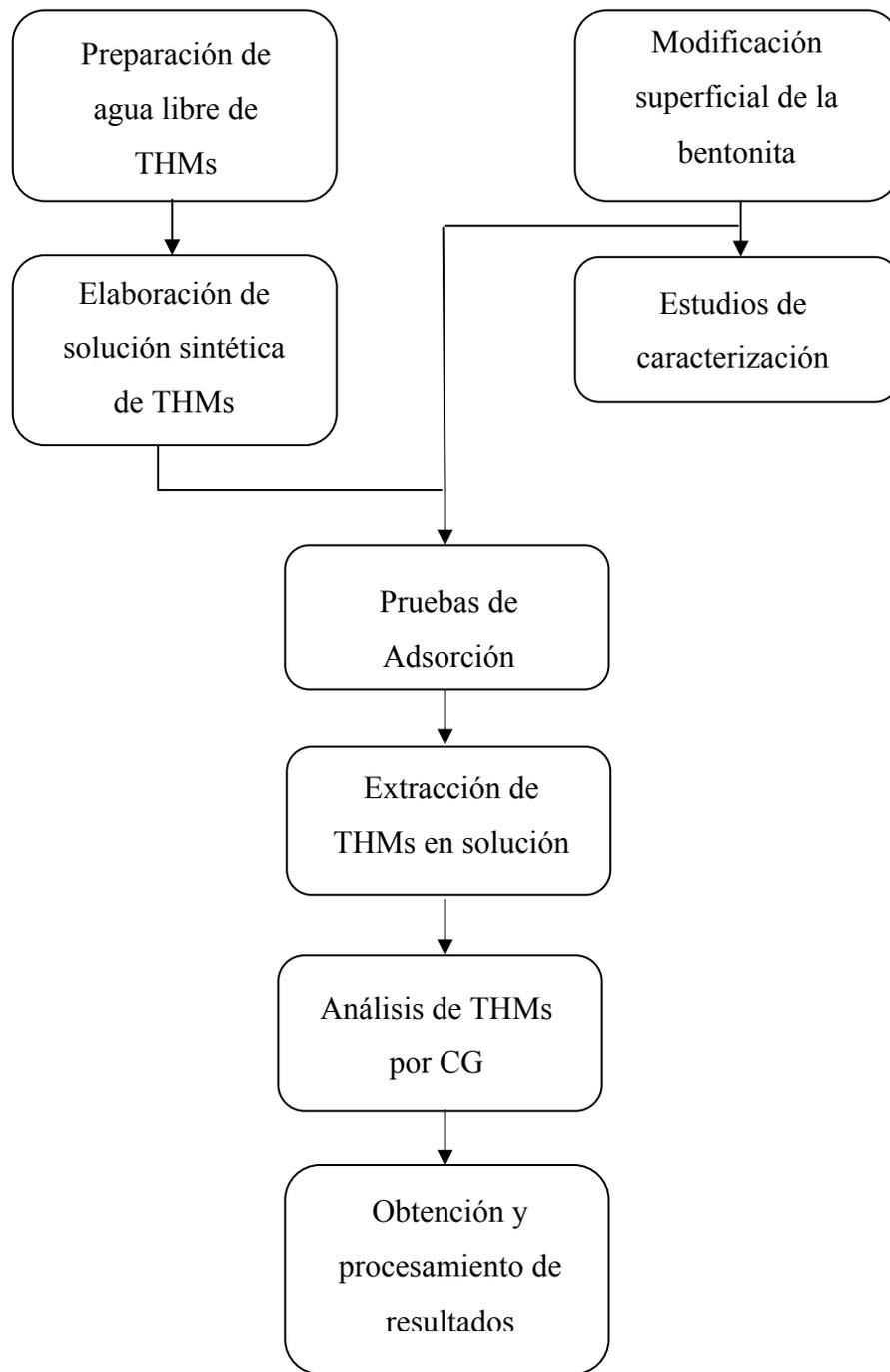


Figura 3.1 Diagrama de las principales actividades desarrolladas durante esta investigación.

3.4 Preparación de agua libre de THMs

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

3.5 Pretratamiento de la bentonita

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

3.6 Modificación de la bentonita con HDTMA

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

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

3.7 Determinación de la concentración de HDTMA en solución acuosa

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

3.7.1 Determinación de la curva de calibración de HDTMA

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

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

donde:

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

Abs = absorbancia, (nm).

k, b = constantes de ajuste.

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

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

3.8 Caracterización de la bentonita y organobentonita

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

3.8.1 Análisis de composición química

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

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

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

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

3.8.2 Difracción de rayos X

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

3.8.3 Capacidad de intercambio catiónico

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

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

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

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

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

donde:

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

V = volumen extraído, (L).

F_d = factor de dilución.

M = masa de bentonita, (g).

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

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

3.8.4 Análisis por infrarrojo

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

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

3.8.5 Microscopía electrónica de barrido

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

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

3.8.6 Propiedades de textura

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

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

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

con un tapón de hule, se colocó en uno de los puertos de desgasificación y se aplicó vacío al tubo portamuestra hasta alcanzar una presión menor de 100 μm de Mercurio. El tubo portamuestra se quitó del puerto de desgasificación y enseguida, se pesó el portamuestra con el N_2 . Se pesaron aproximadamente 0.5 g del mineral natural o modificado previamente secado en una estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$. Después, se efectuó la desgasificación automática de la muestra hasta alcanzar un vacío menor de 100 μm de Mercurio, esta presión se alcanzó en un período de 12 a 16 horas. Una vez que se alcanzó esta presión de vacío, el tubo portamuestra se desmontó del puerto de desgasificación, se pesó y por diferencia se calculó el peso de la muestra después de desgasificar. El tubo portamuestras se colocó en el puerto de análisis del equipo de fisisorción y se procedió a realizar el análisis automáticamente por medio del software del equipo.

3.8.7 Análisis termogravimétrico

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

3.8.8 Potencial zeta

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

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

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

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

3.9 Determinación de datos experimentales de equilibrio de adsorción

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

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

3.9.1 Efecto de la temperatura en la adsorción de THMs

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

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

3.9.2 Efecto del pH en la adsorción de THMs

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

3.9.3 Determinación de la Cinética de Adsorción

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

3.10 Determinación de THMs por cromatografía de gases

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

3.10.1 Técnica de extracción para curva de calibración

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

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

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

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

3.10.2 Extracción de la Muestra

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

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

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

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

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

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

3.10.3 Análisis cromatográfico

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

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

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

3.11 Manejo de datos

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