

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Adsorción de HDTMA

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

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

4.2 Caracterización

4.2.1 Composición química

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

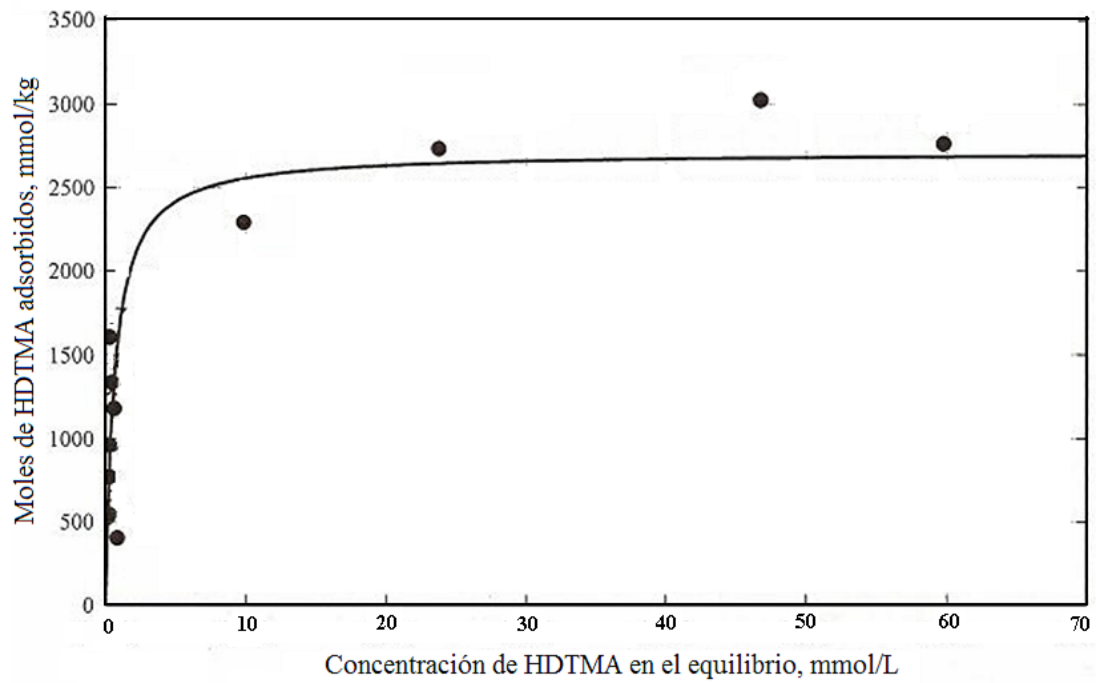


Figura 4.1 Isotherma de adsorción de HDTMA en solución acuosa sobre bentonita natural.

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

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

4.2.2 Difracción de rayos X

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

4.2.3 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

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

Tabla 4.1 Composición química de la bentonita expresada como óxidos.

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

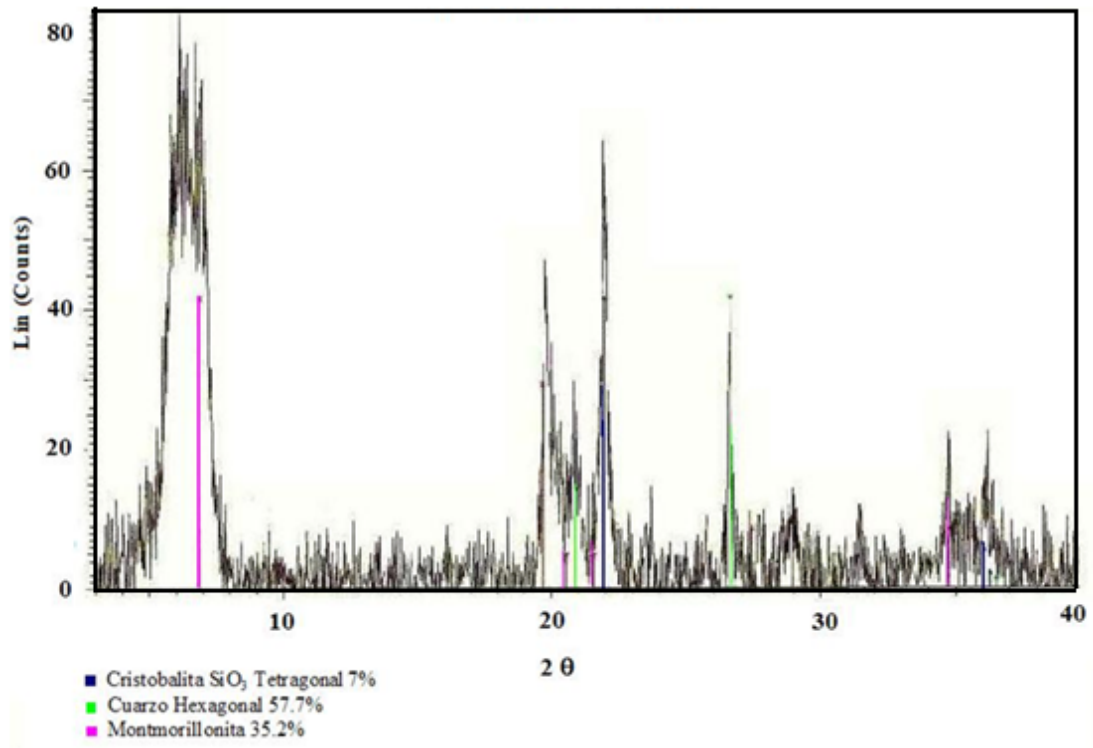


Figura 4.2 Difractograma de la bentonita natural.

4.2.4 Análisis por infrarrojo

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

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

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido

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

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

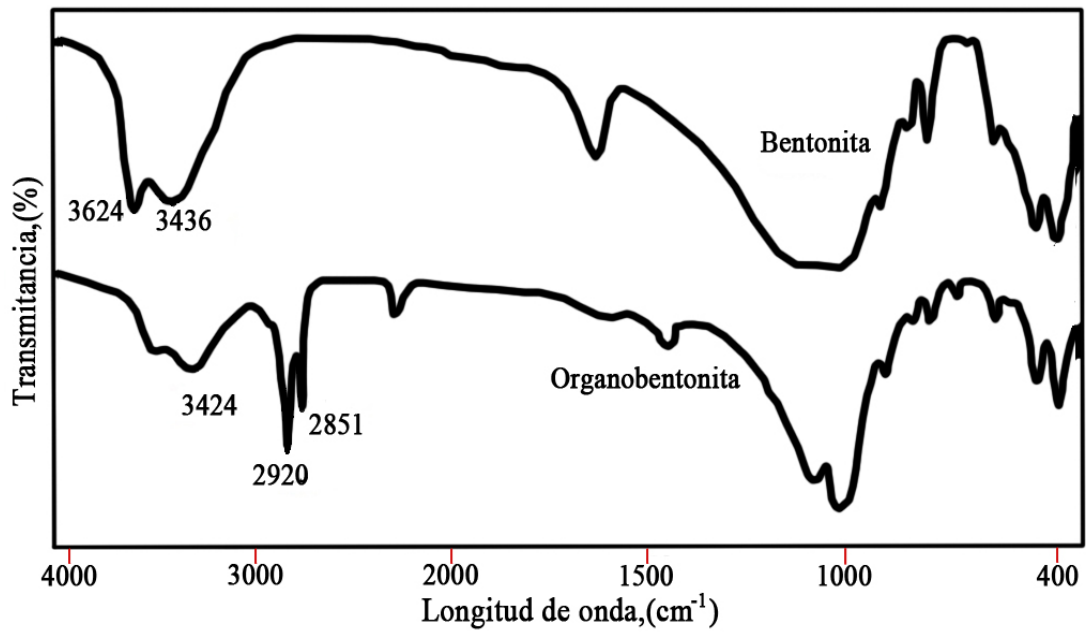


Figura 4.3 Espectros de infrarrojo de la bentonita natural y la bentonita modificada con HDTMA.

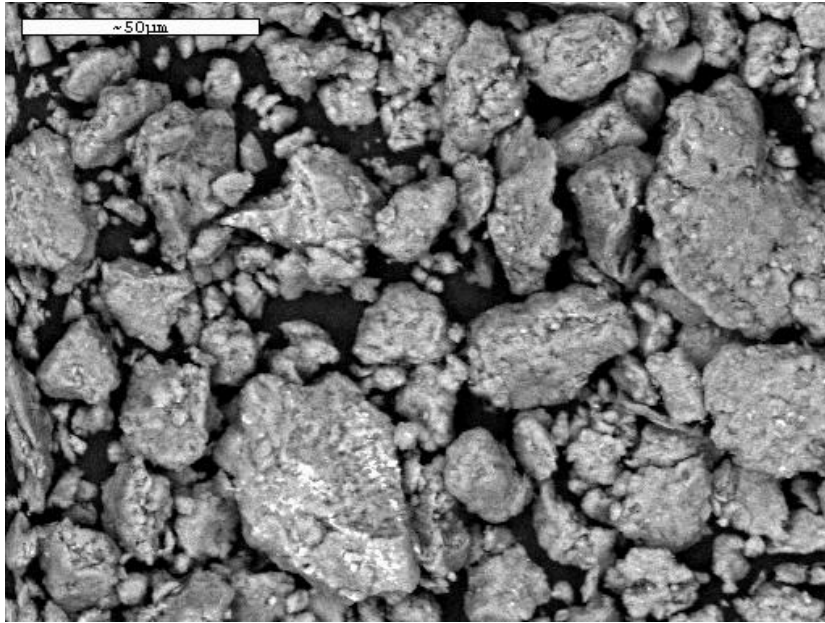


Figura 4.4 Microfotografía de la superficie de la bentonita natural.

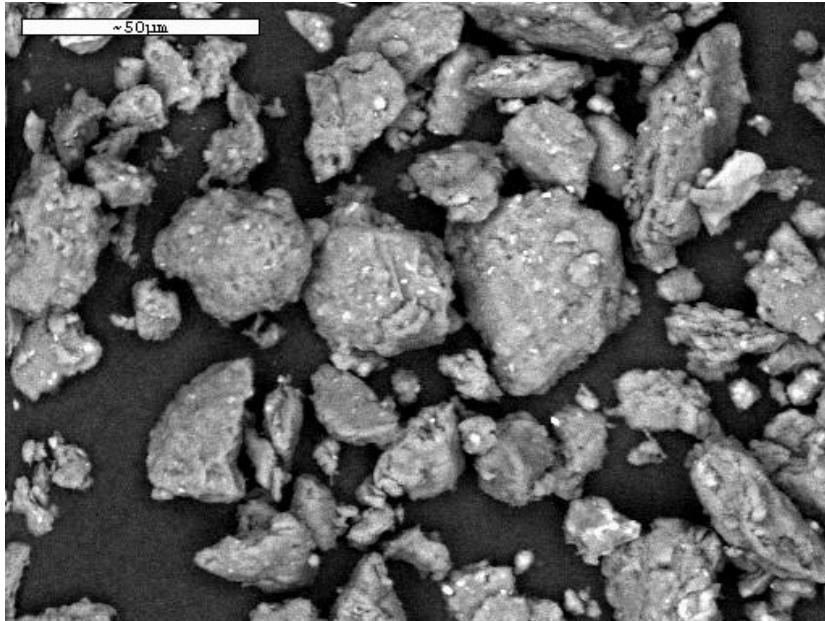


Figura 4.5 Microfotografía de la superficie de la bentonita modificada con HDTMA.

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

4.2.6 Propiedades de textura

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

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

4.2.7 Análisis termogravimétrico

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

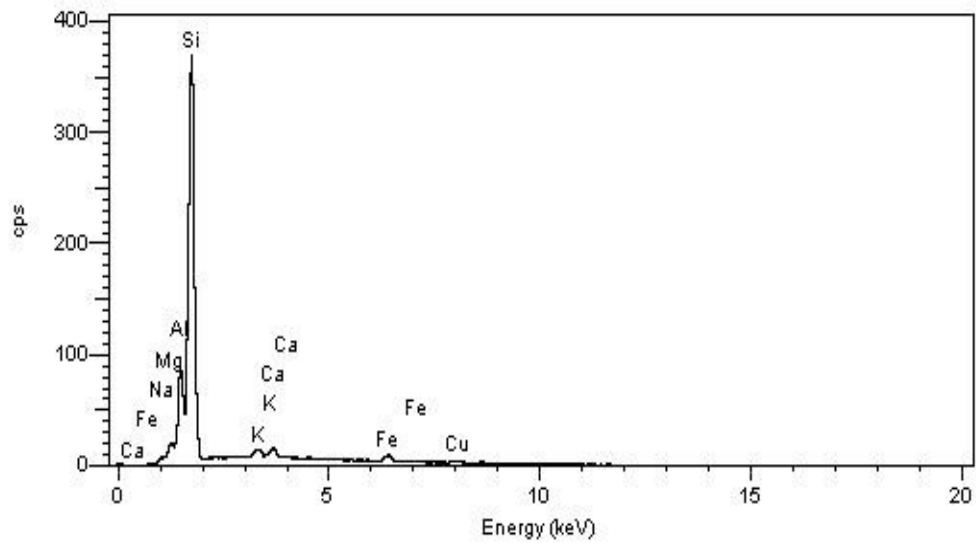


Figura 4.6 Microanálisis por EDAX de rayos X de la superficie de una partícula de bentonita natural.

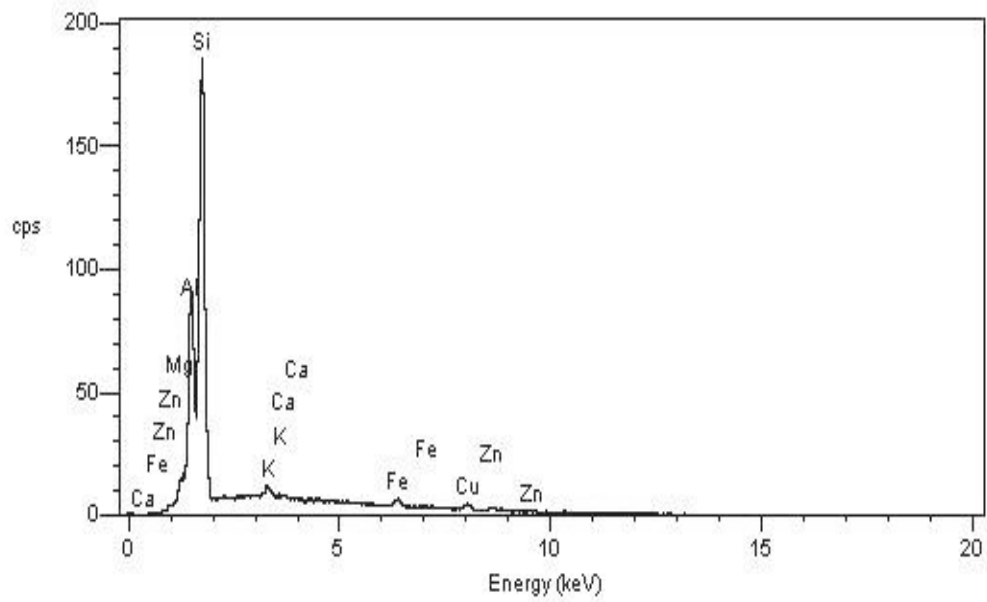


Figura 4.7 Microanálisis por EDAX de rayos X de la superficie de una partícula de bentonita modificada con HDTMA.

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

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

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

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

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

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

4.2.8 Potencial zeta

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

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

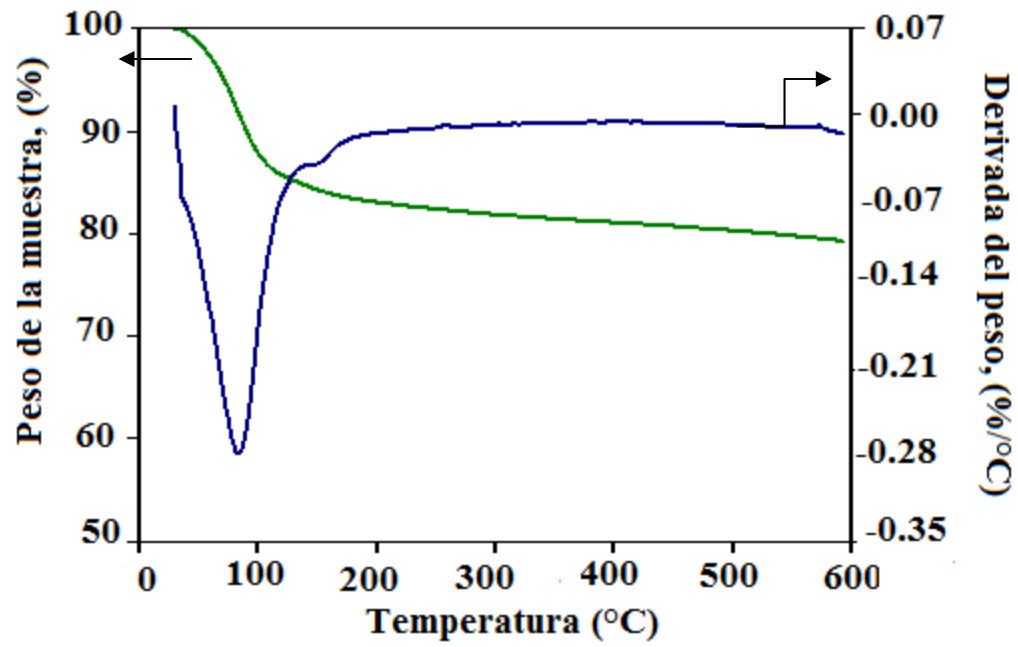


Figura 4.8 Termograma de la bentonita natural.

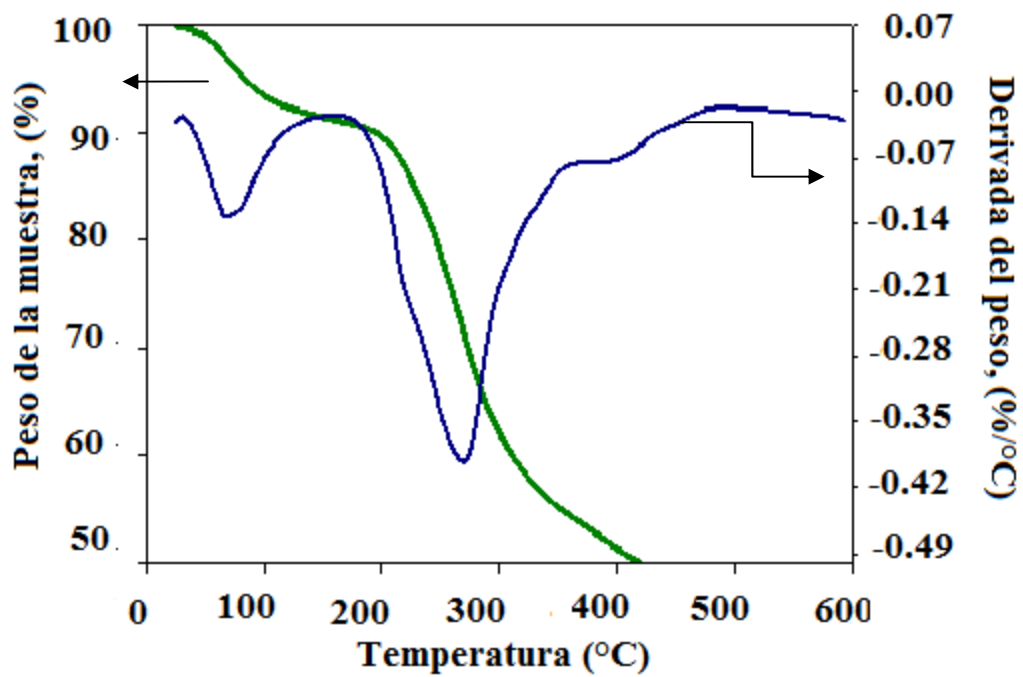


Figura 4.9 Termograma de la bentonita modificada con HDTMA.

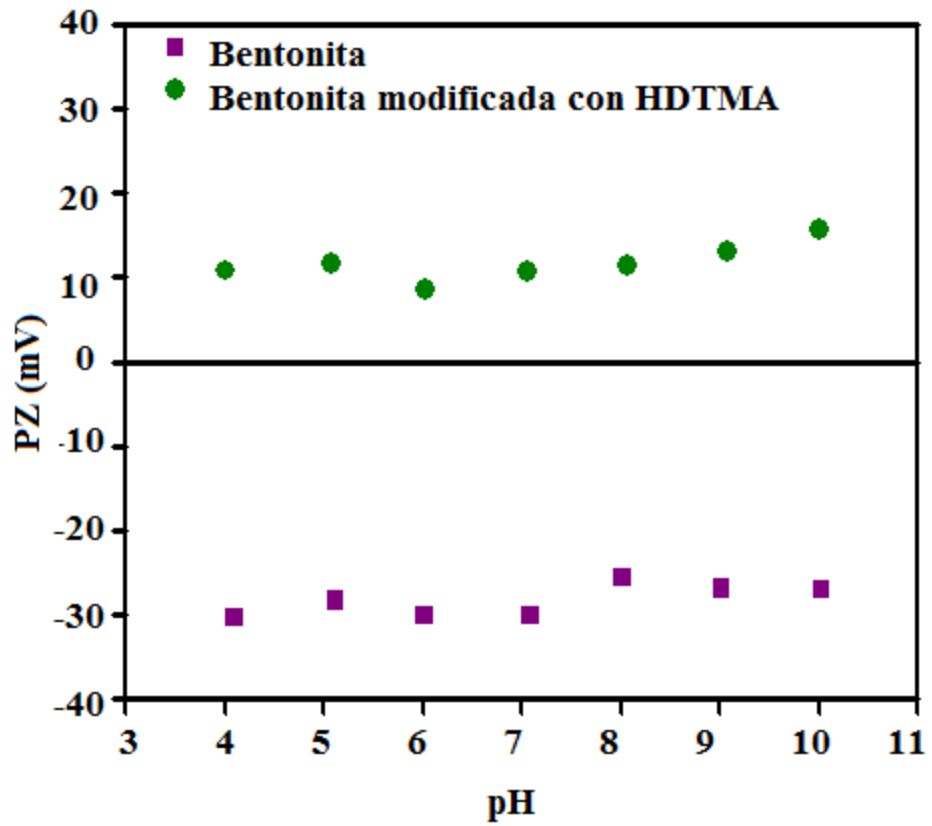


Figura 4.10 Efecto del pH en el potencial zeta de la bentonita y la bentonita modificada con HDTMA.

4.3 Adsorción de trihalometanos sobre organobentonita

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

4.3.1 Correlación de los datos experimentales de las isothermas de adsorción

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

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

4.3.2 Efecto de la temperatura sobre la adsorción

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

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

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

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

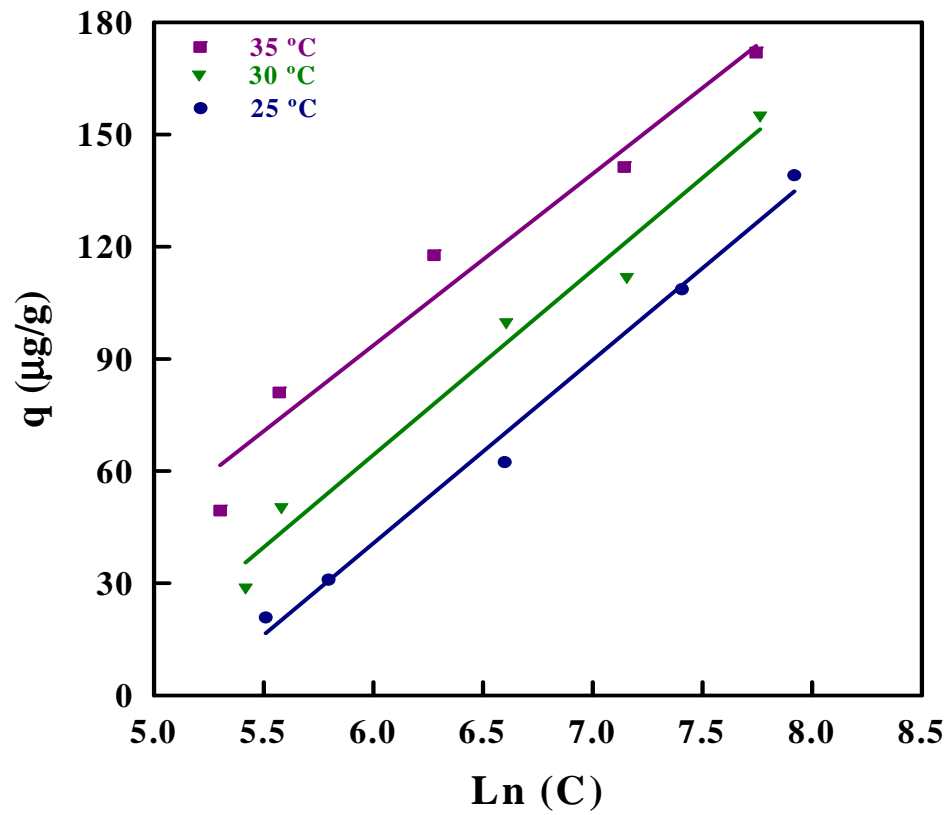


Figura 4.11 Isotherma de Temkin para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

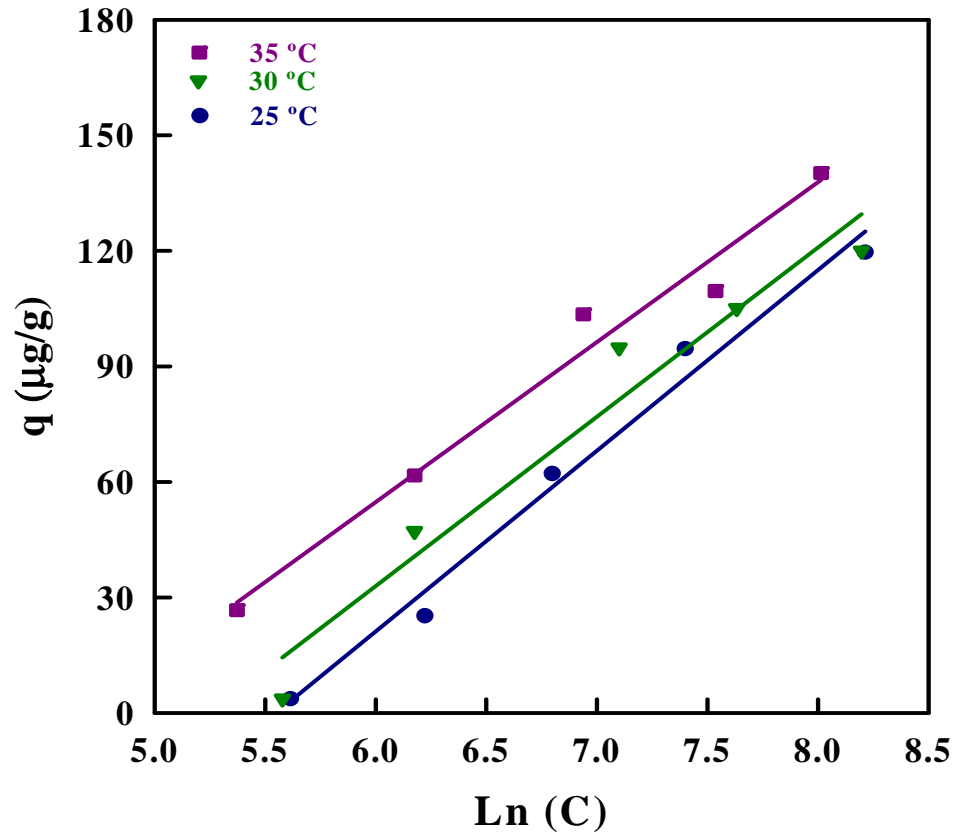


Figura 4.12 Isotherma de Temkin para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

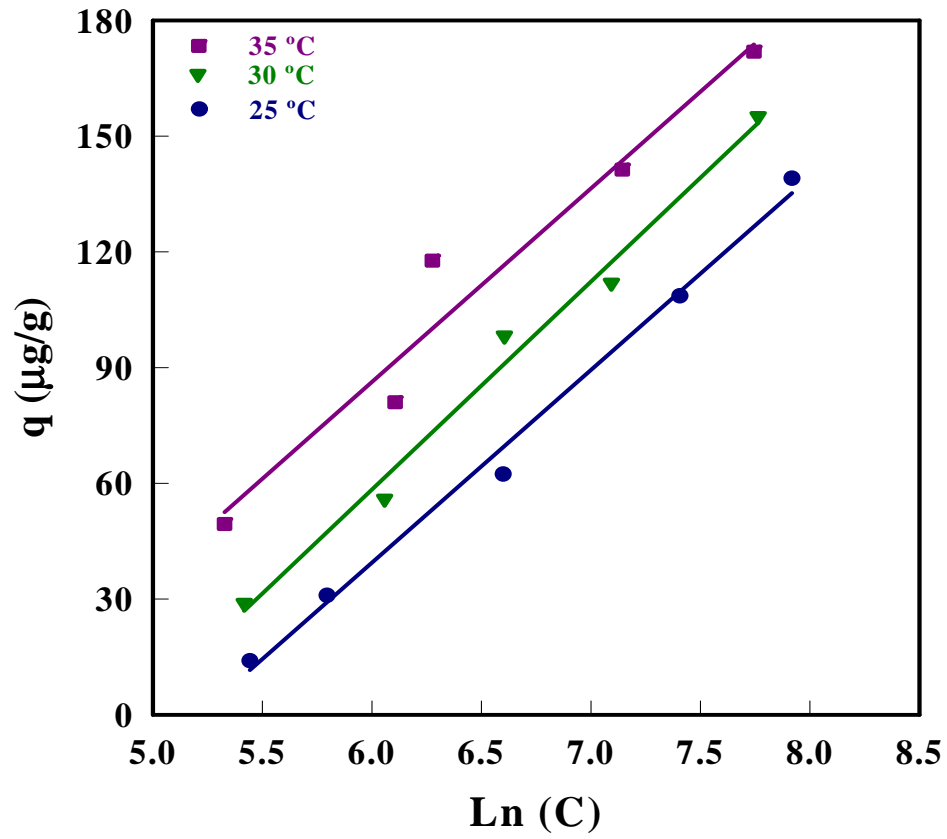


Figura 4.13 Isoterma de Temkin para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

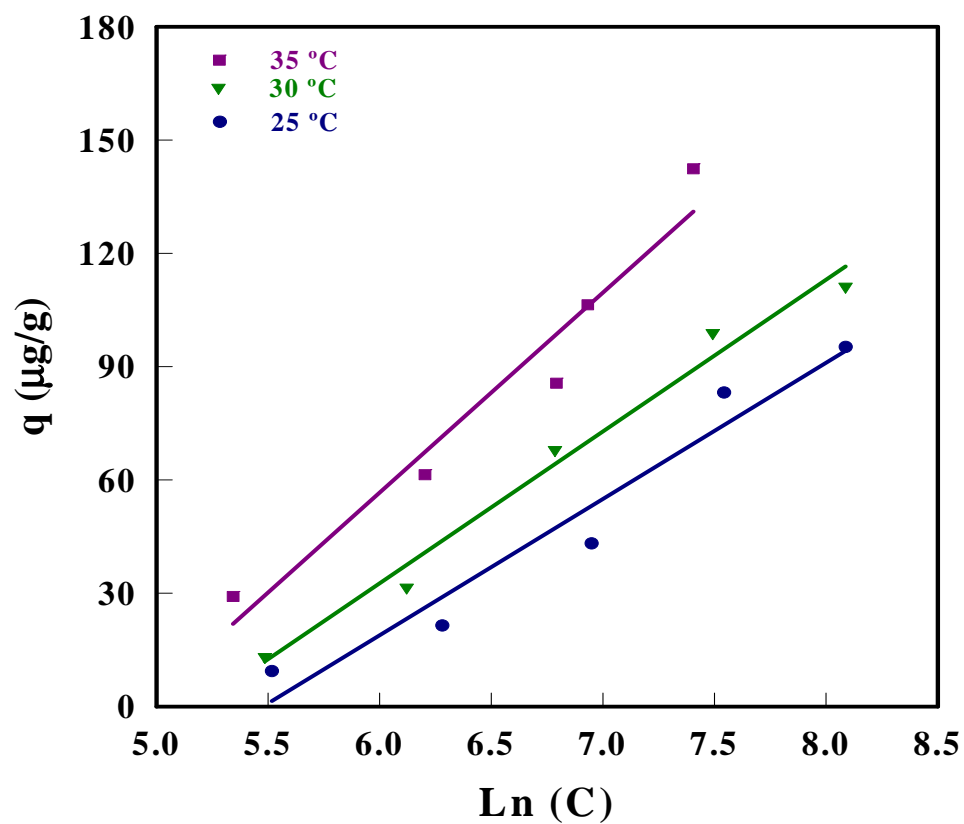


Figura 4.14 Isotherma Temkin para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

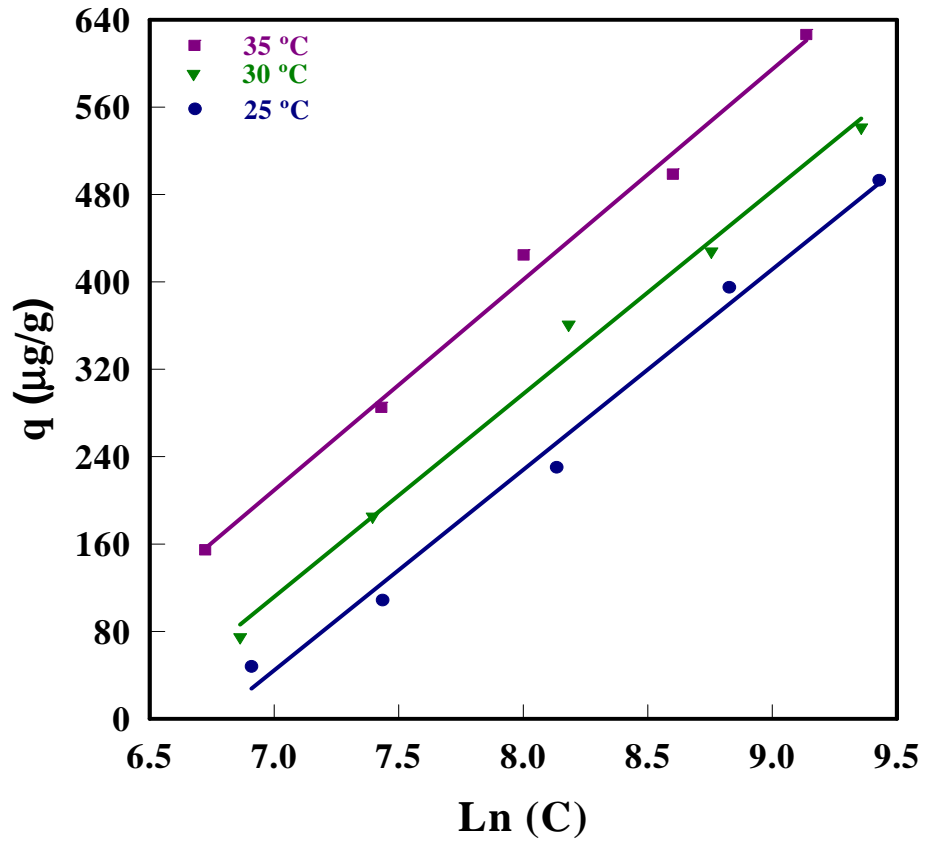


Figura 4.15 Isotherma de Temkin para la adsorción de trihalometanos totales sobre bentonita modificada con HDTMA.

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

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

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

4.3.2.1 Determinación del calor isostérico de adsorción

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

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

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

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

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

4.3.3 Efecto del pH en la adsorción de THMs

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

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

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

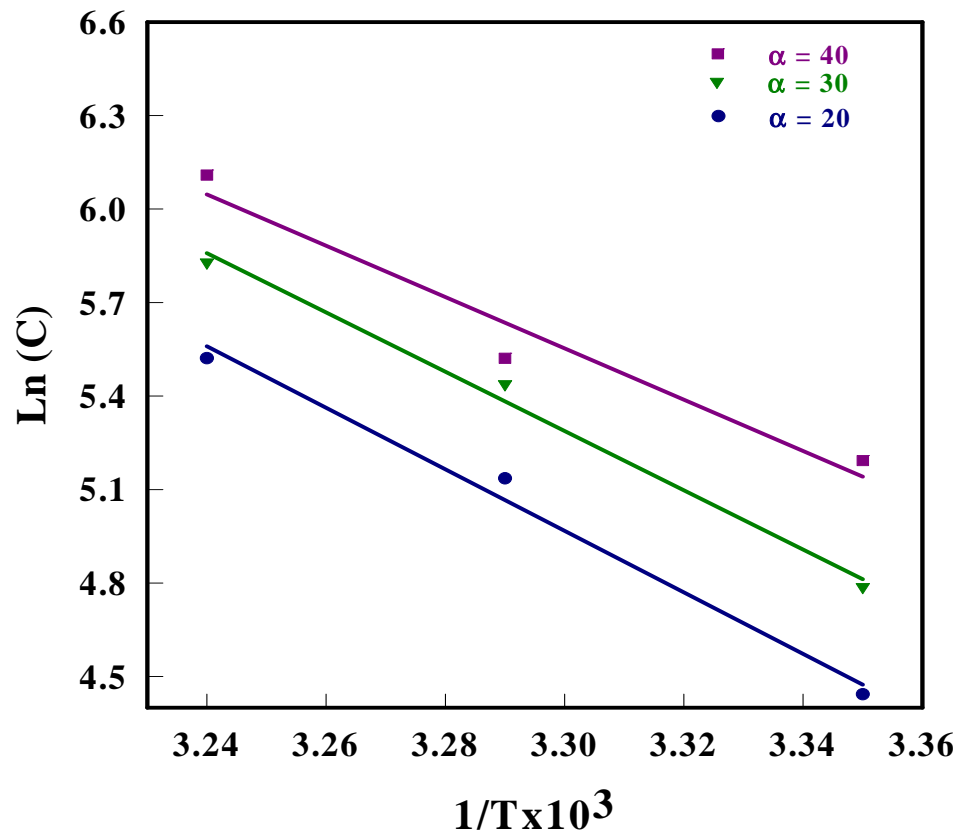


Figura 4.16 Gráfica Ln(C) vs 1/T para cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 μg/g.

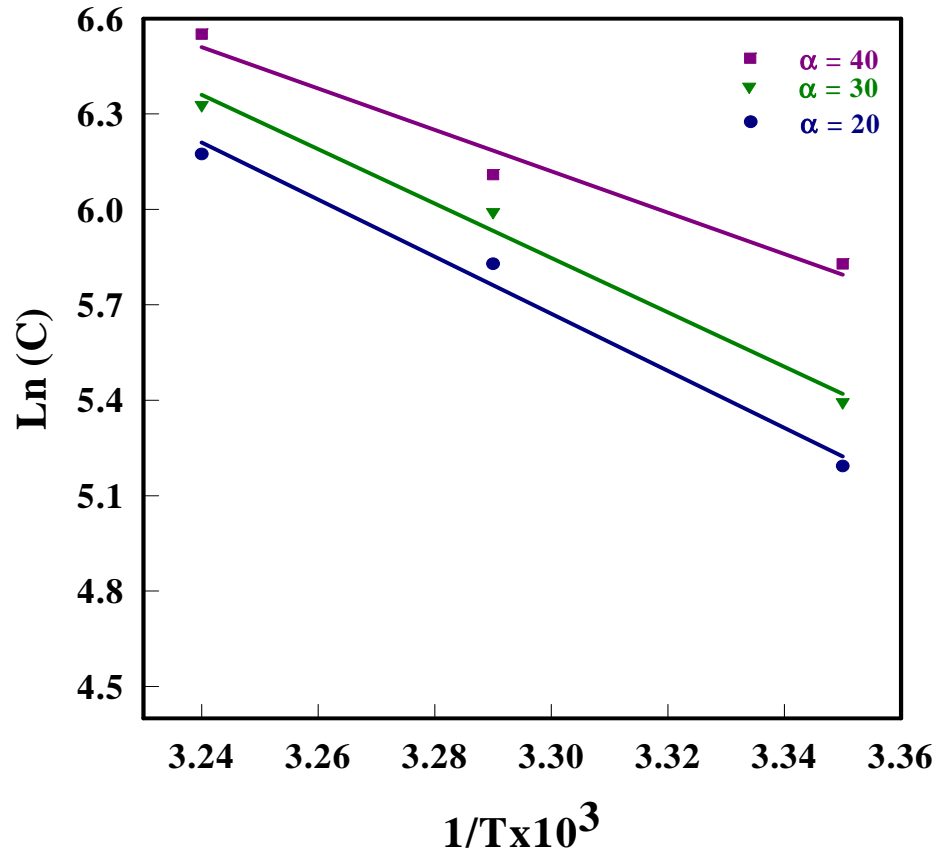


Figura 4.17 Gráfica Ln(C) vs 1/T para diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 $\mu\text{g/g}$.

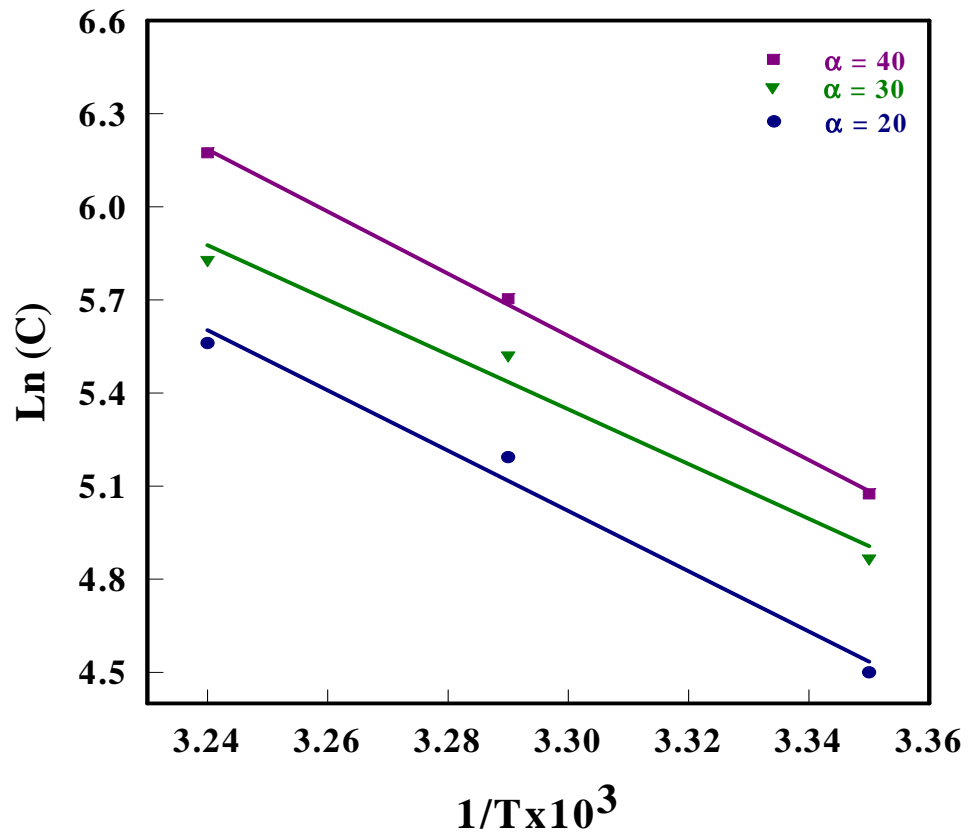


Figura 4.18 Gráfica Ln(C) vs 1/T para clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 μg/g.

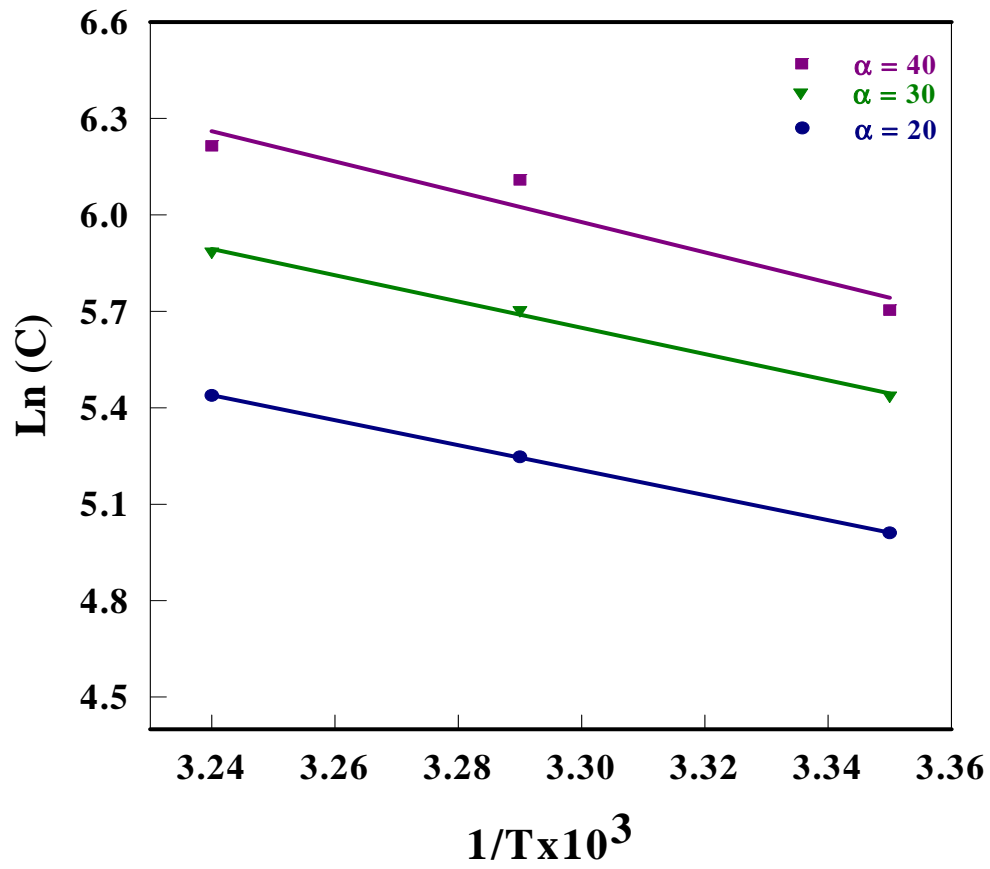


Figura 4.19 Gráfica Ln(C) vs 1/T para bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA para grados de recubrimiento de: 20, 30 y 40 μg/g.

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

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

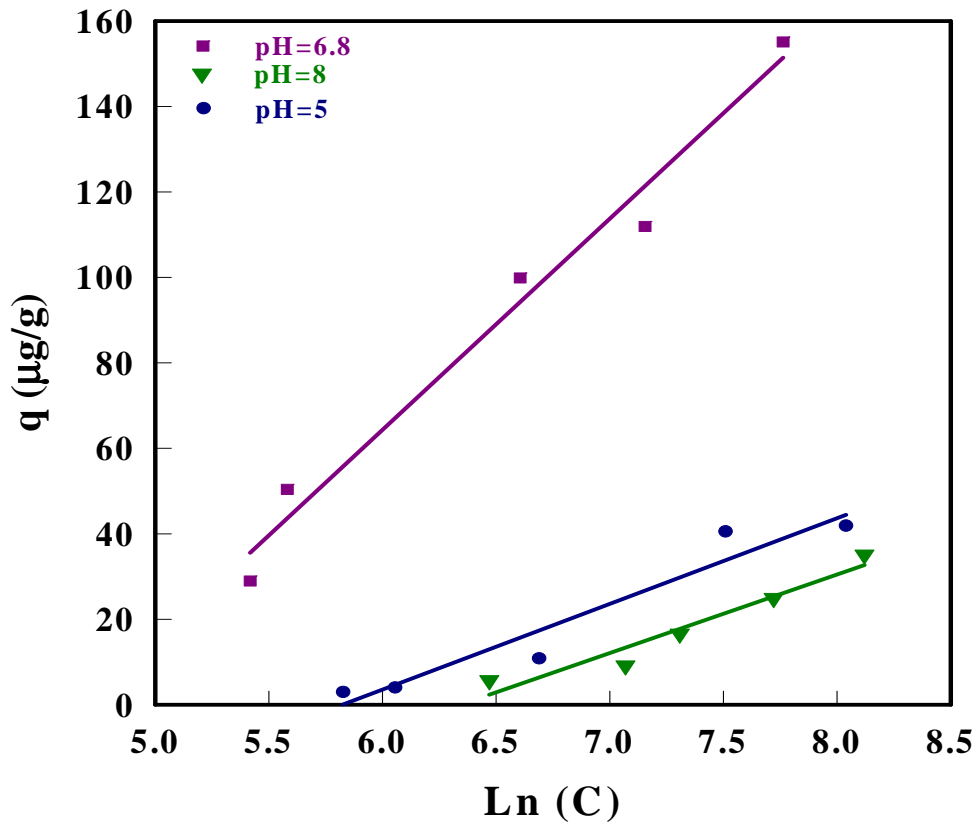


Figura 4.20 Efecto del pH sobre la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

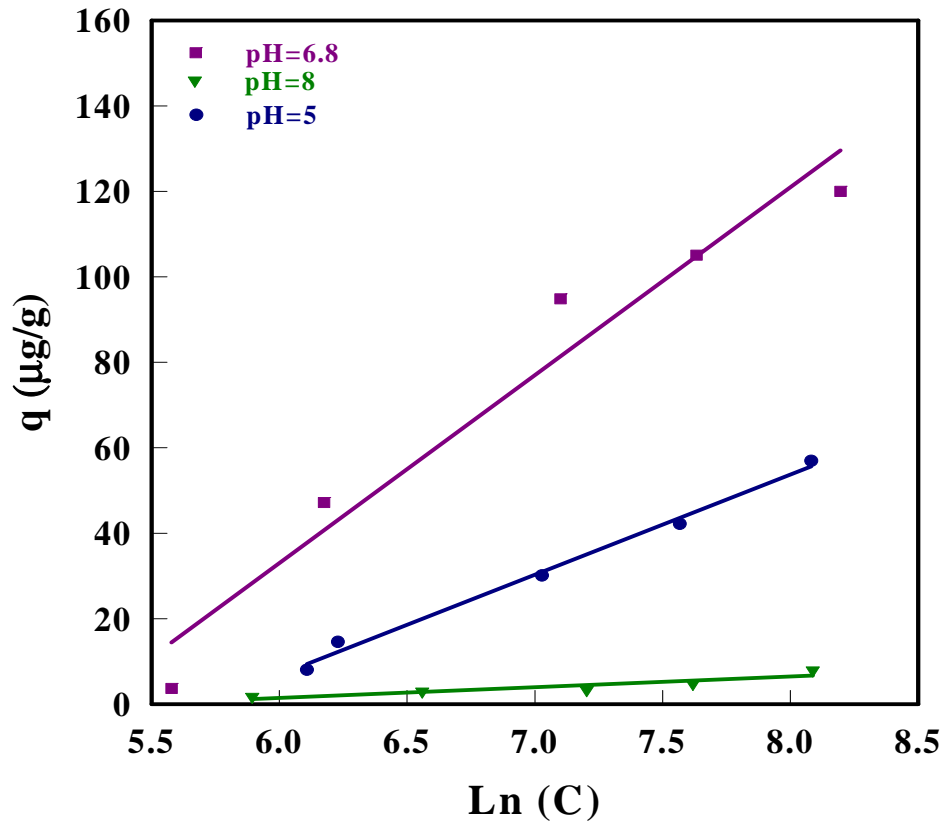


Figura 4.21 Efecto del pH sobre la adsorción de diclorobromometano adsorbido sobre bentonita modificada con HDTMA.

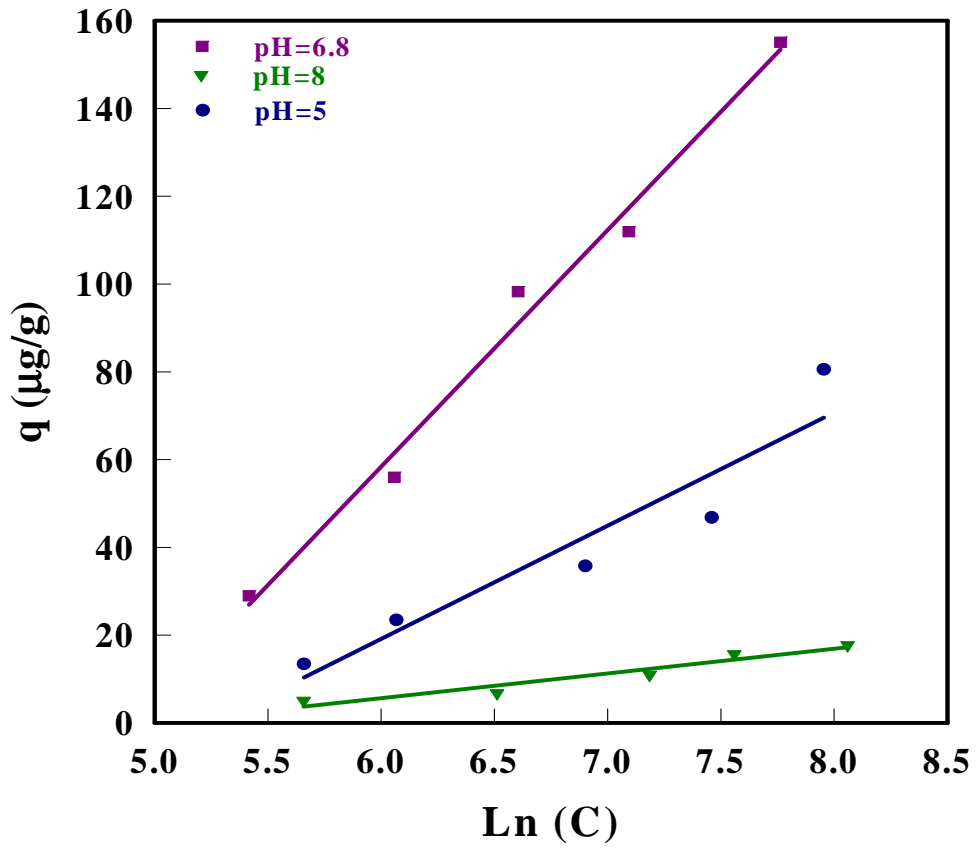


Figura 4.22 Efecto del pH sobre la adsorción de clorodibromometano adsorbido sobre bentonita modificada con HDTMA.

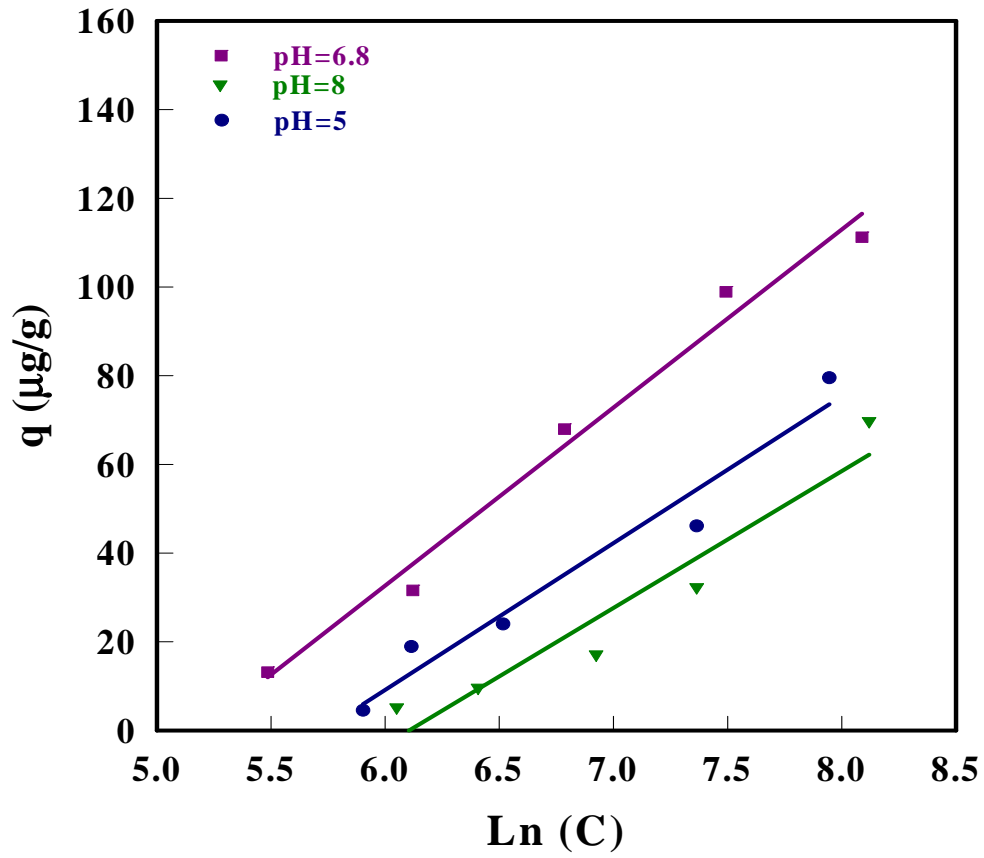


Figura 4.23 Efecto del pH sobre la adsorción de bromoformo adsorbido sobre bentonita modificada con HDTMA.

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

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

4.3.4 Determinación de la Cinética de Adsorción

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

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

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

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

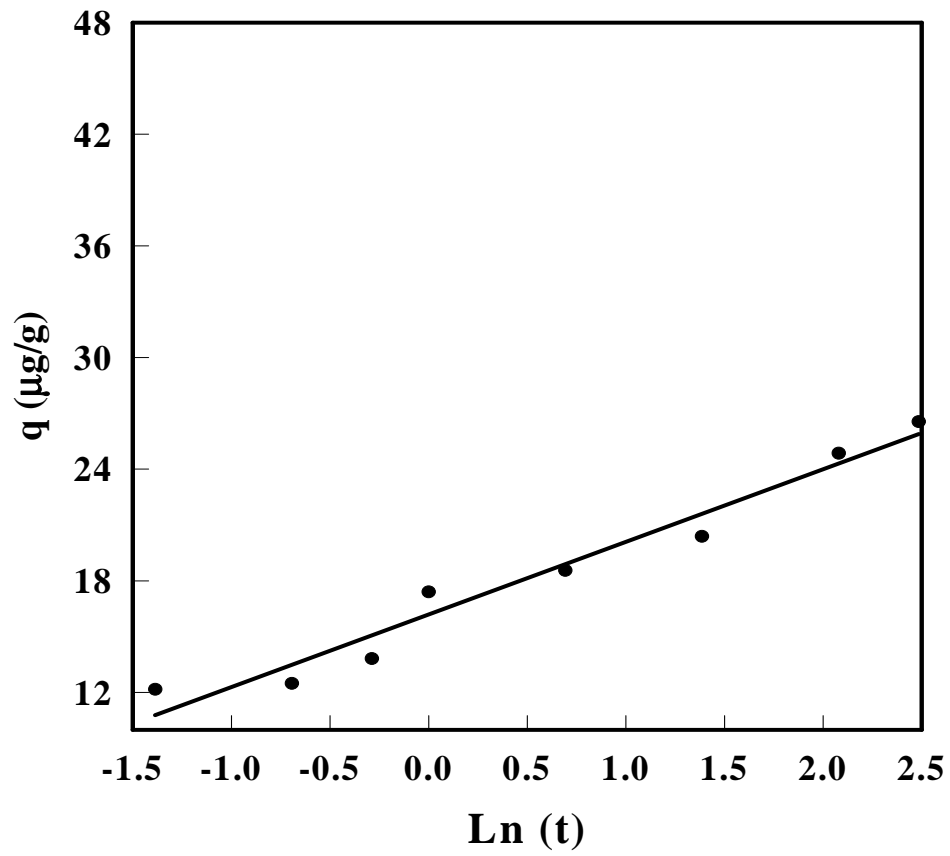


Figura 4.24 Gráfico de Elovich para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

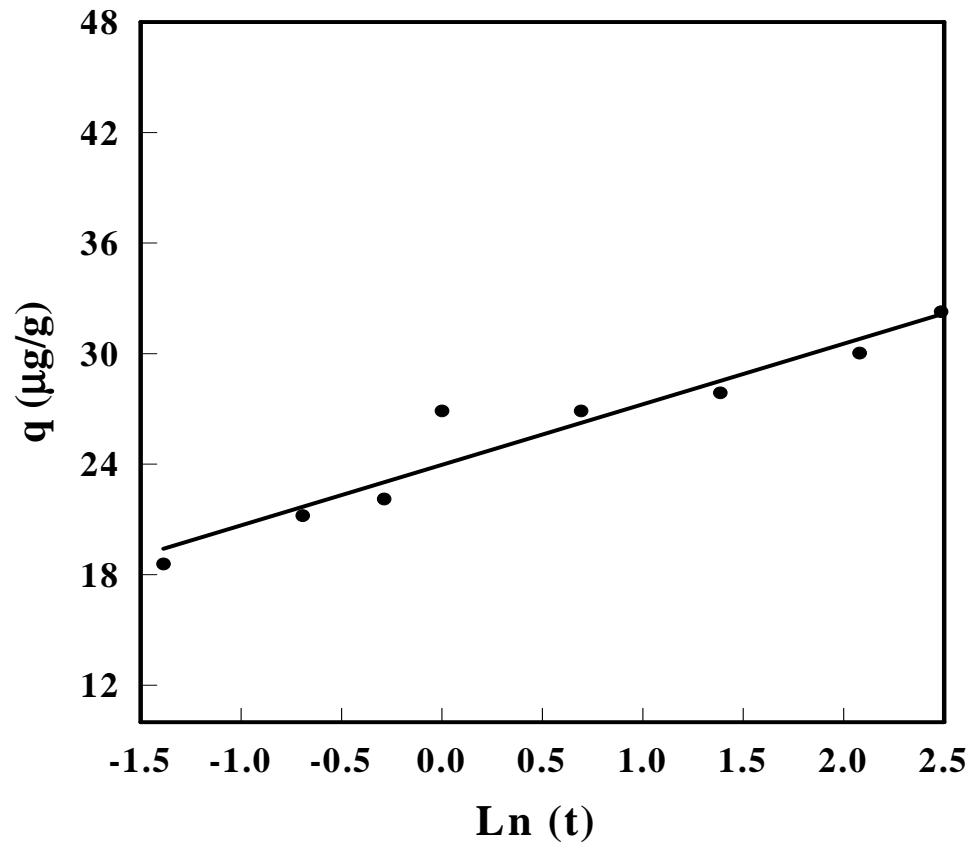


Figura 4.25 Gráfico de Elovich para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

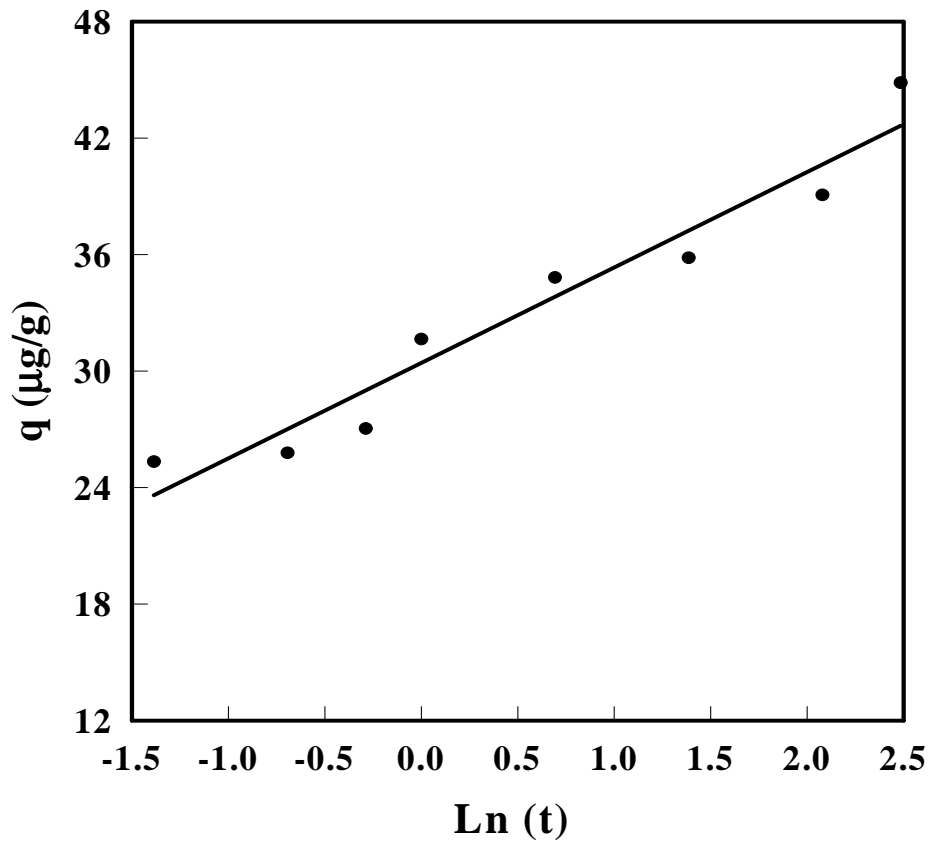
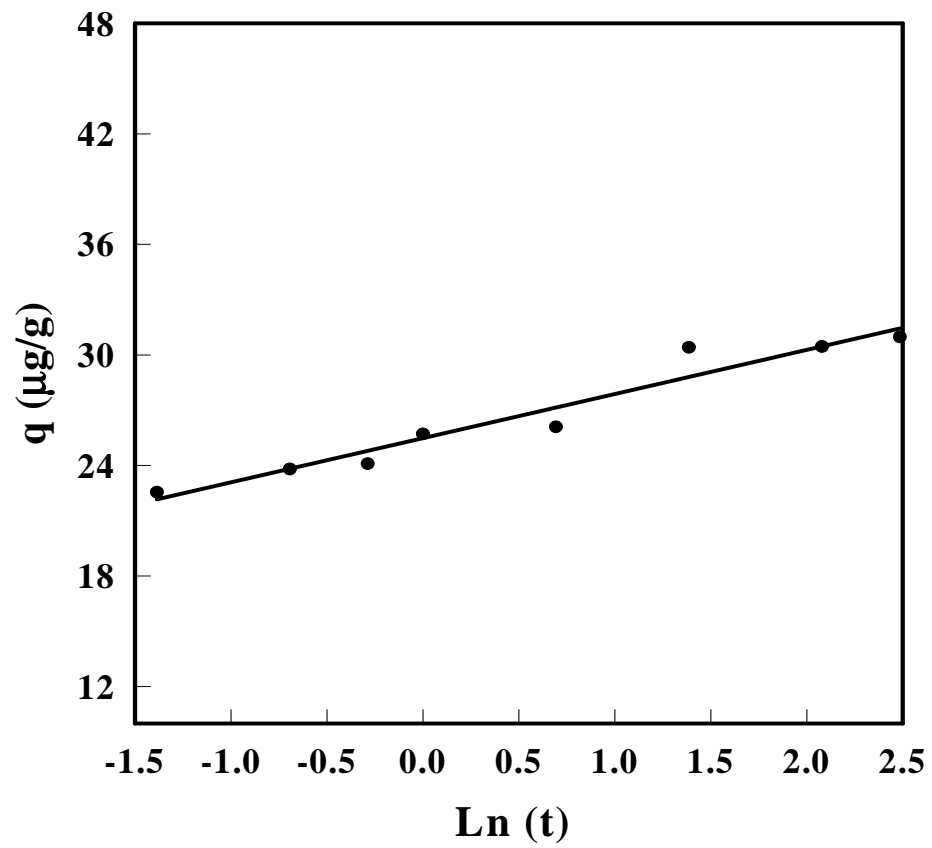


Figura 4.26 Gráfico de Elovich para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.



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

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

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

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

Tabla 4.7 Parámetros cinéticos de la ecuación de Elovich.

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

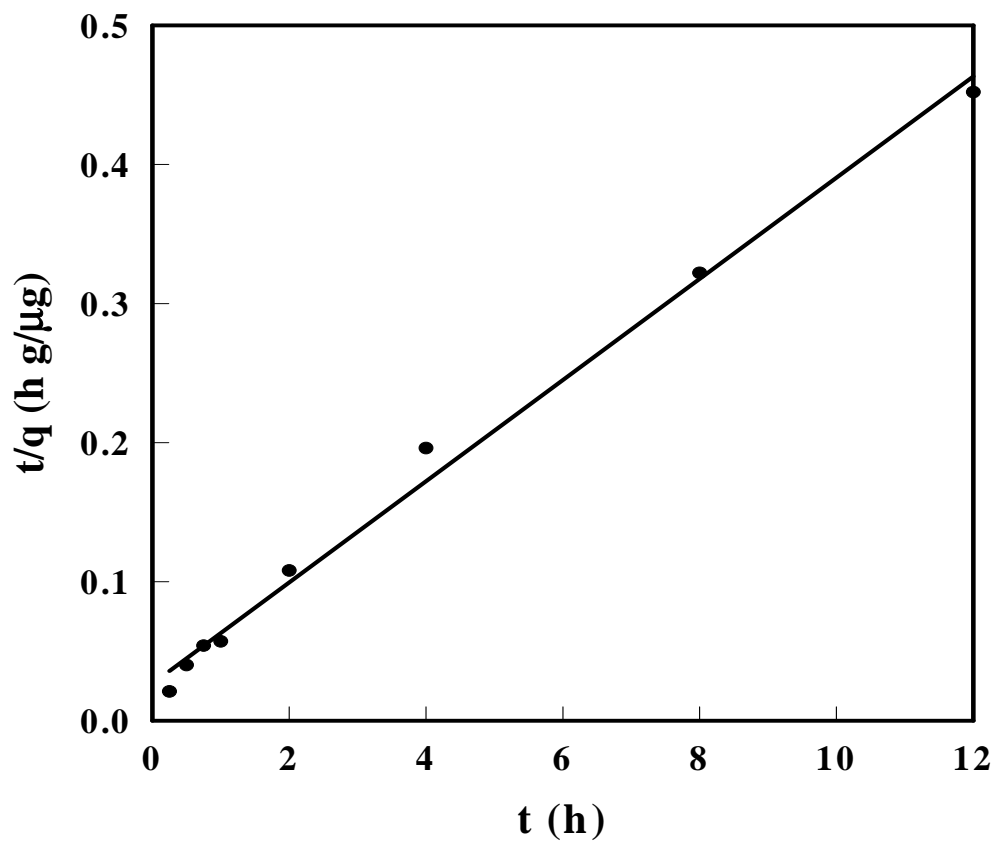


Figura 4.28 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de cloroformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

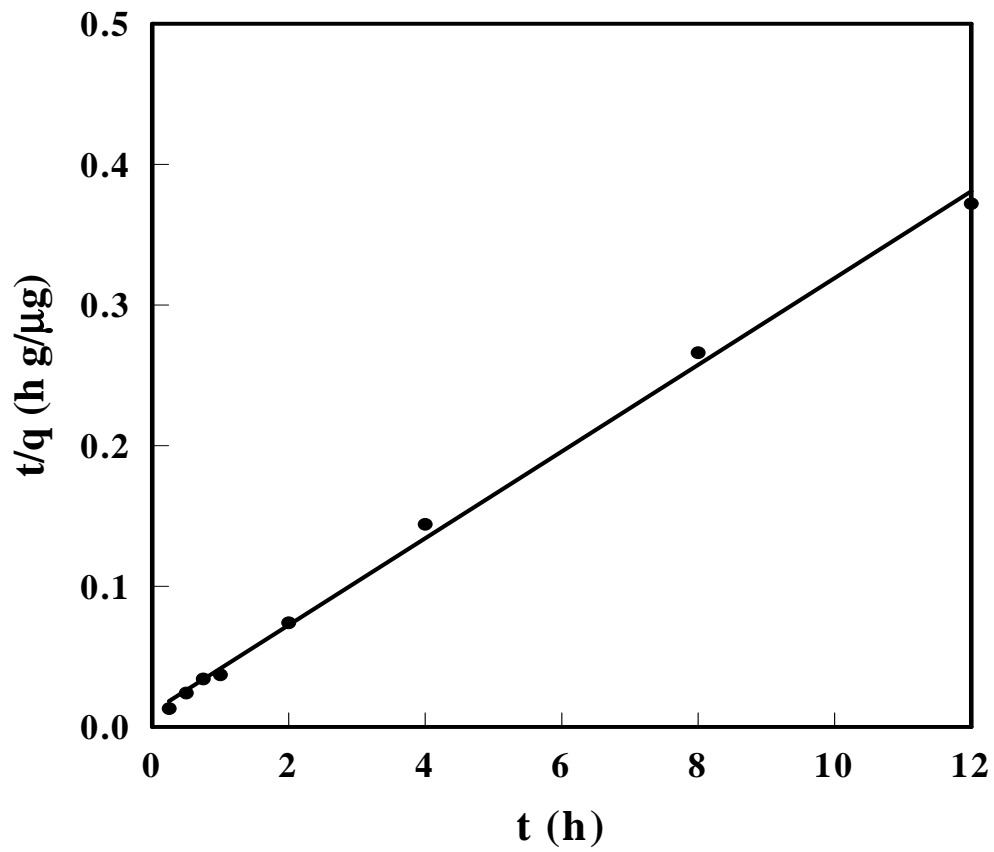


Figura 4.29 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de diclorobromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

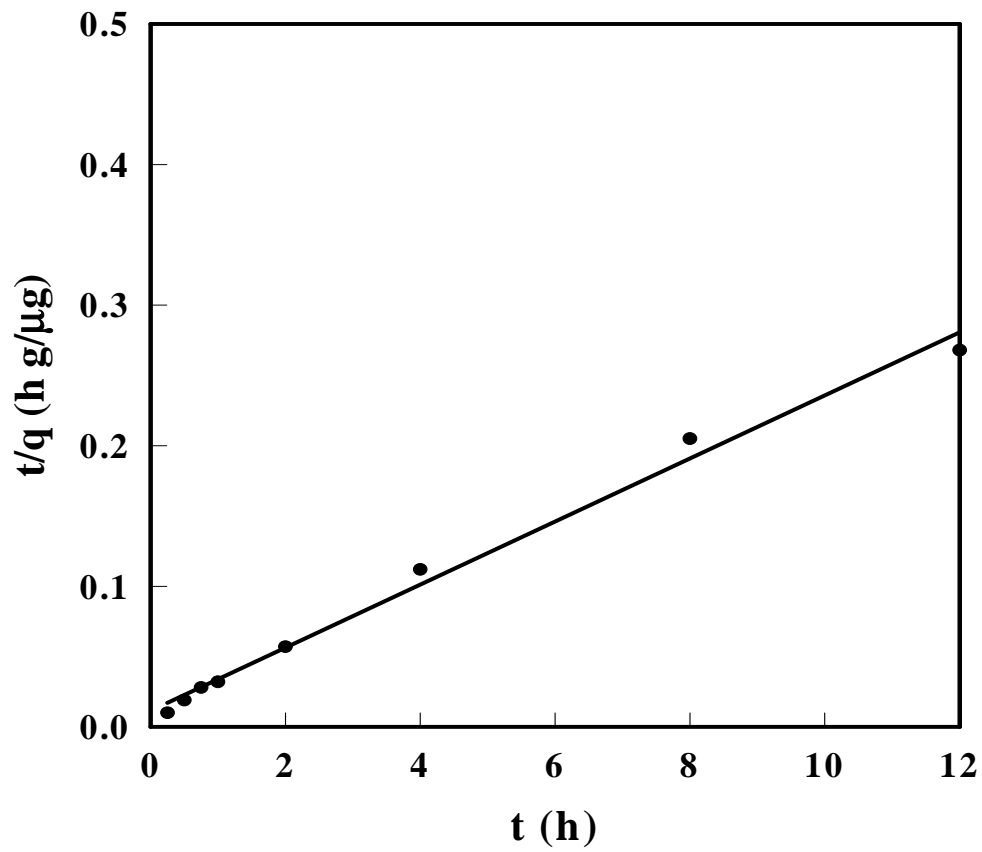


Figura 4.30 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de clorodibromometano sobre bentonita modificada con HDTMA.

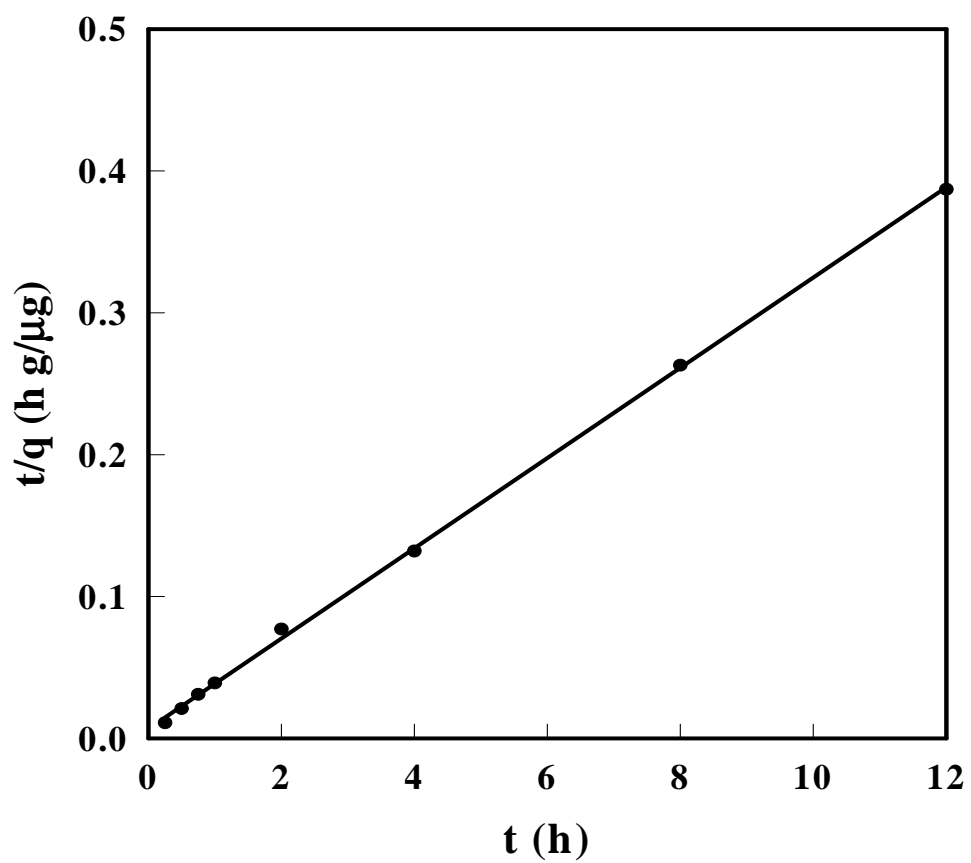


Figura 4.31 Gráfico de pseudo segundo orden para la adsorción de bromoformo sobre bentonita modificada con HDTMA.

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

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