ESTUDIO TÉRMICO DE SISTEMAS SURFACTANTE-SILICATO

C. del Hoyo Martínez ⁽²⁾, C. Dorado Paniagua ⁽¹⁾, S. Rodríguez-Cruz ⁽¹⁾ y M.J. Sánchez-Martín ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC. Apdo. 257. 37071 Salamanca, España

⁽²⁾ Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. P. de la Merced s/n. 37008 Salamanca, España

INTRODUCCIÓN

El uso extendido de compuestos orgánicos hidrofóbicos contaminantes tales como compuestos tóxicos industriales, pesticidas, etc. y su frecuente presencia en suelos y sedimentos presenta una problemática ambiental importante y ha llevado a la realización de numerosas investigaciones sobre los procesos implicados en el comportamiento de estos compuestos en el suelo, especialmente sobre los procesos de adsorción-desorción y el de transporte. Además, en los últimos años se han iniciado numerosas investigaciones sobre tecnologías relacionadas con la prevención de la contaminación y con la recuperación de suelos y aguas contaminados por estos compuestos.

Las tecnologías que tienen como finalidad prevenir la contaminación se basan en el uso de materiales naturales o modificados, con gran capacidad de adsorción de compuestos orgánicos que permita su inmovilización disminuyendo de esta forma su movilidad en el suelo y la contaminación de las aguas. Aquéllas que tienen como finalidad la recuperación de suelos y/o aguas contaminadas se basan en la extracción de contaminantes orgánicos mediante una fase móvil que aumente su movilidad controlada mediante el incremento de la solubilidad aparente del compuesto en agua. Los surfactantes son compuestos orgánicos que debido a sus propiedades químicas pueden ser utilizados en ambos tipos de tecnologías. Numerosas investigaciones han puesto de manifiesto el interés de los surfactantes catiónicos para la preparación de materiales adsorbentes de compuestos orgánicos no iónicos a partir de minerales de la arcilla (Groisman et al., 2004; Sánchez-Martín et al., 2006) y de los surfactantes aniónicos o no iónicos puede aumentar la solubilidad aparente del contaminante en el sistema suelo-agua por adsorción del mismo en el interior hidrofóbico de las micelas o agregados de moléculas de surfactante formadas a partir de una concentración determinada llamada concentración de micela crítica (Di Cesare & Smith, 1994; Deshpande et al., 2000;

Sánchez-Camazano et al., 2003). Sin embargo, aunque este tipo de surfactantes puede facilitar el transporte de los contaminantes solubilizados, ellos mismos pueden también ser adsorbidos por la matriz del suelo, especialmente por los minerales de la arcilla contribuyendo a retrasar su movilidad (Shen, 2000; Rodríguez-Cruz et al., 2004, 2005).

De acuerdo con estas consideraciones un estudio termoanalítico de sistemas formados por minerales de la arcilla-surfactantes es de gran interés para conocer la estabilidad térmica de los surfactantes adsorbidos y la posible influencia en esta estabilidad de la interacción entre el surfactante y el mineral de la arcilla. En la bibliografía existen algunos estudios térmicos de sistemas silicatosurfactante aunque generalmente están referidos a surfactantes catiónicos y al mineral de la arcilla montmorillonita (Jiménez De Haro et al., 1998; Languir-Kuzniarowa, 2002, Ramos Vianna et al., 2005).

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio termoanalítico, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), de minerales de la arcilla tratados con surfactantes. Se utilizaron tres minerales de la arcilla, dos de ellos laminares (montmorillonita (MT) y caolinita (K)) y uno fibroso (sepiolita (S)), y tres surfactantes de diferente estructura química: Tritón X-100 (TX100) (no iónico), sulfato de dodecilo y sodio (SDS) (aniónico) y bromuro de octadeciltrimetil amonio (ODTMA) (catiónico).

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las características de los minerales de la arcilla utilizados para el estudio han sido indicadas por Sánchez-Martín et al. (2006). Los surfactantes fueron adsorbidos por los minerales de la arcilla de acuerdo con el método seguido por Dorado et al. (2006) y los sistemas obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja (FT-IR) (Tabla 1).

Muestra	Triton X100		ODTMA		SDS	
	Cs mg/g	d001 Å	Cs mg/g	d001 Å	Cs mg/g	d001 Å
Montmorillonita	415	17.43	758	21.14	10.8	14.62
Sepiolita	267	12.23	128	12.23	21.9	12.23
Caolinita	134	7.06	40.8	7.06	22.9	7.06

Tabla 1: Características de los sistemas silicato-surfactante estudiados: Cantidades de surfactante adsorbido y espaciado de difracción de rayos X de los sistemas estudiados



Figura 1: Curvas TG y ATD de los surfactantes (a, b, c) y de los sistemas montmorillonita-surfactante (d, e, f).

Se obtuvieron curvas TG y ATD de los surfactantes puros y de las muestras de cada uno de los minerales de la arcilla solos y tratados con los surfactantes de forma simultánea, utilizando un Analizador TA, modelo SDT Q600. Los análisis se registraron en el rango de temperatura desde 40°C a 800°C en atmósfera de aire con un flujo de 100 ml/min, y una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Las derivadas de curvas termogravimétricas se obtuvieron usando el software de análisis de datos del instrumento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las curvas TG y ATD de los surfactantes estudiados y del mineral de la arcilla MT tratado con cada uno de los surfactantes.

Las curvas TG de los compuestos puros muestran pérdidas de peso en los rangos de temperatura 209-376°C (TX100), 206-545°C (ODTMA) y 128-437°C (SDS), que corresponden a la pérdida del 100%, 96% y 75% del compuesto, respectivamente. Estas pérdidas de peso se relacionan con un pico exotérmico con máximo a 311°C debido a la combustión del TX100 y con efectos endotérmicos y exotérmicos a las temperaturas de 264°C, 331°C y 487°C (ODTMA) y 201°C, 241°C, 267°C y 422°C (SDS) asociados a la descomposición y posterior combustión de estos compuestos. Además los diagramas ATD presentan otro efecto endotérmico a temperatura más baja originado por la fusión del surfactante que no da lugar a pérdidas de peso.

Las curvas correspondientes a los silicatos presentan una pérdida de peso en la zona 50-200°C causada por la deshidratación y otra en la zona 400-700°C correspondiente a la deshidroxilación. La etapa de deshidratación se asocia en general con dos efectos endotérmicos; uno alrededor de 90°C, correspondiente a la pérdida del agua higroscópica y otro 120-200°C, causado por la eliminación del agua adsorbida. El silicato fibroso sepiolita presenta en esta zona pérdidas de peso mucho más elevadas que los silicatos laminares debidas a las pérdidas de agua higroscópica y zeolítica, adsorbidas en los canales estructurales. Entre 250 y 540°C, tiene lugar la pérdida del agua de coordinación de los cationes libres de estos silicatos.

Las curvas TG/ATD de las muestras de silicatos tratadas con los surfactantes reflejan, excepto en el caso del SDS, la presencia del compuesto orgánico en los sistemas de adsorción estudiados. En la Tabla 2, se incluyen los valores de pérdidas de peso y temperaturas a las que se producen estos efectos para todas las muestras estudia-

Mineral de la arcilla	Triton X100		ODTMA		SDS			
	Pérdida peso % T ºC		Pérdida peso % TºC		Pérdida peso % TºC			
Montmorillonita	2	146	0.6	74.8	2.83	84		
	16	327	39.2	215, 233, 394	2.43	163		
	5.1	415	6.69	582	1.03	303		
	4.9	661	5.66	680	4.39	688		
Caolinita	1.35	82, 201, 381	4.75	78, 185, 350	0.90	83, 188		
	11.5	521	10.72	523	11.4	520		
Sepiolita	1.50	86.2, 218	2.48	103	3.41	90, 201		
	21	385	4.80	253	4.27	305		
			7.27	359	2.42	517		
			4.06	404, 480				
			5.38	621				

Tabla 2: Resultados TG/ATD de los sistemas silicato-surfactante

das. Se observa, en general, una disminución de la pérdida de peso debida a la deshidratación de los minerales de la arcilla, indicando la sustitución de moléculas de agua por moléculas orgánicas. En los sistemas tratados con ODTMA, prácticamente desaparece el agua adsorbida debido posiblemente al carácter hidrofóbico elevado de esta molécula. Los resultados obtenidos a partir de las curvas TG indican que la mayor pérdida de peso de ODTMA y de TX100 se obtiene en los sistemas de adsorción formados por la montmorillonita, lo que está de acuerdo con la mayor cantidad de surfactante adsorbido por este silicato (Tabla 1).

La descomposición de TX100 adsorbido por los minerales de la arcilla empieza después de un descenso endotérmico debido a la fusión de las moléculas del surfactante a temperaturas <200°C, similares a las registradas en el compuesto puro. A continuación, la materia orgánica comienza a liberarse de acuerdo con las curvas TG, originando uno o varios picos exotérmicos, como se muestra en las curvas ATD, causados por la combustión de la materia orgánica en presencia de aire. Cabe señalar que las temperaturas de oxidación registradas en los sistemas silicato-surfactante son más elevadas que en el TX100 puro lo que podría indicar una mayor estabilización del compuesto en estado adsorbido así como una fuerte interacción entre adsorbente y surfactante. La descomposición de la molécula de TX100, con una cadena de 11 grupos etóxidos y una función OH, debe implicar rupturas de los enlaces C-O del grupo C-OH y de la parte etoxilada, así como de las uniones C-C de la parte alquílica previamente a su combustión. La combustión del TX100 adsorbido en la montmorillonita (Figura 1) transcurre en dos etapas posiblemente debido a la presencia del surfactante no iónico en la superficie y en el espacio interlaminar del mineral de la arcilla formando un complejo de adsorción de espaciado 17.43Å (Tabla 1). En los sistemas K-TX100 y S-TX100 se registran efectos exotérmicos con máximos a 381 y 385ºC y efectos endotérmicos con mínimos a 201 y 218 ºC, respectivamente. Asimismo, los efectos endotérmicos no aparecen en los diagramas ATD ni del surfactante ni de los soportes arcillosos y pueden estar causados por la descomposición del TX100 adsorbido por los minerales de la arcilla.

El ODTMA es un surfactante catiónico y es adsorbido por los minerales de la arcilla por cambio catiónico (Dorado et al., 2006). Las curvas de ATD de los sistemas silicato-

surfactante muestran la fusión del compuesto y el comienzo del proceso de descomposición del mismo a temperatura más baja que en estado libre indicando que la descomposición y pérdida del compuesto orgánico podría estar catalizada por los minerales de la arcilla. A pesar de este efecto, las curvas TG de la montmorillonita y de la sepiolita indican que la desaparición total del surfactante no tiene lugar hasta alcanzar una temperatura de 600-700°C. El ODTMA es adsorbido por la montmorillonita en el espacio interlaminar del silicato formando un complejo de espaciado 21.14 Å debido a la intercalación del ODTMA en forma vertical con un cierto grado de inclinación, lo que puede dar lugar a la estabilización de algún producto originado en la descomposición del surfactante y su oxidación posterior a temperatura más elevada. El silicato fibroso sepiolita adsorbe también ODTMA en los canales estructurales por ser su tamaño similar al grupo trimetilamonio del surfactante (Li et al., 2003). En el caso de las muestras K-ODTMA, el pico exotérmico originado por la combustión del surfactante a 350°C indica también la adsorción de este surfactante por la caolinita por una fuerte interacción en superficie.

Las curvas TG/ATD correspondientes a los sistemas silicato-SDS estudiados indican baja presencia del surfactante lo que estaría en concordancia con la cantidad adsorbida por los distintos minerales indicada en la Tabla 1. No se observan cambios apreciables con respecto a las curvas TG/ATD ni de los silicatos puros ni del surfactante.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto CSI15-03 financiado por la Junta de Castilla y León. Los autores agradecen a L.F. Lorenzo, J.M. Ordax y A. Núñez por su asistencia técnica.

REFERENCIAS

Deshpande, S., Wesson, L., Wade, D., Sabatini, D.A. and Harwell, J.H. (2000). Water Res., 34, 1030-1036.

- Di Cesare, D. and Smith, J.A. (1994). Rev. Environ. Contam. Toxicol., 134, 1-29.
- Jiménez De Haro, M.C., Ruiz Conde, A. and Pérez-Rodríguez, J.L. (1998). Clays Clay Miner., 6, 687-693.

Dorado, C., del Hoyo, C., Rodríguez-Cruz, M.S. y

Sánchez Martín, M.J. (2006). Adsorción de surfactantes por minerales de la arcilla de diferente estructura, En: «Materiales Arcillosos: De la Geología a las Nuevas Aplicaciones», M. Súarez, M.A. Vicente, V. Rives y M.J. Sánchez-Martín, eds. SEA, Salamanca, 77-86.

- Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z. and Mingelgrin, U. (2004). Appl. Clay Sci., 24, 159-166.
- Langier-Kuzniarowa, A. (2002). Termal analysis of organo-clay complexes, In: «Organo Clays Complexes and Interactions», S. Yariv and H. Cross, eds. Marcel Dekker, New York, 273-344.
- Li, Z., Willms, C. and Kniola, K. (2003). Clays Clay Miner., 51, 445-451.

- Ramos Vianna, M.M.G., Dweck, J., Kozievitch, V.F.J., Valenzuela-Diaz, F.R. and Buchler, P.M. (2005). J. Therm. Anal. Calorim., 82, 595-602.
- Rodríguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J. and Sanchez-Camazano, M. (2004). J. Environ. Qual. 33, 920-929.
- Rodríguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J. and Sanchez-Camazano, M. (2005). Chemosphere, 61, 56-64.
- Shen, Y-H. (2000). Chemosphere, 41, 711-716.
- Sánchez-Camazano, M., Rodríguez-Cruz, S. and Sánchez-Martín, M.J. (2003). Environ. Sci. Technol., 37, 2758-2766.
- Sánchez-Martín, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S. and Sánchez-Camazano, M. (2006). Appl. Clay Sci., 31, 216-228