

# SÍNTESIS DE ORGANOARCILLAS PARA LA REMOCIÓN DE SULFATOS PRESENTES EN AGUA

Rangel Samano Elvira Vianey (1), Jacobo Azuara Araceli (2).

<sup>1</sup>[Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad de Guanajuato] | (ev.rangelsamano@ugto.mx)

<sup>2</sup>[Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | (aazuara@ugto.mx)

## Resumen

Se transformó una arcilla natural (bentonita) por una técnica de modificación por intercambio catiónico con una sal de amonio cuaternario bromuro de hexadeciltrimetil (HDTMA), con la finalidad de obtener una nueva arcilla capaz de remover cerca del 90% de sulfatos en agua de mina. Se evaluó dicha modificación, de la arcilla, por medio de rayos X, infrarrojo y composición química obteniéndose resultados confirmatorios de una modificación, pero fueron los resultados de cinética y equilibrio químico los que nos confirman que esta modificación fue realizada correctamente pues se consiguió remover poco más del 90% de sulfatos en agua de mina.

## Abstract

A natural clay (bentonite) was transformed by a cation exchange modification technique with a quaternary ammonium salt of hexadecyltrimethyl bromide (HDTMA), in order to obtain a new clay capable of removing about 90% of sulfates in mine water. This modification of the clay was evaluated by means of X-rays, infrared and chemical composition obtaining confirmatory results of a modification, but it was the results of the kinetic and chemical equilibrium that confirmed that this modification was done correctly because they were removed a little more 90% sulfates in mine water.

## Palabras Clave

Sulfatos en agua; bentonita; modificación de arcilla; HDTMA

## INTRODUCCIÓN

### Contaminación del agua por sulfatos

El aumento en la demanda de agua potable se debe al crecimiento demográfico mundial, al rápido desarrollo económico y social, a la urbanización acelerada, y a las mejoras en el nivel de vida y de los ecosistemas circundantes. El control de la potabilidad y la calidad del agua es muy importante, ya que éste es el medio de transporte de todas las sustancias y compuestos tanto biológicos como fisicoquímicos. [2]

Las aguas naturales siempre contienen impurezas, a pesar de que provengan de un agua de lluvia teóricamente pura. En el ciclo hidrológico la evaporación del agua hacia las nubes constituye un proceso netamente purificador. Sin embargo, en su caída en forma de lluvia, el agua inicia un proceso de contaminación cuyo resultado final dependerá de las condiciones atmosféricas y climáticas de la región en que caiga, de las características geológicas del terreno y de su distribución como aguas superficiales o subterráneas. El nivel natural de cantidad de agua podrá ser modificado, además, como consecuencia de las actividades humanas. [1]

- *¿De dónde provienen los sulfatos?*

Los minerales a base de sulfatos, tales como yeso y ahhidrita, aunque son menos frecuentes, se caracterizan por sus altas solubilidades y las aguas en su contacto pueden presentar el ion sulfato dominando sobre el ion bicarbonato. [1]

Se sabe que la explotación de pirita en minas, conduce a un incremento del ion sulfato en agua debido principalmente a los procesos de oxidación que sufre el mineral durante su extracción en los drenajes que se hacen para la perforación [3]

Los niveles de sulfato en agua de lluvia y agua superficial se correlacionan con las emisiones de dióxido de azufre ocasionadas por la actividad humana, principalmente provenientes de motores que utilizan como combustible disel. [3]

- *Efectos en el ser humano*

Su afectación en el ser humano tiene que ver principalmente con el efecto laxante que surge al ingerir una alta concentración de sulfato de sodio y sulfato de magnesio, en el orden de más de 100 mg/L; además, los sulfatos en concentraciones superiores a los 200 mg/L favorecen la corrosión de los metales y cambian el sabor al agua, lo que también incrementa la cantidad de plomo disuelto, proveniente de las tuberías de plomo. En el organismo humano provocan como efecto secundario deshidratación, la cual es muy común después de una ingestión de más de cinco gramos al día de dichas sales, producto de un cuadro diarreico, el cual es más crítico en niños y adultos mayores.[3]

La norma oficial mexicana (nom-127-ssa1-1994) especifica los criterios y los valores respetivos para la evaluar las condiciones físicas, químicas y microbiológicas de las aguas destinadas para consumo humano, establece como valor máximo admisible 400mg/L para el ion sulfato. [4]

La importancia de este trabajo radica en la verificación de la cantidad de iones sulfato a los que nos exponemos a diario y a las consecuencias que esto conlleva. La determinación de sulfatos efectuada, para el reporte de este artículo, se llevó a cabo por el método turbidimétrico y esta técnica es aplicable en un rango de 5 a 50 mg/L de  $SO_4^{-2}$ , el análisis fue realizado en una muestra de agua de mina.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Síntesis de organoarcilla:*

Se modificó bentonita natural, esta se obtuvo mediante una técnica de modificación por intercambio catiónico con una sal de amonio cuaternario, bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA). Se efectuó en un recipiente con 20 g de bentonita natural, la cual fue previamente tamizada con una malla No. 30, a la que se le adiciono una solución 6mmol/L de HDTMA, esta mezcla se dejó en agitación constante por 4 días, pasados los 4 días se interrumpió la agitación, se decantó, filtro y finalmente se dejó la arcilla modificada en la estufa a 80°C por 12 horas.

### *Espectrofotometría infrarroja:*

Se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja, de la bentonita natural y modificada, este proporciona datos para la identificación tanto de grupos funcionales como el tipo de enlaces en dichas estructuras. El análisis se realizaba en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR Bruker modelo tensor 27, en el cual se colocaban pequeñas pastillas con las muestras previamente molidas y mezcladas con bromuro de potasio (KBr), las cuales se elaboraban con prensa manual. Cabe mencionar que para dicho análisis se corrió un blanco de KBr para poder obtener el espectro del gas  $\text{CO}_2$  y así poder eliminarlos del análisis de las muestras. La medición de las pastillas se realizó en un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Composición química:*

Se realizó en un espectrofotómetro de adsorción atómica marca Perkin Elmer, modelo Analyst 200, empleando una lámpara de cátodo hueco para determinar el porcentaje de Si, Fe, Al, K, Na, Ca y Mg, en una muestra de arcilla modificada, mediante el método de adición de estándar.

### *Equilibrio de adsorción:*

Se preparó una solución inicial de 100ppm de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a partir de la cual se realizaron diluciones para obtener 6 diferentes concentraciones de sulfatos dichas concentraciones fueron 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm, 50ppm y 100ppm, una vez realizadas, se tomó una alícuota de 10ml la cual fue etiquetada como "concentración inicial", por otro lado se tomó una alícuota de 40 ml, de cada concentración, y a cada una de estas se les adiciono 1g de material absorbente, fueron etiquetados como "concentración final" y estos fueron depositados en un baño de agua a temperatura constante de 25°C por 5 días, durante los cuales fue monitoreado el pH tanto de los tubos con la "concentración inicial" como los tubos marcados como "concentración final", esta prueba se le realizo a los pellets. Transcurridos los 5 días se midieron las concentraciones iniciales y finales por medio de un equipo UV- VIS marca SHimadzu modelo 2401PC, previo a estas mediciones se realizó la pertinente curva de calibración en un rango de 5 ppm a 50ppm, a partir de la cual se calcularon las concentraciones de las muestras.

### *Rayos X:*

Se analizó, la bentonita natural como la modificada, por medio de un equipo de Rayos X, Difractómetro INEL Modelo Equinox System Serie EQU122102003, este análisis proporciona información sobre los patrones de difracción para posteriormente asociar la estructura del compuesto con sus propiedades, además para este caso nos es de vital importancia para determinar el espacio interlamilar de cada arcilla.

### *Cinética de adsorción:*

Para esta prueba se colocaron, en un reactor, 2 g de material absorbente y 250ml de agua de mina recolectada, en la mina del nopal, Guanajuato, Gto. en el mes de abril, previamente se etiquetaron 16 tubos

con los dientes tiempos de monitoreo, los cuales fueron 0min, 1min, 2min, 3min, 4min, 5min, 10min, 15min, 20min, 25min, 30min, 40min, 50min, 60min, 90min y 120min, cada vez que se tomaba una alícuota de 10 ml, en los diferentes tiempos, se adicionaba la misma cantidad de solución reconstituyente, dicha solución se preparó, a partir de la concentración total del agua de mina, con base en ella se preparó una dilución a 200ppm, en este caso se realizó una corrida con bentonita modificada y otra con pelets, se compararon las cinéticas obtenidas de cada material. Finalmente las concentraciones se obtuvieron a partir de la curva de calibración de sulfatos antes mencionada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectrofotometría infrarroja:

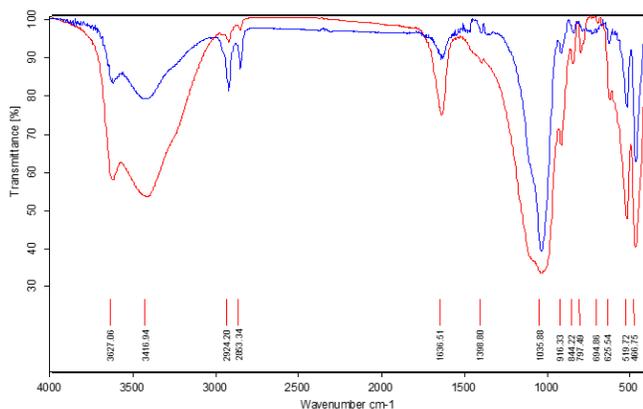


IMAGEN 1: espectro infrarrojo de Bentonita natural, en color rojo y Bentonita modificada en color azul.

Tabla 1: Análisis químico elemental

Componente %	Bentonita	
	Natural	Modificada
SiO <sub>2</sub>	45.88	39.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.44	2.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.88	17.24
K <sub>2</sub> O	1.17	0.79
Na <sub>2</sub> O	2.14	0.50
CaO	0.14	0.12
MgO	5.68	4.69
TOTAL	79.33	65.23

En la Imagen 1 mostramos el espectro infrarrojo tanto de la bentonita natural como la modificada, de las cuales, la señales identificadas en 3627.06cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones de estiramiento de grupos OH), 3416.94cm<sup>-1</sup> y 1636.51cm<sup>-1</sup>, se deben al agua absorbida, retenida o cristalizada en las muestras, la señal encontrada en 2853.34cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones de tensión de CH<sub>2</sub> y 2924.20cm<sup>-1</sup> corresponde a CH<sub>3</sub>, ambas provenientes de una cadena hidrocarbonada; esta señal es probablemente una extensión de la cadena carbonada de la sal de HDTMA, la banda observada en 1035.88cm<sup>-1</sup> corresponde a vibraciones de estiramiento de SiO<sub>2</sub>, en cuanto a las señales obtenidas en 1477.51cm<sup>-1</sup> notamos que esta señal solo aparece para la arcilla modificada, esta señal es debida a la torsión del enlace carbono- hidrogeno y no aparece en la natural al no ser intercambiada con los cationes orgánicos, la señal más intensa en ambos casos, correspondiente a 1035.88cm<sup>-1</sup> muy probablemente se trate de señales superpuestas de vibraciones asimétricas de los enlaces tipo amina (carbono- nitrógeno)

Al comparar ambos espectros podemos notar que estos coinciden en la mayoría de sus picos, sin embargo es bastante evidente que el espectro de la bentonita natural (picos rojos) se encuentran por debajo de los de la modificada, esto nos habla de una mayor concentración de los componentes en la bentonita natural, que en este caso serían los óxidos de silicio y los grupos OH.

### Composición química:

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos por el análisis químico elemental de bentonita natural y modificada, como se puede apreciar estas arcillas están conformadas por diferentes óxidos de algunos elementos. Se observa un mayor porcentaje de

óxidos de silicio, de los cuales la arcilla natural tiene mayor porcentaje como se había antes mencionado en el espectro infrarrojo. La disminución tanto de calcio como sodio se puede relacionar con el cambio de estos cationes por el HDTMA. Se considera una bentonita sódica o cálcica dependiendo del elemento que se encuentre en mayor porcentaje, para este caso observamos un mayor porcentaje de sodio, en ambos casos, por lo cual se trata de bentonitas sódicas.

#### Equilibrio de adsorción:

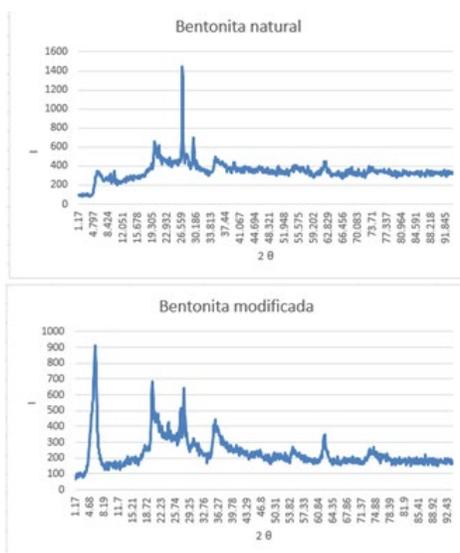
En la Tabla 2 se muestra la concentración inicial ( $C_0$ ), concentración en el equilibrio ( $C_{eq}$ ), calculadas partir de la curva de calibración con un equipo de UV- VIS SHImadzu 2401PC,  $q$  que representa la masa de sulfatos absorbidos por unidad de masa de la arcilla y  $R$  que representa el porcentaje de remoción. Según lo observado en la tabla podemos notar que los pellets removieron el 99.41% de los sulfatos.

**Tabla 2: equilibrio de adsorción, remoción con pellets.**

$C_0$	$C_{eq}$	$q$	$R$ (%)
6.68	2.96	0.15	55.72
10.16	2.74	0.29	73.07
17.94	14.45	0.13	19.42
26.77	11.59	0.59	56.70
46.96	15.58	1.25	66.82
76.21	0.44	2.99	99.41

#### Rayos X:

Este análisis nos habla de la entrada del surfactante (HDTMA) en los sitios activos de la arcilla, por lo cual se incrementa el espacio interlaminar y con ello la capacidad de adsorción del material, en este caso obtuvimos una distancia interlaminar de la arcilla natural de 8.92nm y una distancia interlaminar de la arcilla modificada de 29.60nm. Estas distancias fueron calculadas a partir de los difractogramas de rayos X (Imagen 2).



**IMAGEN 2: difractogramas de rayos X de bentonita**

### Cinética de adsorción:

Los resultados de las pruebas de cinética de adsorción con agua de mina se muestran en la Tabla 3, para un tiempo de 120 min. Se obtuvo un porcentaje de remoción del 92 % para la organoarcilla granular y del 82 % para la organoarcilla en forma de pellets. Esto indica que el tamaño de partícula influye en la capacidad de adsorción de la organoarcilla, para remover los iones sulfatos en el agua de mina, debido a que al tener un tamaño de partícula pequeño se tiene más acceso a los sitios activos generados a partir de la presencia de los grupos aminos presentes en el surfactante,

Tabla 3: Remoción de  $SO_4^-$  de agua sobre organoarcilla a un tiempo de 120min, m=2g, V=250ml y T=25°C.

Adsorbente	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	%R	Tamaño de partícula (cm)
Pellet	2104.17	383.18	82	1 cm
Órgano arcilla	2711.98	215.60	92	0.059 cm

## CONCLUSIONES

Como demuestran los resultados obtenidos en las pruebas de infrarrojo, rayos x y composición química, se efectuó de manera exitosa la modificación de la bentonita por medio de un surfactante (HDTMA) el cual se introduce en los sitios activos del material adsorbente, provocando con ello cambios en la carga de la arcilla, la composición química y el espacio interlaminar, lo cual esperábamos se transformara en una mayor eficiencia de remoción de sulfatos, son las pruebas de equilibrio y cinética química lo que finalmente nos confirma que dicha modificación mejora los porcentajes de remoción, además la cinética nos demuestra que el tamaño del material es importante pues en base a ello existe mayor posibilidad de entrada, del surfactante, a sitios activos y por tanto aumenta el porcentaje de remoción.

## AGRADECIMIENTOS

Mis mayores agradecimientos para la Dra. Araceli Jacobo Azuara por darme la confianza y la oportunidad de participar en este proyecto el cual me dejó tanto aprendizaje como experiencias nuevas en el área de la investigación, del mismo modo agradezco a la Dra. Rebeca Yazmín Pérez Rodríguez y a la M.C Iris violeta Hernández Cervantes por apoyarme constantemente en varios de los análisis que reporto en este artículo. A DAIP y a la Universidad de Guanajuato.

Finalmente agradezco a mis compañeros de laboratorio por brindarme su apoyo, paciencia y amistad durante este tiempo, gracias sin ustedes este proyecto no hubiese sido posible.

## REFERENCIAS

- [1] Rigola Lapeña, M. (1990). Tratamiento de aguas industriales: aguas de procesos residuales (pp 2). Barcelona, España. Marcombo, Boixareu.:
- [2] Severiche, C. A. & González, H. (2012). "Evaluación analítica para la determinación de sulfatos en aguas por método turbidimétrico modificado". Ing. USBMed, Vol. 3, No. 2, pp. 6-11.
- [3] Bolaños Alfaro, J.D., Cordero castro, G. & Segura Araya, G. (2017). "determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica)". Revista tecnología en marcha, vol.30, No. 4,.
- [4] norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, "salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"