



**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
ARCILLAS ORGÁNICAS PARA SU
UTILIZACIÓN COMO ADSORBENTES DE
TOLUENO PRESENTE EN SOLUCIÓN
ACUOSA**

Nuria Carolina VIDAL

Tesis presentada para el grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Ingeniería, U.N.L.P.

Diciembre, 2010.

Índice

Índice

Nomenclatura.....	i
Resumen.....	ii
Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
1. Introducción y objetivos	1
2. Arcillas.....	7
2.1. Definición.....	7
2.1.1. Origen	7
2.1.2. Estructura Cristalina	8
2.1.3. Clasificación de minerales de arcillas	11
2.2. Esmectitas	12
2.2.1. Clasificación	13
2.2.2. Propiedades	14
2.3. Arcillas bentoníticas	17
2.3.1. Definición y Origen	17
2.3.2. Yacimientos de bentonitas en Argentina	19
2.3.3. Aplicaciones de bentonitas.....	22
2.4. Sitios activos en los minerales de arcilla	24
2.4.1. Interacción de la superficie de la arcilla con moléculas orgánicas	27



3. Arcillas orgánicas	32
3.1. Reseña histórica.....	32
3.2. Selección de cationes de amonio cuaternario.....	34
3.3. Síntesis de arcillas orgánicas	36
4. Técnicas de análisis.....	38
4.1. Análisis químico por plasma acoplado por inducción	38
4.2. Análisis por Difracción de rayos X.....	39
4.3. Análisis térmico simultáneo : Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	41
4.4. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo.....	42
4.5. Determinación de Carbono Orgánico Total.....	45
4.6. Espectrometría en el ultravioleta-visible.....	46
4.6.1. Esquema general de un Espectrofotómetro UV-visible.....	47
4.6.2. Medición por curva de calibrado.....	48
4.7. Isotermas de adsorción.....	49
4.7.1. Adsorción.....	49
4.7.2. Diferentes modelos de isotermas de adsorción en solución.....	50
5. Experimental.....	53
5.1. Arcillas Naturales.....	53
5.2. Preparación de arcillas orgánicas con los cationes Tetrametilamonio (TMA ⁺) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA ⁺).....	53
5.3. Cuantificación de tolueno en los sólidos adsorbentes.....	54
5.3.1. Construcción de Isotermas.....	55
5.4. Métodos de caracterización de los sólidos.....	55
5.4.1. Análisis químico por ICP.....	55
5.4.2. Difracción de rayos X.....	55



5.4.3. Análisis térmico simultáneo.....	55
5.4.4. Espectroscopia en el Infrarrojo.....	56
5.4.5. Determinación de carbono total.....	56
6. Resultados y discusión.....	57
6.1. Caracterización de las arcillas seleccionadas.....	57
6.1.1. Análisis Químico.....	57
6.1.2. Difracción de rayos X.....	59
6.1.3. Análisis térmico simultáneo. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	61
6.1.4. Espectroscopia en el Infrarrojo.....	64
6.1.5. Comentarios del ítem.....	68
6.2. Caracterización de HDTMA-arcillas.....	69
6.2.1. Retención de Carbono Orgánico.....	69
6.2.2. Difracción de rayos X.....	70
6.2.3. Caracterización térmica de las HDTMA-arcillas. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	75
6.2.4. Espectroscopia en el Infrarrojo.....	79
6.2.4.1. Influencia de HDTMA ⁺ en las bandas de absorción de infrarrojo de la montmorillonita.....	81
6.2.4.2. Presencia de bandas características del catión HDTMA ⁺	82
6.2.5. Comentarios del ítem.....	88



6.3. Caracterización de TMA-arcillas.....	89
6.3.1. Retención de Carbono Orgánico.....	89
6.3.2. Difracción de rayos X.....	89
6.3.3. Caracterización térmica de las TMA-arcillas.	
Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	92
6.3.4. Espectroscopia en el Infrarrojo.....	96
6.3.4.1. Influencia de TMA ⁺ en las bandas	
de absorción de infrarrojo de la montmorillonita.....	96
6.3.4.2. Presencia de bandas características del catión TMA ⁺	98
6.3.5. Comentarios del ítem.....	104
6.3.6. Comparación entre HDTMA-arcillas y TMA-arcillas.....	104
 6.4. Retención de tolueno por Hexadeciltrimetilamonio	
(HDTMA)-arcillas y Tetrametilamio (TMA)-arcillas.....	106
6.4.1. Retención de tolueno por las arcillas seleccionadas.....	106
6.4.2. Efecto de la cantidad agregada de catión orgánico	
en la retención de tolueno en agua.....	107
6.4.3. Caracterización de los sólidos HDTMA-arcilla	
luego de la retención de tolueno.....	108
6.4.3.1. Difracción de rayos X para HDTMA-arcillas con tolueno....	108
6.4.3.2. Espectroscopia en el Infrarrojo	
para las muestras con tolueno.....	111
6.4.3.3. Isotermas de Adsorción de tolueno por HDTMA-arcilla....	118
6.4.3.4. Factores intervinientes en la adsorción	
de tolueno por HDTMA- arcillas.....	121
6.4.3.5. Comentarios del ítem.....	123



6.4.4. Caracterización de los sólidos TMA-arcillas	
luego de la retención de tolueno.....	125
6.4.4.1. Difracción de rayos X para TMA-arcillas con tolueno.....	125
6.4.4.2. Espectroscopia en el infrarrojo	
para muestras con tolueno.....	128
6.4.4.3. Isotermas de Adsorción de las TMA-arcillas.....	134
6.4.4.4. Comentarios del ítem.....	137
6.4.5. Comparación de retención de tolueno	
entre las TMA-arcillas y HDTMA- arcillas.....	138
6.4.5.1. Cometarios del ítem.....	138
7. Conclusiones generales.....	140
8. Referencias Bibliográficas.....	141
Anexo.....	157



EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

OMS: Organización Mundial de la Salud

NOCs: Compuestos orgánicos no polares

BTEX: Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos

ATSDR: Agency for Toxic Substances & Disease Registry

GAC: Carbono activado granular

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

COT: Carbono Orgánico Total

TMA: Tetrametilamonio

HDTMA: Hexadeciltrimetilamonio

DRX: Difracción de rayos X

ATD: Análisis térmico diferencial

TG: Análisis termogravimétrico

IR: Espectroscopia en el infrarrojo

UV-vis: Espectrometría ultravioleta-visible

Resumen

El tolueno es un contaminante orgánico que existe en forma natural en el petróleo crudo y en el árbol Tolú, y forma parte de una gran variedad de productos (combustible, cosméticos, adhesivos, humo del cigarrillo, etc). Son ampliamente conocidos sus efectos tóxicos una vez en contacto con el organismo (fatiga, cefaleas, malestar general, irritación bronquial, debilidad muscular, temblores, etc). Este compuesto orgánico junto al benceno, etilbenceno y xilenos se los conoce como BTEX, y son comprobados contaminantes de agua (subterránea y superficial), suelo y aire. Un material que puede utilizarse para adsorber este tipo de compuestos orgánicos es la arcilla orgánica, la cual puede obtenerse por modificación de arcillas naturales. Las arcillas naturales son los constituyentes inorgánicos más importantes en el suelo. Químicamente las arcillas son filosilicatos de estructura laminar, de tamaño de partícula muy pequeño ($< 2\mu\text{m}$) que sumado, en la mayoría de los casos a su capacidad de intercambio catiónico debido a su déficit de cargas que naturalmente poseen, las hacen reactivas para muchos usos industriales (cerámica, adsorbentes, cosméticos, etc.). Las arcillas son hidrofílicas por naturaleza y en determinados casos no se adaptan a usos en medios orgánicos. Tratando a las arcillas con cationes orgánicos (preferentemente de amonio cuaternario) es posible transformarlas en organofílica (arcillas orgánicas) de esa manera, por ejemplo, son buenos adsorbentes de sustancias orgánicas contaminantes presentes en agua como por ejemplo tolueno, mostrando variadas aplicaciones en la prevención de la contaminación, remediación del medio ambiente y usos tecnológicos. En este trabajo de tesis se estudió la adsorción de tolueno en agua por arcillas bentoníticas orgánicas preparadas con los cationes orgánicos hexadeciltrimetilamonio (HDTMA^+) y tetrametilamonio (TMA^+). Las propiedades físicas y químicas de los sólidos fueron evaluadas por difracción de rayos X, análisis térmico simultáneo, espectroscopia en el infrarrojo, determinación de carbono orgánico. Los cambios producidos en la arcilla por diferentes agregados de HDTMA^+ y TMA^+ fueron estudiados en detalle. La adsorción de tolueno en agua por las arcillas orgánicas (HDTMA -arcillas y TMA -arcillas) fue analizada por espectrometría en el ultravioleta-visible midiendo los cambios en la concentración de tolueno en agua antes y después de ponerse en contacto a los sólidos con la solución. Sobre el rango de concentraciones experimentales utilizadas, se observó que la adsorción de tolueno por las arcillas orgánicas presentó un mecanismo de retención por partición., observándose para las TMA -arcillas una competencia inicial a bajas concentraciones de equilibrio. Se analizaron en cada una de las arcillas orgánicas los factores que pudieron intervenir en la eficiencia de retención de tolueno: características estructurales de cada arcilla bentonítica, tipo de disposición y grado de ordenamiento de de los cationes orgánicos en cada arcilla, cantidad de carbono, cantidad inicial de agua en cada arcilla orgánica.

Palabras Claves: arcillas orgánicas, retención, tolueno, cationes orgánicos, saneamiento de aguas.

*A mis padres, Juan y Graciela,
a quienes le debo todo lo que soy.*

*A mis amados hermanos, Sebastián y Juliana,
de los cuales aprendo y aprendí mucho de la vida.*

*A mis amados sobrinos, Juan Ignacio y Sofía,
que junto a ellos aprendo a contemplar el mundo
con la mirada de lo simple.*

Agradecimientos

A Cristina Volzone por su continua enseñanza, amistad y comprensión.

A las personas que forman parte del *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y*

Cerámica (CETMIC), por su continuo apoyo, enseñanza y cariño.

Al Consejo Nacional de Investigaciones científicas y Técnicas (CONICET),

por confiar y permitir mi crecimiento intelectual y personal.

A La Facultad de Ingeniería, Departamento de Química, de Universidad

Nacional de La Plata, por permitir mi desarrollo en el campo de la ciencia

A La Facultad de Ciencias Naturales y Museo, por enseñarme a ser

apasionadamente Geoquímica

A mis amigos, por acompañarme incondicionalmente y con amor.

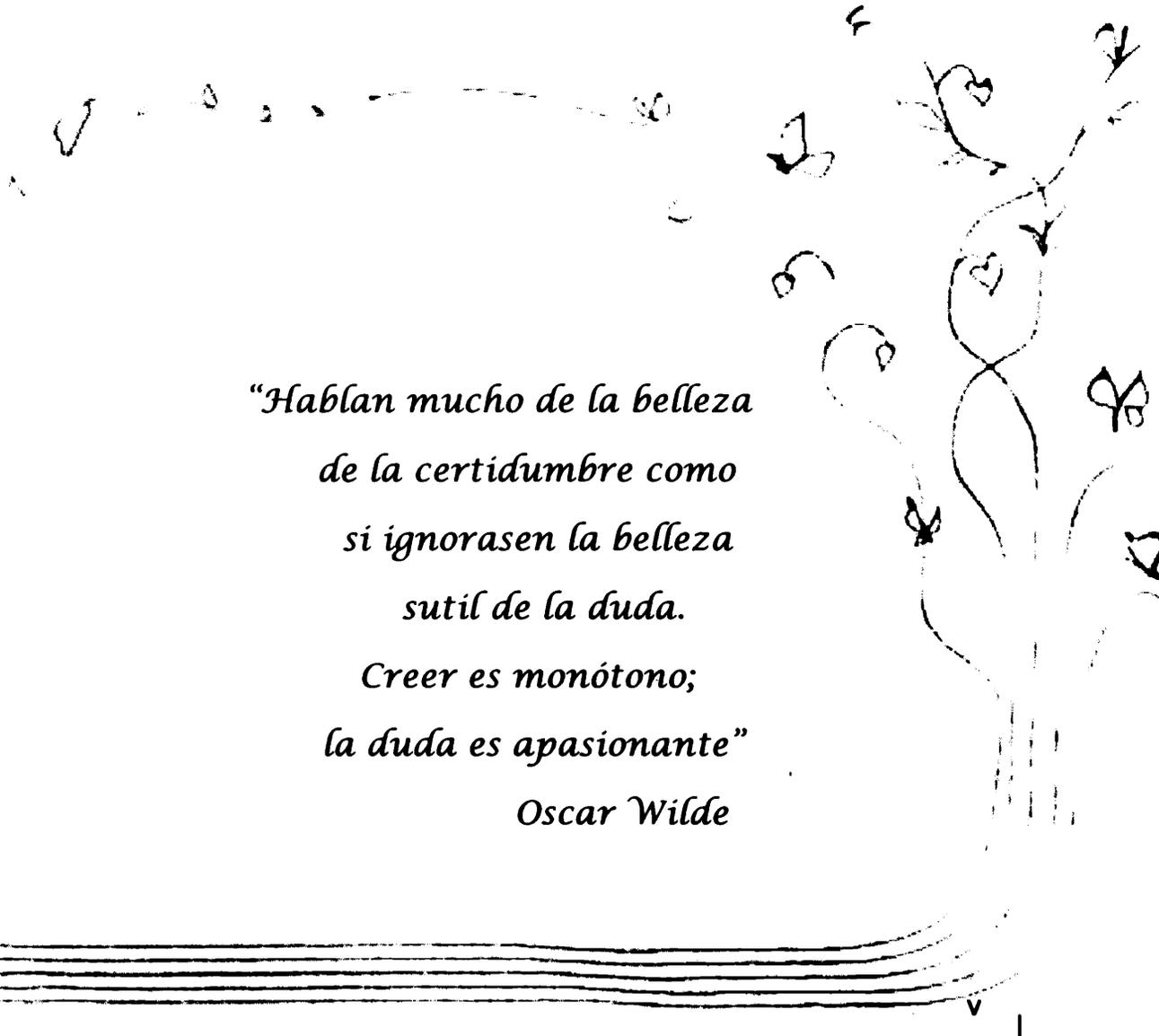
A mi analista Lic. Adriana Damonte, gracias a ella soy una mejor persona.

Y un agradecimiento especial para la Dra Nora Hipendinger, a la Dra Bárbara Lombardi y al Ing. Eduardo Tavani por aconsejar con mucho cariño. A los Lic.

Gastón Guzmán, Susana Conconi y Ana Maria Cesio por su aporte técnico y

explicar con paciencia.

A *Fundación YPF*, por acompañarme gran parte de este camino.



*"Hablan mucho de la belleza
de la certidumbre como
si ignorasen la belleza
sutil de la duda.*

*Creer es monótono;
la duda es apasionante"*

Oscar Wilde

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Hoy en día la preocupación por el saneamiento de aguas, suelos y aire contaminados de forma casual o deliberada por diversos productos químicos (arsénico, plomo, zinc, cromo, cobre, benceno, tolueno, naftaleno, fenoles, bifenilos policlorados, organoclorados, colorantes, etc.) ha generado la inquietud internacional por formular, caracterizar y desarrollar materiales suficientemente eficientes para la retención de estos elementos contaminantes.

La importancia que se le atribuye hoy a la protección de los ambientes naturales y mejorar la calidad del agua es creciente y los diversos Organismos Internacionales encargados de este cuidado (por ejemplo la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos: EPA) en conjunto con otras organizaciones promueven y proponen leyes y regulaciones cada vez más estrictas.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y otras organizaciones de la salud, proporcionan pautas para determinar la máxima concentración permisible y también un umbral de tolerancia de los contaminantes. A esto se le suman científicos de variadas aéreas (Ingenierías, Química, Geoquímica, Geología, Agronomía, Biología) los cuales centran su atención en la identificación y posterior eliminación de estos contaminantes relacionados directamente a la existencia de desequilibrios en los ecosistemas o al origen de graves trastornos en seres vivos que pueden conducir a la muerte (EPA, 2005).

Los compuestos aromáticos, en general, tienen una cierta toxicidad. Son considerados microcontaminantes y posibles carcinogénicos, peligrosos aún existiendo en muy pequeñas concentraciones. Generalmente, relacionado casi directamente a la contaminación, se encuentran la industria química y petroquímica.

La National Geographic señaló en su artículo *La presión del agua*, que la mitad del volumen mundial de agua dulce disponible (3%) se encontraría contaminada (Montaigne, 2002). El agua potable no debe poseer materia orgánica, gérmenes patógenos ni sustancias químicas. En la Argentina el agua que se utiliza para el consumo proviene en su mayoría de lugares donde son eliminados los residuos cloacales e industriales, superando largamente la cifras de metales pesados, bacteria, nitratos e hidrocarburos considerados peligrosos (Greenpeace Argentina, 2004).

Dentro de los contaminantes más notables se encuentran los orgánicos no iónicos (NOC's) y como integrantes tenemos al grupo de los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos).

BTEX es una sigla para identificar a benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos. Estos compuestos se encuentran en derivados del petróleo, como por ejemplo la gasolina. Este tipo de compuestos son comprobados contaminantes de agua (subterránea y superficial), suelo y aire. Estos casos de contaminación suceden cerca de destilerías, o en depósitos de almacenamiento de derivados del petróleo. Los BTEX entran en contacto con agua superficial y subterránea (pozos) desde derrames de solventes y productos del petróleo, como también por fisuras en tanques subterráneos en gasolineras y/ o otros tipos de contenedores. Los tanques subterráneos que tienen fisuras también contaminan el suelo con BTEX y otros componentes del petróleo (Agency for Toxic Substances & Disease Registry: ATSDR, 2000).

El tolueno o metilbenceno es un líquido incoloro de olor característico (pertenece a la familia de los hidrocarburos aromáticos). Existe en forma natural en el petróleo crudo y en el árbol tolú (*Myroxylon balsamum*). También se produce durante la manufactura de gasolina y de otros combustibles a partir de petróleo crudo y en la manufactura de coque a partir de carbón. Además está presente en el humo de los cigarrillos (Adam *et al.*, 2006), adhesivos, cosméticos, solventes, gases de automóviles, lacas, etc (Eisenberg, 2003). La Figura 1.1 muestra alguna de las características de la molécula.

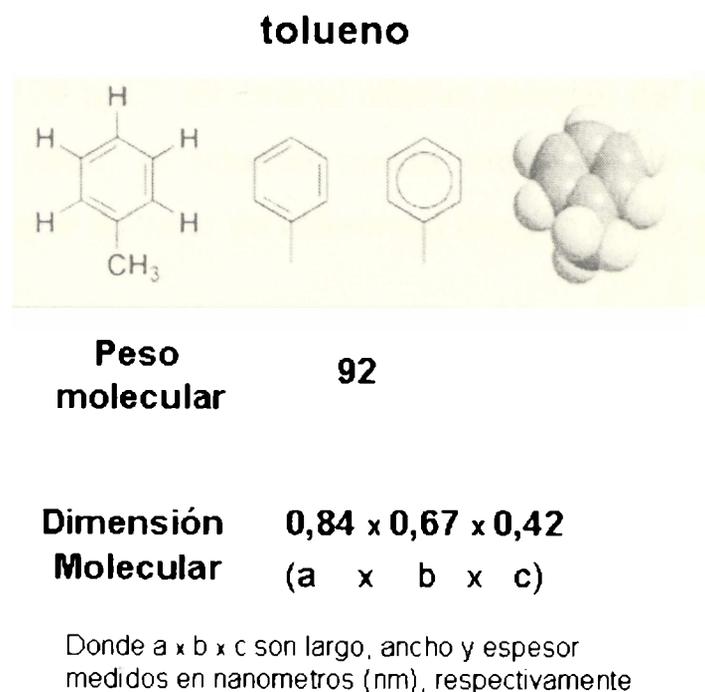


Figura 1.1. Algunas características del tolueno.

Luego del contacto del tolueno con el ser vivo, una parte es eliminada por la respiración y el resto es metabolizado por el organismo. En el hígado de una persona se registra un proceso de oxigenación microsomal (a nivel de las mitocondrias), siendo el producto terminal el ácido hipúrico (95%) y una pequeña cantidad (5%) de fenoles (O-cresoles) que aparecen en orina debido a la excreción renal siendo los que le otorgan el carácter de tóxico al tolueno. El 75% del tolueno es eliminado dentro de las primeras 12 hs. Si bien el tolueno no está identificado como carcinógeno, son ampliamente conocidos los efectos tóxicos que produce a nivel del sistema nervioso central, hígado y riñones (Chichizola, *et al.*, 2003; Aldazábal *et al.*, 2005). Se considera tóxico cuando se supera la exposición en un plazo de 3 a 7 horas, con concentraciones de 200 a 240 mg L⁻¹. Algunos síntomas son: vómitos, náuseas, somnolencia, pérdida del apetito, hepatopatías, dermatitis (Región de Murcia. España 2007; EPA 2005).

El olor de una pared recién pintada es fácil de identificar, y para algunos hasta resulta agradable, pero en ambientes cerrados y en mayores proporciones, ese "olor" puede ser perjudicial para la salud. Uno de los "culpables" de ese aroma tan característico es el tolueno presente en las pinturas, en barnices, en algunos pegamentos.

La concentración de tolueno en aguas residuales de origen industrial alcanza valores aproximados a 800 mg L⁻¹, esta concentración varía de acuerdo al tipo de industria (Enright *et al.*, 2007)

Según la OMS el tolueno posee el siguiente límite máximo permitido: El umbral gustativo descrito oscila entre 40 y 120 µg L⁻¹. El umbral olfativo descrito del tolueno en agua oscila entre 24 y 170 µg L⁻¹. Por lo tanto, el tolueno puede afectar a la aceptabilidad del agua en concentraciones menores que su valor de referencia basado en efectos sobre la salud.

Según disposiciones legales Argentinas (Régimen de Desechos Peligrosos Ley 24.051 del Poder Ejecutivo Nacional. Buenos Aires, 17 de diciembre de 1991) y el Decreto Nacional 831/93 los niveles guía son los siguientes:

Tolueno presente en:	Concentración máxima (mg L ⁻¹)	Observaciones (niveles establecidos según)
Agua dulce superficial	0,3	Canadian Council of Resource and Environmental Ministers 1987. Concentración máxima aceptable.
Aguas saladas superficiales	0,05	EPA. Part V. Water Quality. Niveles a partir de datos de toxicidad aguda y crónica.
Agua para bebida humana con tratamiento convencional	1	New USEPA National Primary Drinking Water Regulations.
Agua para recreación (hidrocarburos totales)	0,3	Canadian Council of Resource and Environmental Ministers 1987. Concentración máxima aceptable.

De acuerdo a los datos presentados sobre la toxicidad del tolueno, algunos autores han propuesto distintas formas para la remoción de este compuesto presente en aguas. Chin y *col.* (1996); Shim y Yang (2002) estudiaron la retención de benceno, tolueno y xileno (BTX) presentes en agua, utilizando diferentes tipos de bacterias empleadas para la biodegradación de hidrocarburos monoaromáticos.

Yue y Economy (2005) utilizaron materiales nanoporosos fabricados con nanopartículas de carbono para adsorber compuestos orgánicos traza tales como tolueno, benceno, p-xileno, etilbenceno presentes en agua. Aizpuru y *col.* (2005), prepararon un biofiltro de cerámica y hongos (*Paecilomyces variotii*) para eliminar tolueno. Zhao *et al.*, (2005) sintetizaron un material mesoporoso de sílice y le adicionaron dos tipos de surfactantes (bromuro de cetilpiridina y bromuro de cetiltrimetilamonio) para retener tolueno, ácido mono-di-tri cloroacético, naftaleno y colorante naranja a base de metil, presentes en agua.

Farhadian *et al.*, (2008) evaluaron la eficiencia de retención de tolueno, benceno y xileno en agua a través de carbón orgánico activado granulado (GAC) con posterior regeneración de este soporte por el proceso de biolixiviación. Horning *et al.* (2008) utilizaron diferentes materiales para adsorber hidrocarburos contaminantes presentes en aguas y suelos de regiones frías.

Estos materiales fueron MyCelx (filtros sintéticos fabricados por MYCELX Technologies Corporation) recubiertos de arena, carbono activado granular (GAC), zeolitas modificadas.

Choi *et al.* (2009) estudiaron la adsorción de zinc y tolueno en solución acuosa, utilizando alginato impregnado con zeolitas sintéticas y carbón activado.

Un material natural ideal utilizado como filtro para adsorber una amplia variedad de sustancias contaminantes es la *arcilla*. Las arcillas son uno de los constituyentes inorgánicos más importantes en el suelo para la adsorción de contaminantes. Las arcillas son filosilicatos de estructura laminar, de tamaño de partícula muy pequeño ($< 2\mu\text{m}$) que sumado, en la mayoría de los casos, a su capacidad de intercambio catiónico debida a su déficit de cargas que naturalmente poseen, las hacen reactivas para muchos usos industriales (cerámica, adsorbentes, cosméticos, etc.) (Ver Capítulo 2, ítem 2.2.2).

Las arcillas son hidrofílicas por naturaleza y en determinados casos no se adaptan a usos en medios orgánicos (Bergaya *et al.*, 2001). Sin embargo tratándolas con determinadas sustancias orgánicas es posible transformarlas en organofílicas (Lagaly, 1981; Mortland *et al.*, 1986; Sheng *et al.*, 1996; Gitipour *et al.*, 1997; Shen, 2002; Beall, 2003; Lee *et al.*, 2004; Yilmaz y Yapar, 2004; Vidal y Volzone, 2006; Vidal y Volzone, 2008a; Zhu *et al.*, 2008c). Estos tipos de materiales llamados comúnmente *arcillas orgánicas* pueden ser utilizados como adsorbentes de sustancias orgánicas presentes en fase líquida, tales como: tolueno, benceno, naftaleno, etc. (Lee *et al.*, 1989; Lee *et al.*, 1990; Lo *et al.*, 1998; El-Nahhal y Safi, 2005).

La retención de tolueno utilizando diferentes arcillas orgánicas las cuales fueron preparadas con variados iones orgánicos tales como tetrametilfenilamonio (TMPA), metilfenilpiridina (MPPyr), trimetilamonio, Indan, bifenil trimetilamonio (Bifenil), trimetilamonio fluoreno (Fluoreno), benzildimetiltetradecilamonio (BDTDA), Hyamina 1622[®], benciltrimetilamonio (BTMA) y dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS), tetrametilamonio (TMA), hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) fueron estudiados por Lee *et al.* (1989/90); Cadena (1989); Jaynes y Boyd (1991a, b); Kukkadapu y Boyd (1995); Jaynes y Vance (1996); Gitipour *et al.* (1997); Churchman, (1998); Jaynes y Vance (1999); Sharmasarkar *et al.* (2000); Volzone *et al.* (2000 a, b); Koh y Dixon (2001); Chen *et al.* (2002); Slade y Gates (2004); Ramos Vianna *et al.* (2005) y Vidal y Volzone (2009).

Un análisis estructural de los compuestos orgánicos permitió seleccionar para esta Tesis dos tipos de cationes orgánicos monovalentes y de diferente longitud de cadena carbonada para la obtención de arcillas orgánicas y su posterior utilización como adsorbente de tolueno en agua.

Los cationes orgánicos seleccionados fueron: tetrametilamonio (TMA^+) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA^+) de cadena carbonada corta y larga, respectivamente. Si bien, como fuera mencionado anteriormente, existen trabajos donde se utilizan éstas arcillas orgánicas, no existe un análisis detallado sobre: i) estimación de la cantidad favorable agregada de los cationes HDTMA^+ (cadena carbonada larga) y TMA^+ (cadena carbonada corta) para realizar los estudios de retención de tolueno en agua; ii) estudio de los posibles cambios que originaría la intercalación (con el agregado de cantidades crecientes de cada catión orgánico) de ambos cationes orgánicos en la estructura de la arcilla bentonítica; iii) modificación con los cationes orgánicos (HDTMA^+ y TMA^+) y realización de estudios de retención de tolueno con arcillas naturales (sistema representativo de la realidad); iv) estudio de los posibles efectos que provoca la presencia de tolueno en las arcillas naturales y orgánicas. Mecanismo de adsorción de tolueno que gobierna en las TMA -arcillas o HDTMA -arcillas en todo el rango de concentración estudiado.

Por lo anteriormente expuesto se propone estudiar la posible relación existente entre la eficacia en la retención del tolueno en agua con: la cantidad de carbono orgánico retenido en cada arcilla natural, la influencia del agua remanente presente en cada arcilla orgánicas, disposición y estado de ordenamiento de los cationes orgánicos en el espaciado interlaminar, determinado a partir de un estudio detallado en espectroscopia en el infrarrojo y difracción de rayos x de las muestras utilizadas. Además, establecer las posibles interacciones existentes entre la arcilla, el catión orgánico y el tolueno.

El objetivo de esta tesis fue preparar y caracterizar arcillas orgánicas y evaluar su capacidad de retención de tolueno en agua, analizando aspectos estructurales de los sólidos.

Como objetivos particulares se establecieron: i) caracterizar arcillas naturales del tipo bentoníticas, ii) analizar la influencia del tipo de catión orgánico (cadena carbonada corta y larga) en las propiedades de las arcillas orgánicas, iii) evaluar la retención de tolueno por las arcillas orgánicas preparadas con diferentes agregados del catión orgánico, iv) obtener isothermas de adsorción, utilizando las arcillas orgánicas con cantidades óptimas de catión agregado de acuerdo a la evaluación mencionada anteriormente, v) dilucidar el mecanismo de adsorción del tolueno por las arcillas orgánicas y vi) analizar variables estructurales, de éstos sólidos adsorbentes, que puedan influir en la retención de tolueno en agua.

Capitulo 2

Arcillas

Capítulo 2

Arcillas

2.1. Definición

Las arcillas pertenecen a un grupo de minerales que constituyen el 70% de la corteza superior (Seibold y Berger, 1996) y son ampliamente utilizadas en la industria por su gran abundancia natural, por su fácil extracción y por su variabilidad en diversas aplicaciones. Son importantes en geología, en agricultura, en ingeniería, en procesos industriales y en estudios medio ambientales. Son muy utilizados en la industria del papel, de la cerámica, en la industria del petróleo, en la industria farmacéutica, en pinturas, plásticos, como material adsorbente de sustancias, en la industria del vino y aceites y en catálisis (Murray, 2000; Carretero *et al*, 2002; Ayari *et al.*, 2005; Annabi-Bergaya, 2008)

El 1950 en el Congreso Internacional de Suelos, realizado en Ámsterdam se propuso actualizar, unificar la nomenclatura y clasificar a las arcillas y minerales de arcillas dándoles una base internacional. A raíz de esta inquietud, Brown (1955) y posteriormente Mackenzie (1959), discutieron y compararon esquemas de clasificación que fueron la base para la futura clasificación y nomenclatura internacional. Brindley en 1966 expuso en la Conferencia Internacional de Arcillas lo resuelto por la AIPEA (Comité International Pour l'Étude des Argiles) y en 1980 Bailey y Chairman redactaron el "Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals". De esta manera, de acuerdo a la Clay Minerals Society, la palabra *arcilla* se refiere *al material natural compuesto esencialmente por minerales de grano fino, el cual es generalmente plástico con cantidad apropiada de agua, que endurece cuando se lo seca al aire o se lo calcina*. Asociado a los minerales de arcilla pueden estar presentes otros minerales que no son filosilicatos y también puede contener materia orgánica (Guggenheim y Martin, 1995).

2.1.1. Origen

La arcilla es producto de diferentes procesos geológicos, en donde han intervenido variados factores, entonces, no existe en la naturaleza dos yacimientos que contengan exactamente la misma arcilla, presentándose inclusive variaciones composicionales dentro de un mismo yacimiento. Por esta razón es conveniente dar algunas referencias con respecto al origen de las arcillas.

Las arcillas se han formado por descomposición de diversas rocas feldespáticas a través de transformaciones que llevan millones de años. El agua, principal disolvente, ayudada por temperaturas elevadas, tuvo el papel más importante en la transformación de dichas rocas, produciendo un gran efecto de erosión al entrar en contacto violento con ellas (ruptura y disolución del material). Esta trituración natural prepara la desintegración química de la roca madre al fraccionarla en partículas cada vez menores (Velde, 1995; Huggett, 2005).

Los feldespatos más comunes que dan origen a las arcillas son:

- Feldespato Potásico (Ortosa) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
- Feldespato Sódico (Albita) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
- Feldespato Cálcico (Anortita) $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Por ejemplo, al desintegrarse un feldespato como consecuencia de la erosión, las partes alcalinas (K_2O y Na_2O) y cálcicas (CaO), relativamente solubles en agua, son llevadas por ésta, quedando sólo la alúmina y la sílice. El resto, sometida durante mucho tiempo a la humedad, se hidrata; generado como resultado de esta descomposición el mineral caolinita, de fórmula ideal $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

En el caso de las esmectitas (ver punto 2.1.3.) su formación esta asociada con la alteración de fragmentos de rocas volcánicas ácidas (abundante SiO_2 y K_2O) por ejemplo cenizas volcánicas en un ambiente superficial o cercano a él, con el incremento de la profundidad se produce la ilitización de la esmectita (Huggett, 2005). En general, constituyen sedimentos continentales y oceánicos de edades Cretácicas (145-65 millones de años) a Terciarias (5 millones de años), aunque también se conocen esmectitas del Jurásico.

2.1.2. Estructura Cristalina

La estructura cristalina de los minerales de arcillas está formada por dos unidades fundamentales: una constituida por tetraedros de sílice (SiO_4), que polimerizados y unidos por sus vértices compartiendo los oxígenos, forman una malla hexagonal con una estructura continua en dos dimensiones denominada capa Tetraédrica (T), Figura 2.1a. La otra unidad está constituida por octaedros de alúmina que también polimerizan y comparten los oxígenos, la estructura es bidimensional y forma lo que se denomina capa octaédrica (O), Figura 2.1b. Los cationes que participan en esta unidad son: Al^{+3} , Mg^{+2} y Fe^{+2} ; pero otros cationes como el Li^+ , Mn^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} pueden reemplazarlos en forma isomórfica (Bailey, 1980).

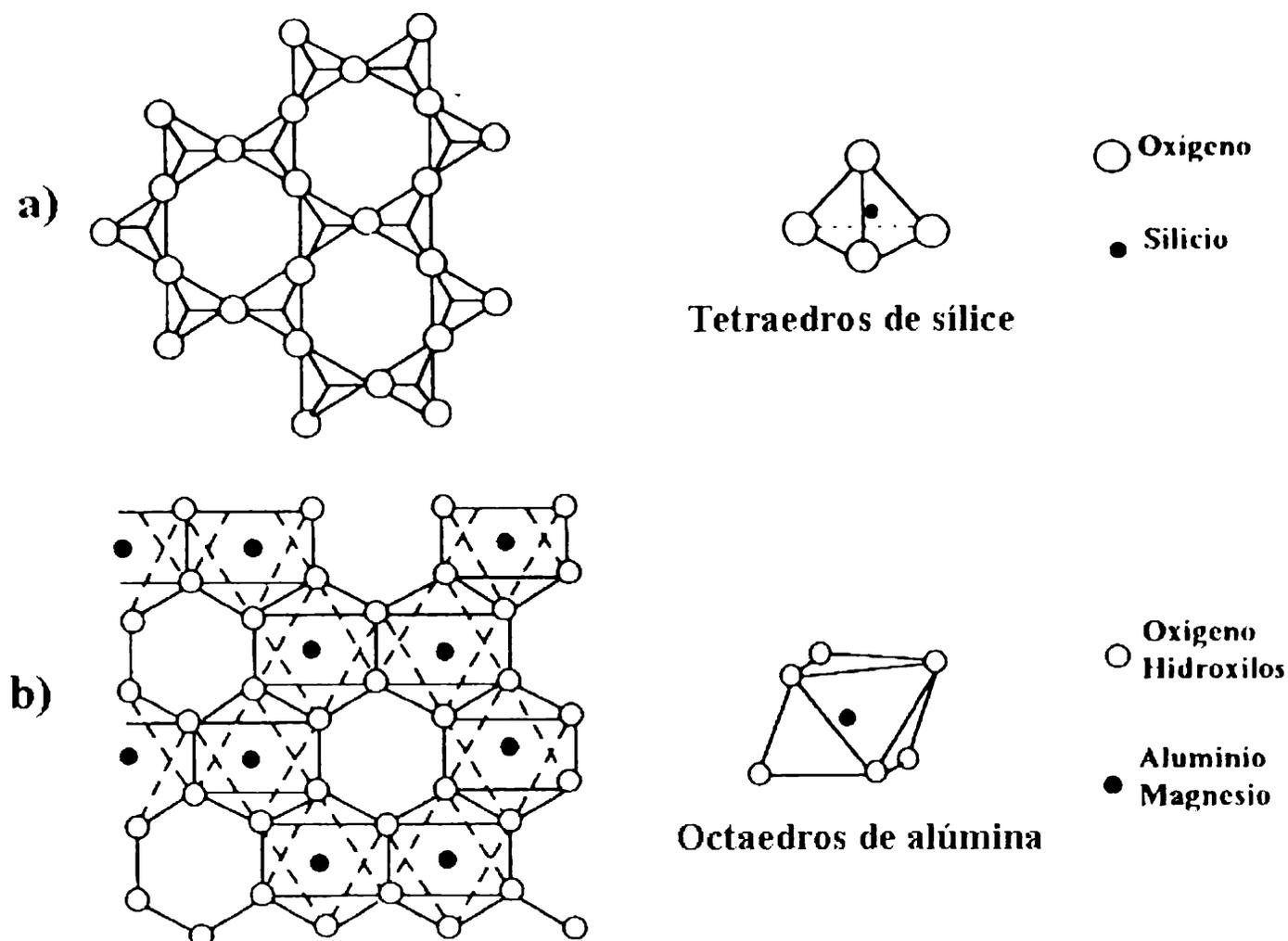


Figura 2.1. a) Representación esquemática de la vista en planta y espacial de la capa tetraédrica (superior) y b) la octaédrica (inferior).

Si una capa tetraédrica, también denominada "T" se une a una capa octaédrica, denominada "O", a través de sus oxígenos apicales (los vértices no compartidos son los que poseen OH⁻) se forma una lámina tipo 1:1 ó T-O (ej: caolinita), Figura 2.2. El empaquetamiento de dos tetraédricas y una octaédrica, es una lámina tipo 2:1 ó T-O-T. En el caso de las esmectitas el arreglo es tipo T-O-T, Figura 2.3.

Los reemplazos isomórficos en la capa tetraédrica de Si⁴⁺ por Al³⁺ o Fe³⁺ y en la capa octaédrica del Al³⁺ por Fe²⁺, Mg²⁺ generan, en la superficie de las láminas, un exceso de cargas negativas que son neutralizadas por cationes alcalinos, alcalinos térreos o también cationes hidratados de fácil intercambio ubicados en el espacio interlaminar (fundamentalmente Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ y Na⁺) (Figura 2.3).

El espaciado basal (eje c) (Figura 2.3) es la distancia entre láminas y puede ser medido por difracción de rayos X. Esta técnica permite medir el grado de expansión o hinchamiento y, por ejemplo, en las esmectitas es función del catión presente en el espacio interlaminar. En una esmectita (T-O-T) la distancia mínima entre lámina es de 9,6 Å y puede leerse cuando la

esmeclita esta deshidratada, pero en condiciones de humedad y a temperatura ambiente esta distancia entre láminas varía entre 12 Å y 18 Å dependiendo del grado de hidratación y del catión interlaminar (Brown y Brindley, 1980).

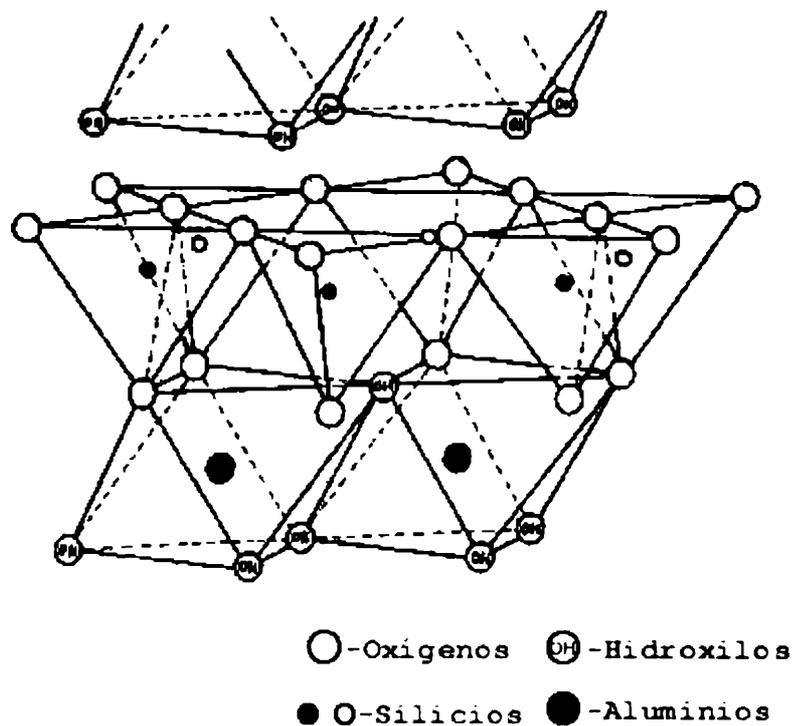


Figura 2.2. Estructura Tipo 1:1 ó T-O (ej: caolinita)

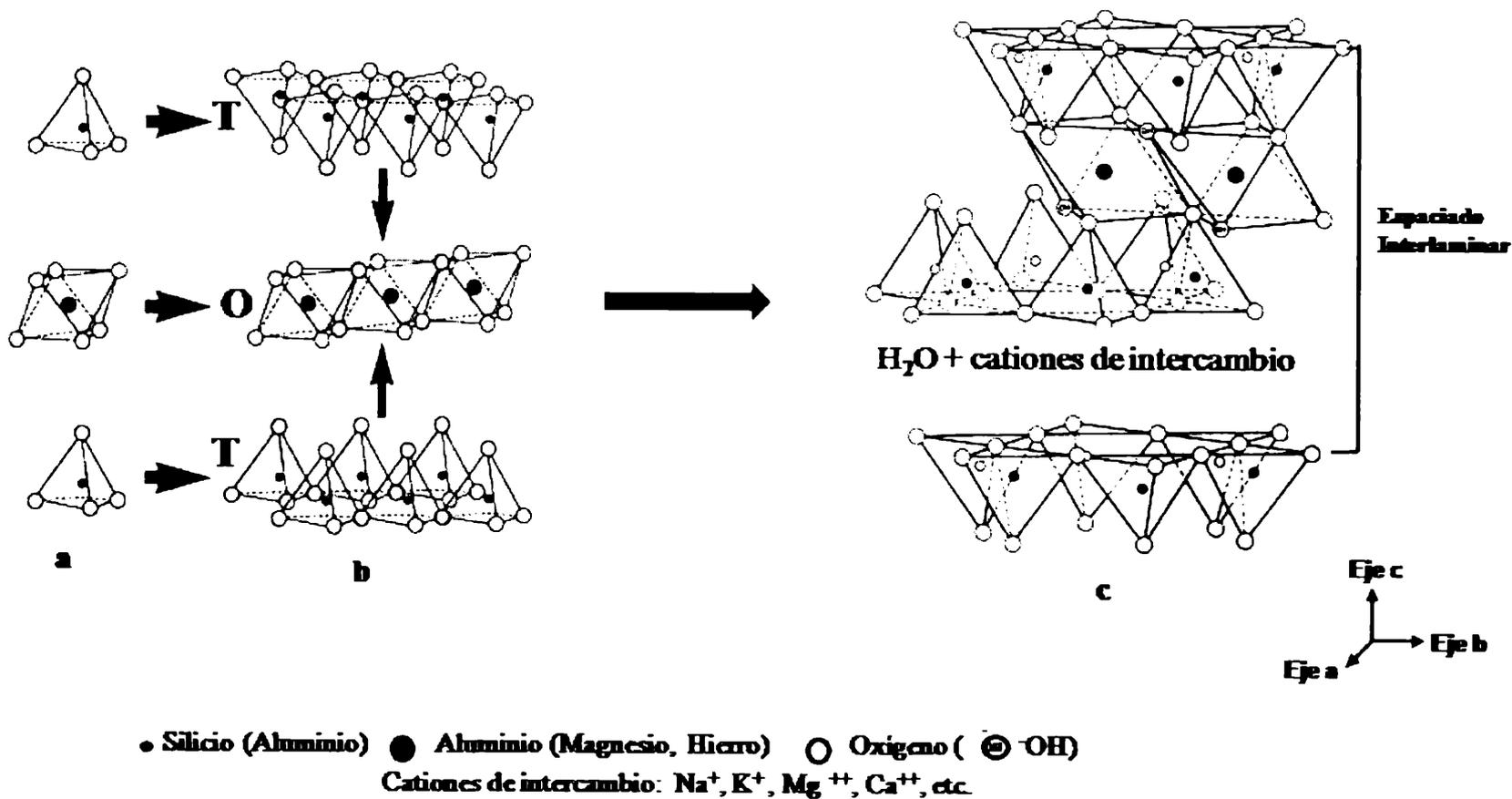


Figura 2.3. Formación esquemática de una estructura Tipo 2:1 ó T-O-T (ej: esmeclita)

2.1.3. Clasificación de los minerales de arcilla

Tabla 2.1. Clasificación de los minerales de arcilla según Martín *et al.* (1991)

Tipo de lámina	Material interlaminar	Grupo	Característica Octaédrica	Especies
1:1	Ninguno o sólo agua (x~0)	Serpentina-Caolín	Trioctaédrica	Lizardita, bertierina, amesita, cronstedtita, nepouita, fraipontita
			Diocetaédrica	Caolinita, dickita, nacrita, halloisita (planar),
			Di-trioctaédrica	Odinita
2:1	Ninguno (x~0)	Talco-pirofilita	Triocetaédrica	Talco, willemseita, cerolita, pimelita Pirofilita, ferropirofilita.
			Diocetaédrica	
	Cationes de intercambio hidratados (x~0,2-0,6)	Esmectita	Triocetaédrica	Saponita, hectorita, sauconita, steversonita, swinefordita.
			Diocetaédrica	Montmorillonita, beidelita, nontronita, volkonskoita
	Cationes de intercambio hidratados (x~0,6-0,9)	Vermiculita	Triocetaédrica	Vermiculita Triocetaédrica.
			Diocetaédrica	Vermiculita Diocetaédrica
Cationes monovalentes no hidratados con (x~0,6-1,0)	Mica verdadera	Triocetaédrica	Biotita, flogopita, lepidolita, etc.	
		Diocetaédrica	Muscovita, illita, glauconita, paragonita, celadonita	
Cationes divalentes no hidratados (x~1,8-2,0)	Mica frágil	Triocetaédrica	Clintonita, kinoshitalita, bitita, anandite	
		Diocetaédrica	Margarita	
Capa de hidróxido (x= variable)	Clorita	Triocetaédrica	Clinocloro, chamosita, pennatita, nimita	
		Diocetaédrica	Donbassita	
			Di-trioctaédrica	Cookeita, sudoita
2:1	Interestratificados (x= variable)	Variable	Triocetaédrica Diocetaédrica	Corresita, alietita, hidrobiotita Rectorita, tosudita

El Comité Internacional para Estudios de Arcillas (CIPEA) en el año 2006 (Guggenheim et al, 2006) recomendó la clasificación propuesta por Martín *et al.* (1991) para filosilicatos planares hidratados, similar a la que se muestra en la Tabla 2.1.

Esta clasificación para los minerales de arcilla es según el (a) tipo de empaquetamiento (1:1; 2:1), (b) la magnitud de la carga de la lámina (valor de x) por formula unidad, (c) el material interlaminar que compensa la carga de la lámina. Cada grupo está dividido en subgrupos denominados dioctaédricos y trioctaédricos en base a la ocupación parcial o total de la capa octaédrica. Las especies en estos grupos están diferenciadas en base a la composición química.

2.2. Esmectitas

Las esmectitas (antiguamente denominadas montmorillonitas, de la localidad francesa de Montmorillon) son minerales arcillosos muy comunes en la naturaleza, se los encuentra en suelos y sedimentos (Grim y Kulbicki, 1961). Las esmectitas son los principales constituyentes (80-90%) de las rocas denominadas bentonitas.

Las esmectitas son filosilicatos que tienen un empaquetamiento tipo T-O-T ó 2:1 y su estructura fue propuesta por Hofmann *et al.* (1933), Figura 2.3. Posteriormente, Marshall (1935) y Hendricks (1942) apoyaron lo propuesto por Hofmann y destacaron que es posible encontrar una gran variedad de sustituciones isomórficas en las posiciones tetraédricas y octaédricas dejando, como resultado de esto, cargas negativas las cuales se compensan por cationes ubicados entre las láminas.

En un principio su clasificación se basó principalmente en la composición química, y su estructura fue ignorada. Ross y Hendricks (1945) publican el primer trabajo sobre la nomenclatura de las esmectitas denominándolas en su conjunto como "Montmorillonitas".

El termino "Esmectita" fue propuesto por el subcomité del Grupo Inglés de Minerales de Arcilla (Brown, 1955) siendo aprobado por la AIPEA en 1980 como nombre del grupo que incluye a los silicatos de láminas expandibles tipo 2:1 y con una carga de lámina entre 0,2 y 0,6 (Bailey, 1982; Emmerich *et al.*, 2009), reemplazando al antiguo término "montmorillonita", pasando este nombre a corresponder a una de las especies del grupo (ver Tabla 2.1.).

2.2.1. Clasificación de las esmectitas

Los miembros del grupo de las esmectitas incluyen minerales *dioctaédricos* como la montmorillonita, beidelita y nontronita y minerales *trioctaédricos* como la hectorita (rica en Li), saponita (rica en Mg) (Tabla 2.2). La unidad estructural básica de cada integrante es la lámina constituida por dos capas tetraédricas apuntando hacia una capa central octaédrica de aluminio (Figura 2.3). Las uniones entre estas láminas son débiles y por ello tiene excelente espaciado, permitiendo que entren agua y otras moléculas entre las láminas, causando expansión en la dirección del eje c (Grim, 1962). Industrialmente la especie de esmectita más reconocida y utilizada es la Montmorillonita. La Tabla 2.2 muestra la composición y fórmula estructural ideal correspondiente a media celda unidad, para cada miembro de las esmectitas (Odom, 1984).

Tabla 2.2. Formula estructural y composición ideal del Grupo de las Esmectitas

	Mineral	Composición (Cationes y agua) (octa) (tetra) O ₁₀ OH ₂
Esmectitas trioctaédricas	Saponita	$M^{+}_{x-y} nH_2O (Mg_{3-y} (AlFe)_y)(Si_{4-x}Al_x) O_{10} (OH)_2$
	Hectorita	$M^{+}_y nH_2O (Mg_{3-y} Li_y) (Si_4) O_{10} (OH)_2$
Esmectitas dioctaédricas	Montmorillonita	$M^{+}_y nH_2O (Al_{2y} Mg_y) Si_4 O_{10} (OH)_2$
	Beidellita	$M^{+}_x nH_2O Al_2 (Si_{4-x}Al_x) O_{10} (OH)_2$
	Nontronita	$M^{+}_x nH_2O Fe_2^{3+} (Si_{4-x}Al_x) O_{10} (OH)_2$

En las esmectitas (silicatos laminares tipo 2:1) la sustitución de Mg por Fe²⁺ y Al por Fe³⁺ en posición octaédrica es la más común y en posición octaédrica existe el reemplazo de Si⁴⁺ por Al³⁺, en ambos casos se producen cargas negativas de las láminas las cuales son balanceadas por cationes interlaminares (Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺). Los cationes de intercambio se muestran como iones monovalentes, M⁺, pero también puede ser cationes de otras valencias y que están hidratados, simbolizándose por nH₂O que también incluye el agua interlaminares no asociada a los cationes de intercambio (Tabla 2.2).

Las Montmorillonitas son definidas como esmectitas dioctaédricas, tipo 2:1 con una carga de lámina entre 0,2-0,6 y con cationes interlaminares hidratados intercambiables. La carga de la lámina es generada principalmente por la sustitución *isomórfica de Al³⁺ por Mg²⁺ en la capa octaédrica*. En la Beidelita (dioctaédrica) y Saponita (trioctaédrica) la carga de la lámina es generada por la sustitución isomórfica del Si⁴⁺ por Al³⁺ en la capa tetraédrica. Hectorita también es trioctaédrica, pero su carga deriva de la sustitución del Mg²⁺ por Li⁺ en la capa octaédrica.

Nontronita es análoga a Beidelita pero con alto contenido de hierro en la capa octaédrica (Brindley y Brown, 1980; Odom 1984).

2.2.2. Propiedades de las esmectitas

Las propiedades fisicoquímicas que muestran las esmectitas son el resultado de la combinación de (i) pequeño tamaño de cristal, (ii) variaciones en la composición química interna, (iii) gran capacidad de intercambio catiónico, (iv) gran área superficial químicamente activa, (v) variación en el tipo de catión de intercambio y en la carga de la lámina e (vi) interacciones con líquidos inorgánicos y orgánicos.

Tamaño del cristal y superficie

El tamaño de los cristales de esmectitas pueden ser tan grandes como de 2 micrones y tan pequeños como de 0,2 micrones, con una medida promedio de 0,5 micrones. La morfología individual de cada cristal puede variar de rómbico a hexagonal, de laminar a cinta e incluso a fibroso. Los agregados pueden incluir formas: globular, foliar, compacto, musgoso y reticular. Las características de las forma de los cristales y agregados pueden tener influencia en las propiedades físicas y reológicas. El tamaño efectivo de las partículas de esmectita es importante en la determinación de propiedades tales como intercambio iónico, viscosidad y pérdida de líquidos.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Los cationes que se encuentran en el espacio interlaminar son los que compensan el déficit de carga y son normalmente intercambiables. La medición de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una esmectita da idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a intercambiar iones con el medio. Los iones interlaminares naturales más comunes son Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y en pequeñas cantidades K^+ y Li^+ que están presentes en algunos tipos de esmectitas (Lagaly 1984; Christidis, 1998; Gemeay *et al.*, 2002; Kaufhold *et al.*, 2002).

Las esmectitas con calcio y magnesio como iones de intercambio poseen propiedades químicas similares, aparentemente debidas al grado hidratación similar que poseen estos cationes. Entre los principales depósitos comerciales más conocidos de esmectitas los de calcio y magnesio son los más numerosos con respecto a los que contiene sodio como ión de intercambio.

La capacidad de intercambio de una esmectita relativamente pura se encuentra en un rango de 70 a 130 meq/100g de muestra. Los iones de intercambio asociados a una arcilla esmectítica son fácilmente reemplazables. Debido a su valencia, el sodio es fácilmente reemplazado por el calcio y magnesio, de modo que las esmectitas tienden a ser empobrecidas en sodio cuando son sometidas a condiciones de lixiviación (González-Bonorino, 1972).

El tipo de catión de intercambio presente en la esmectita está determinado principalmente por la composición química de la roca madre que origina a la arcilla por transformación. Otros factores que determina el tipo de catión interlaminar son la concentración de los iones de los fluidos circundantes y el tipo de roca adyacente, aunque todos estos factores pueden actuar en forma simultánea.

El tipo de catión de intercambio determina las propiedades y el uso que se le dará a la esmectita. Por ejemplo, en el caso de tener sodio como ión interlaminar, la arcilla tendrá una alta capacidad de hinchamiento. El sodio tiende a motivar la presencia de capas de agua en el espaciado interlaminar de esmectita y la cantidad de agua captada por la arcilla es importante para su caracterización y para la evaluación de aplicabilidad. Las esmectitas sódicas son ampliamente utilizadas en la industria de explotación petrolífera por la capacidad de hinchamiento en presencia de agua.

Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación es una de las otras propiedades únicas de las arcillas esmecticas. El grado de hidratación es variable de acuerdo a los niveles de hidratación a los cuales se exponga a estas arcillas y depende del tipo, del tamaño y carga de catión de intercambio presente. Dependiendo del catión adsorbido y a un nivel de alta humedad relativa, se forma en la superficie interlaminar de una a cuatro láminas de moléculas de agua.

Según MacEwan y Wilson (1980) la hidratación de las esmectitas está controlada por los siguientes factores: i) la magnitud de la carga negativa en la superficie interlaminar del mineral de arcilla, ii) el tipo de catión de intercambio y el balance de las cargas que se genera a partir de la presencia de éste, iii) el tipo de interacción del agua, catión de interlaminar, algún catión neutro que esté presente y la superficie interlaminar del mineral de arcilla (Sposito y Prost, 1982; Bray y Redfern, 1999; Cosultchi *et al.*, 2004).

El grado de expansión (hinchamiento) de las arcillas esmectíticas está relacionado a la especie de esmectita presente y a la proporción calcio / magnesio presentes. La mayoría de los

yacimientos de arcillas esmectíticas tiene como cationes de intercambio predominantes al calcio y al magnesio siendo esencialmente no expansibles. Las esmectitas con sodio y litio son particularmente susceptibles a la expansión porque adsorben agua entre las láminas y estas láminas pueden separarse hasta tal punto que las láminas de la esmectita pueden disociarse. Es una práctica común en la industria de la arcilla que el calcio y magnesio presentes en la esmectita sean reemplazados por sodio, obteniendo así las llamadas Na-esmectitas.

Todas las esmectitas colapsan su estructura y pierden el agua que está presente en el espacio interlamina, entre los 100-250°C (Grim y Kulbicki, 1961; Mackenzie, 1970; Xie *et al.*, 2001). La temperatura a la cual ocurre depende del catión de intercambio o del catión intercalado, porque cada catión tiene una diferente energía de hidratación. Cuando la arcilla esmectítica no es calentada por encima de 200 °C ésta se rehidrata completamente en presencia de agua, pero generalmente algunas propiedades, tales como el hinchamiento o dispersión se ven afectadas (Odom, 1984). Grim y Kulbicki (1961) y Cosultchi *et al.* (2004) demostraron que esta deshidratación es reversible si se somete a las esmectitas a condiciones de humedad.

Propiedades coloidales

Cuando arcillas esmectíticas se adicionan en pequeñas cantidades a agua, por sus propiedades químicas y de hidratación los cristales permanecen separados y dispersos. En adición, el potencial eléctrico que poseen estos materiales causa que las partículas se repelan entre sí, sumándole el pequeño tamaño de cristal, son factores que las hace permanecer suspendidas en el líquido indefinidamente, alcanzando un estado de coloide. Algunas arcillas esmectíticas, cuando se agregan al agua, pueden causar que el líquido se vuelva viscoso. La capacidad de generar viscosidad y desarrollar tixotropía son propiedades únicas que naturalmente presentan las arcillas montmorilloníticas, hectoríticas y algunas saponitas, que poseen sodio como catión de intercambio. Arcillas esmectíticas con calcio y magnesio como cationes de intercambio no dan lugar a altas viscosidades o a propiedades tixotrópicas aun con las altas concentraciones de sólido. Se cree que la alta viscosidad desarrollada por las Na-esmectitas se podría deber, principalmente, a su pequeño tamaño de partícula, su gran área superficial y su alta dispersión (Odom, 1984; Murray, 2000).

2.3. Arcillas Bentoníticas

2.3.1. Definición y Origen

Para la realización de este trabajo de tesis se seleccionó un tipo de roca denominada "bentonita", cuyo componente mineralógico principal es la esmectita acompañada por otros minerales.

El término bentonita fue sugerido por Knight en 1898, para un material de aspecto jabonoso procedente del yacimiento "Benton Shale" en el Fuerte Benton. Es una unidad que corresponde a la Formación Wyoming de edad Cretácica (Wyoming, Estados Unidos).

Al presente, la definición más aceptada es la dada por Grim y Güven (1978) "*Bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas con independencia de su génesis y su modo de yacencia*". En la literatura, el material al que nos referimos se lo denomina indistintamente como bentonita o montmorillonita (Grim, 1988).

Se cree que este tipo de rocas están netamente asociadas a un ambiente volcánico. Los yacimientos más extensos de bentonitas se trataron de explicar por variados modelos. El más aceptado es el llamado de alteración hidrotermal y es una transformación producida por fluidos calientes, provenientes de procesos ígneos, en contacto con las rocas y especialmente alteración de vidrio volcánico presente en cenizas y posterior enfriamiento y precipitación en zonas más frías de estos fluidos que contienen cantidades adecuadas de elementos químicos que fueron disueltos de las rocas o minerales, quedando como residuo (resistato) Si-, Al-, Fe-, Mg-. Un gran número de yacimientos de bentonitas fueron formados por este tipo de hidrólisis de rocas volcánicas extrusivas, aunque también algunos tipos de rocas intrusivas han sido alteradas en superficie o cercana a ella, dando lugar también a la formación de esmectitas. El período que dejó mayor cantidad de rocas volcánicas extrusivas en el mundo fue el Cretácico, en Argentina muy marcado en las provincias de Neuquén, San Juan y Mendoza; y en el mundo depósitos esmectíticos de esta edad están presentes en todo los continentes, excepto en la Antártida.

Uno de los más grandes exportadores de Bentonitas Tipo Wyoming es Wyoming Mining Association que, en el 2007, extrajeron más de 4 millones de toneladas de esta roca. El yacimiento que utiliza esta minera se encuentra al norte de Wyoming, Estados Unidos. Actualmente la producción total de bentonita en Wyoming equivale a 95% en los Estados Unidos y alrededor del 36% a nivel mundial. Este yacimiento posee bentonitas con características que raramente se encuentren en otro lugar, es por eso que se utiliza este

material como estándar de ensayos. Por ejemplo, Wyoming Bentonita puede hincharse hasta 16 veces su tamaño original, y adsorber hasta 10 veces su propio peso en agua. Esto se debe, principalmente, a la presencia de sodio en lugar de calcio, más comúnmente encontrado en una Bentonita. Se cree que el sodio en la Bentonita de Wyoming fue debido a las altas concentraciones de iones de sodio en el agua de mar, donde estaba depositada la ceniza volcánica que le dio origen.

Esta bentonita de Wyoming es exportada a diferentes partes de mundo. Por ejemplo: Japón, Korea, Arabia Saudita, Canadá, Rusia, Malasia y también en algunos países de Sudamérica y Europa (www.wma-minelife.com).

Con respecto a las bentonitas cálcicas denominadas Tipo Cheto o Arizona, como su nombre lo indica, el yacimiento de estas rocas se ubica al sudoeste de los Estados Unidos, en el estado de Arizona. En ésta zona existe un manto de unos 20 kilómetros de extensión y un espesor de unos 6 metros de cenizas de composición latítica (feldespato potásico < 40%, plagioclasas entre 40 y 90%, biotita, piroxenos y vidrio) de la Formación Bidahochi de edad Pleistocénica (2,5 millones de años), formando lo que se denomina Plateau. Estas cenizas, en algunos sectores, fueron alteradas a bentonitas cálcicas (Grim y Güven, 1978). Estas bentonitas cálcicas tienen un alto contenido de magnesio en el rango de 5-6 %, y las impurezas presentes son cuarzo mica, feldespato y algo de caolinita (Murray, 2000). Uno de los principales exportadores de bentonitas Cheto en Estados Unidos es GSA Resource Inc (www.gsaresources.com).

2.3.2. Yacimientos de bentonitas en Argentina

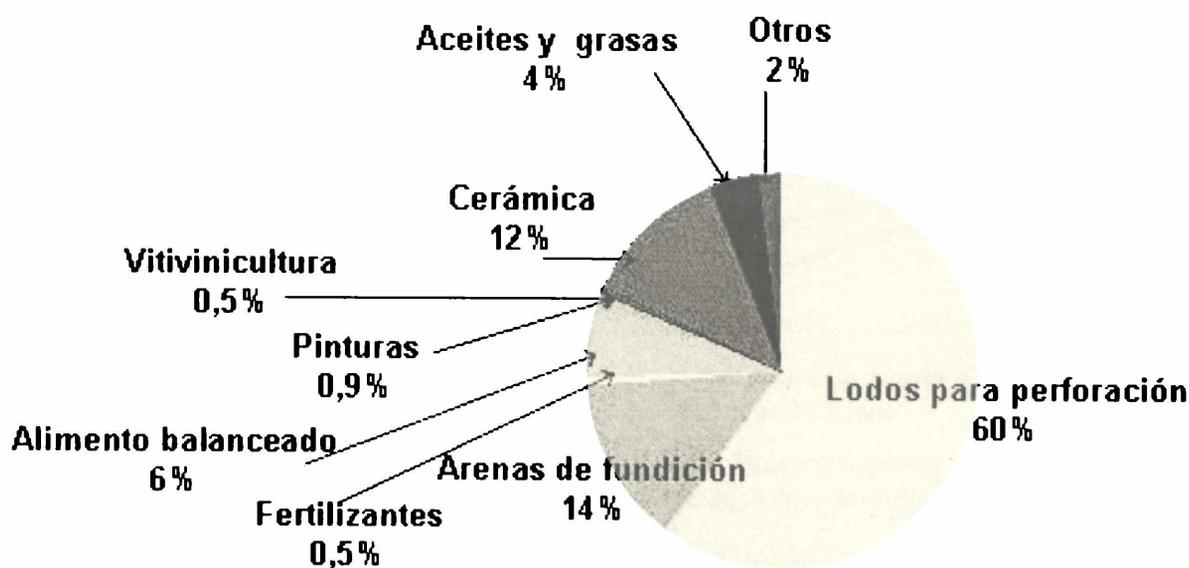
La producción de bentonita se encuentra localizada en cinco provincias San Juan, Neuquén, Río Negro, Mendoza y La Pampa. Según el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos de la Republica Argentina (INDEC) en la última encuesta Nacional Minera de los años 2003-2007 el volumen y valor de la producción promedio por provincia para estos años se encuentra expuesto en detalle en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Producción por provincia en toneladas y valor de producción en pesos

Provincias	Volumen de producción (t)	Valor de producción (\$)
La Pampa	35.120,0	3.177.968,0
Mendoza	16.968,0	514.440,0
Neuquén	30.622,0	979.256,0
Río Negro	66.522,0	1.376.199,0
San Juan	22.473,0	1.474.475,0
Total	171.705	7.522.338

Fuente: Estadística Minera de la Republica Argentina, INDEC 2007 y 2003

En la Argentina, el 50% de la producción de bentonita esta concentrada básicamente en cinco empresas y el restante 50% es provisto por pequeños productores, aproximadamente treinta, localizados en las provincias de Mendoza, Neuquén, La Pampa, San Juan y Río Negro. Las principales demandas de bentonitas se distribuyen entre las siguientes aplicaciones:



Las principales empresas argentinas exportadoras son *Castiglioni, Pes & Cia., Minerales Patagónicos, La Elcha Minera, Minarmco y Hernández Clarificante*, siendo su principal destino Brasil (85%), y en menor medida Chile (10%), Paraguay, Uruguay y Colombia, que se dividen el restante 5%. La Argentina entre los años 2003 y 2007, ocupó el tercer puesto dentro de los productores de bentonita en Latinoamérica, registrando una producción promedio de 240.000 toneladas (Brown et al., 2009).

En este ítem se indicará la distribución geográfica de los depósitos de bentonita actualmente en explotación (Marconi, 1998). Estos depósitos son clasificados de acuerdo a su localización geográfica, edad y ambiente original. Las principales áreas productivas en Argentina son: sudoeste o Extra Andina (sur Argentino) y oeste o Región de Cuyo (Figura 2.4; Tablas 2.4 y 2.5).

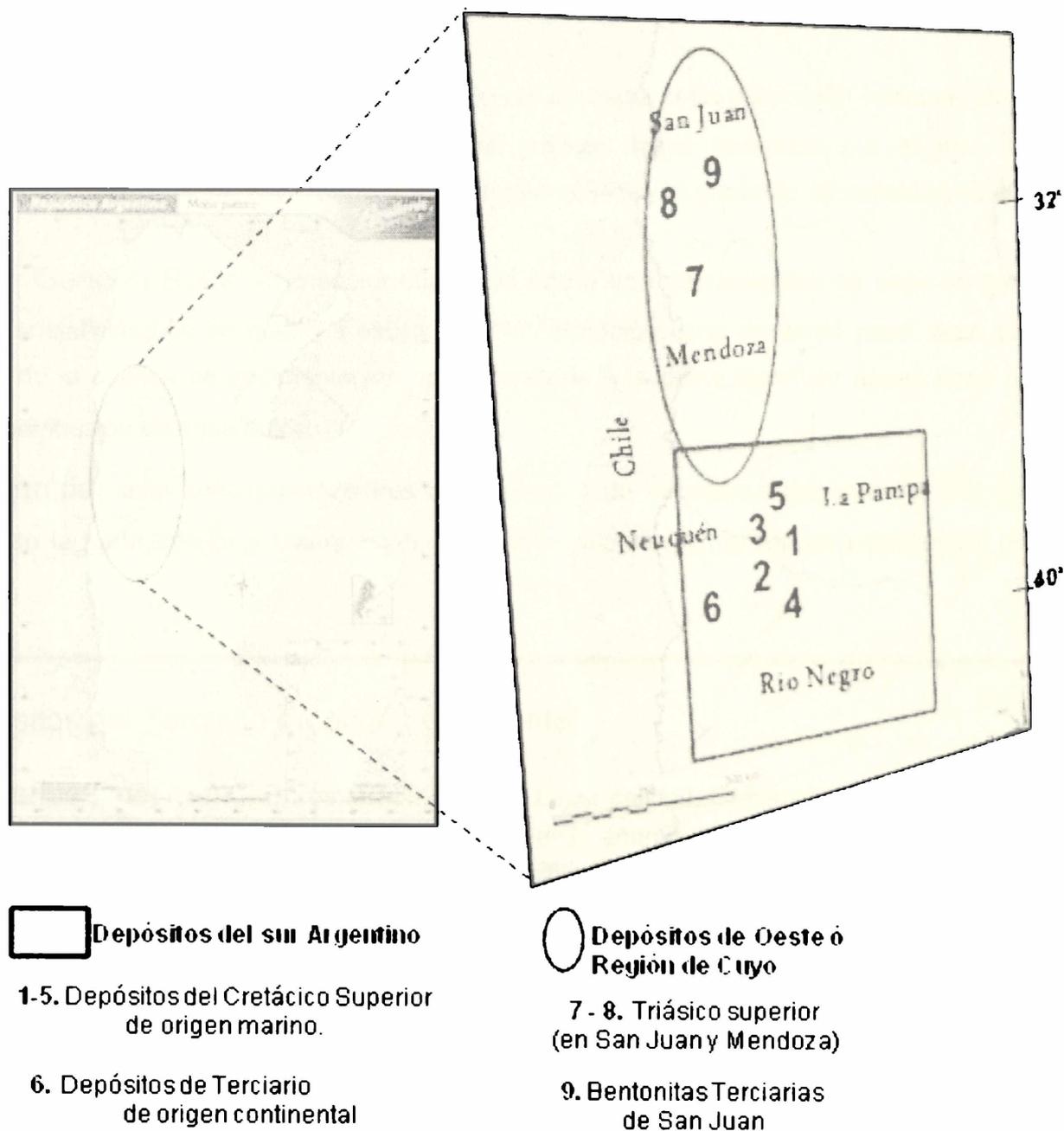


Figura 2.4. Yacimientos Argentinos de Bentonitas

Tabla 2.4. Depósitos de bentonitas de la Región extra Andina

Depósitos del sur Argentino

Localizados principalmente en las provincias de Río Negro, Neuquén y La Pampa. Estos depósitos de bentonitas son principalmente horizontales a sub-horizontales, con poca cobertura de suelo, beneficioso para la actividad minera tipo "open pit".

a) Depósitos del Cretácico Superior de origen marino.

En general son mantos horizontales de amplia cobertura regional y con espesores no mucho mayores a 60 cm, son bentonitas con montmorillonita e impurezas de yeso, plagioclasas, cuarzo, calcita, líticos volcánicos, feldespatos, vidrio, biotita.

1- Río Colorado: mantos de bentonitas de unos 10 a 40 cm, en algunos sectores presenta estructuras tipo pliegues determinando sectores alterados tectónicamente.

El rango de cristalinidad es excelente.

2- Lago Pellegrini: en este sector están presentes bentonitas de variados colores. Mantos de unos 10 cm de espesor de coloración verde claro y otro manto principal de 25 a 60 cm de espesor de coloración gris. El rango de cristalinidad es de bueno a excelente.

3- Añeló: depósitos sub-horizontales de 20 a 80 cm de espesor de coloración variable (entre blanco, verde claro y gris). El ambiente determinado fue de grandes lagos formados por el mar. La cantidad de montmorillonita que contiene estas bentonitas es mayor a 94% y el grado de cristalinidad es de regular a bajo.

4- Allen- General Roca: este sector consta de uno a tres afloramientos de unos 40 cm de espesor. El grado de cristalinidad es de bueno a excelente y la coloración varía de verde claro, rosa suave o mora. El ambiente de la cuenca de sedimentación correspondería a la costa litoral de aguas poco profundas y con escasa contribución de agua dulce.

5- La Pampa: esta zona presenta tres afloramientos de espesores de unos 70 cm, con coloraciones grisácea en la parte inferior y blanquecina en la parte superior. El grado de cristalinidad es generalmente excelente.

b) Depósitos del Terciario de origen continental

6- Terciarias Continentales: es la bentonita de mejor calidad. Corresponde a afloramientos lenticulares con espesores mayores a 16 metros fue originada por la alteración de tobas andesíticas lacustres o zonas pantanosas. De muy fácil extracción y bajo costo de explotación

Depósitos de Oeste o Región de Cuyo

Estos depósitos están divididos en dos grupos de acuerdo a sus edades: Triásico superior y Terciario (Mioceno). Los yacimientos 7 y 8 corresponden al primer grupo y el 9 al segundo grupo.

a) Triásico superior (en San Juan y Mendoza)

Tabla 2.5. Depósitos de bentonitas de la Región de Cuyo

7- San Juan: Cuatro mantos de bentonitas han sido encontrados hasta el momento. Con espesores y coloraciones bastante variables.

Existen las siguientes áreas de explotación:

Colon: con siete niveles de explotación y espesores promedio de 60 cm

Alcazar: con cuatro secciones de explotación

Hilario- Sorocayense: explotación de un manto de unos 25 km, presentando un total de 6 láminas de un metro de espesor.

8- Mendoza: con siete sitios de explotación

El Salto: corresponde a una explotación a cielo abierto de depósitos sub-horizontales o con 75° de inclinación. Los espesores son mayores a 6 metros.

Quebrada de las Minas: depósitos lenticulares con espesores variables (de 1 a 4 metros)

Cerro Cocodrilo y Cerro Bayo: este área presenta explotación a cielo abierto de láminas que raramente superan los 2 metros de espesor.

Las Carditas: siete de quince depósitos son explotados tipo open pit.

Cerro Cacheuta: open pit sub-horizontal o con 25° de inclinación.

Estancia San Ignacio: este deposito corresponde a una alteración entre bentonitas y yeso

Challao: con tres depósitos con inclinaciones de 60 a 90°.

b) 9- Bentonitas Terciarias de San Juan

Lentes de bentonitas intercaladas con rocas sedimentarias rojizas. La minería sólo se realiza en un nivel y el espesor en este nivel es de 2,8 metros.

2.3.3. Aplicaciones de bentonitas

Industrialmente las bentonitas son bastante utilizadas, este uso depende de una o varias de las propiedades que posee este grupo de minerales. Sus principales aplicaciones e interés científico radican en sus peculiares características fisicoquímicas, algunas de las cuales no las presenta ningún otro mineral en estado natural (Odom, 1984, Domínguez Schifter, 1992, Konta, 1995). También se postula que estos minerales han jugado un rol importante en el origen de la vida, porque en la *teoría del origen de la vida* se plantea que moléculas orgánicas fueron sintetizadas fotoquímicamente sobre la superficie de arcillas esmectíticas ricas en hierro (Bergaya *et al.*, 2006; Brack, 2006; Curtis y Barnes, 2008). Algunas de las aplicaciones se resumen en la siguiente Tabla 2.6:

Tabla 2.6. Algunas aplicaciones de la roca bentonita (natural o modificada)

Industria	Aplicación	Material
Agricultura /horticultura	Mejora de suelos	Bentonita natural
Peletización de mineral de hierro	Ligante, Minería	Bentonita natural
Pinturas y barnices	Como estabilizadores, agentes tixotrópicos y agentes espesantes. Materiales de revestimiento, cementos para sellados, aditivos para ceras y adhesivos	Bentonita modificada (organobentonita y con sosa cáustica)
Cosmética/ Farmacéutica	Bases de cremas, pomadas y cosméticos. Estabilizadores de emulsiones	Bentonita natural y modificada (activación acida, con soda cáustica y orgánica)
Alimenticia/ Veterinaria	Como un ligante y como un nutriente, también es usada como un portador de vitaminas, minerales, antibióticos y otros suplementos activos en la alimentación animal.	Bentonita natural
Tecnología Ambiental	Conservación de agua y bosques: potentes extinguidores de fuego, espesantes de aceites en agua. Usos en la ganadería, tratamiento de estiércol y arena para gatos. Purificación de aguas residuales. Lodos para depuración	Bentonitas naturales y organo modificadas
Química	Producción de sulfuro: refinado, decoloración, extracción de bitumen. Catálisis Agente de deshidratación	Bentonita natural
Alimenticia	Refinamiento, decoloración y estabilización de aceites vegetales, animales y grasas. Estabilización de vino, cervezas y jugos, purificación de sacarina y jarabes	Bentonita natural

2.4. Sitios activos en minerales de arcilla

El concepto de sitio activo ha demostrado ser una excelente herramienta para describir la reactividad de macromoléculas, enzimas y proteínas. Luego este concepto se trasladó para describir la estructura y función de la superficie de los minerales de arcilla. El término de *Sitio activo* implica un proceso en donde una reacción química de superficie se origina a escala molecular propia de la superficie de los minerales de arcilla. Estos sitios activos, están definidos por el arreglo geométrico de los átomos en la superficie y por su composición química. Los sitios en los minerales de arcilla, pueden ser descriptos en base a su localización (por ejemplo: bordes vs superficie basal), arreglo geométrico de los átomos en superficie, composición química y accesibilidad (Johnston, 1996).

Los seis sitios activos predominantes en los minerales de arcilla son los siguientes:

- a. Superficie siloxano neutra
- b. Sitios de sustitución isomórfica
- c. Cationes metálicos que ocupan los espacios de intercambio catiónico
- d. Moléculas de agua que rodea cationes intercambiables.
- e. Sitios hidrofóbicos.
- f. Sitios de bordes rotos y superficies expuestas de grupos silanol (Si-OH) y aluminol (Al-OH).

a. Superficie Siloxano Neutra.

La superficie menos reactiva que se encuentra en los minerales de arcilla es la *superficie siloxano* que aparece en los silicatos laminares tipo 2:1, donde no se ha llevado a cabo reemplazos isomórficos (ejemplo: talco y pirofilita). Esta superficie consiste en láminas de átomos de oxígenos en un arreglo hexagonal y cada átomo de oxígeno está unido a dos átomos de Si.

La superficie siloxano neutra es considerada predominantemente de carácter hidrofóbica (Stevens y Anderson, 1996), esta superficie es no polar y no es capaz de formar uniones hidrogeno con las moléculas de agua, las cuales interactúan una con la otra y no con la superficie neutra. Si bien la *superficie siloxano* es considerada no reactiva, debido a la fuerte unión entre los átomos de silicio y oxígeno, la sustitución isomórfica de silicio por aluminio incrementa la reactividad de esta superficie de la arcilla y disminuye la superficie siloxano disponible. Según Xi (2006), si a un mineral de arcilla con alta sustitución de silicio por aluminio

se le intercala un catión orgánico, la eficiencia del catión orgánico para unirse a la superficie de la arcilla aumenta.

Es así que, en los silicatos laminares tipo 2:1 cargados (con reemplazos isomórficos en las capas tetraédricas ú octaédricas) cuyos cationes inorgánicos interlaminares iniciales han sido intercambiados por cationes orgánicos se tiene un doble aporte al carácter hidrofóbico: uno dado por la presencia de los cationes orgánicos entre las láminas y el otro dado por la superficie siloxano existente en silicato laminar.

b. Sitios de sustitución isomórfica

Este tipo de sitio activo aparece cuando se producen sustituciones isomórficas en la estructura del mineral de arcilla tipo 2:1. Estos sitios están caracterizados por presentar permanentemente carga negativa. En las esmectitas las sustituciones isomórficas pueden aparecer tanto en las capas octaédricas como en las tetraédricas. En el caso de la sustitución Al^{+3} por Mg^{+2} en las capas octaédricas, la distribución de cargas se encuentra deslocalizada sobre una región cercana a el plano de los átomos de oxígeno. Si el reemplazo es en la capa tetraédrica (Si^{+4} por Al^{+3}), la distribución de cargas resulta más localizada sobre tres átomos de oxígeno. La deficiencia de cargas en la superficie de las arcillas esta compensada por cationes de intercambio (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}). Sin embargo cationes orgánicos también pueden actuar como cationes de intercambio,

La selectividad de cationes orgánicos o inorgánicos, el grado de hinchamiento, y la accesibilidad al espaciado interlaminar, están fuertemente influenciados por el grado y el tipo de sustitución isomórfica que aparece en los silicatos laminares.

c. Cationes metálicos de intercambio y átomos de metal expuestos sin coordinar

Relacionado a los sitios de sustitución isomórfica están los cationes metálicos de intercambio o los iones metálicos estructurales. En este caso, el soluto orgánico no reemplaza al catión metálico de intercambio, sino que se coordina directamente con el catión metálico que ocupa los sitios de sustitución isomórfica.

Los fenoles, por ejemplo, pueden interactuar con los cationes de intercambio de metales alcalinos o alcalinos térreos ocupando los sitios de intercambio. Con altos contenidos de agua, los solutos orgánicos poseen una capacidad limitada para competir por las posiciones de coordinación alrededor del catión metálico hidratado. Sin embargo, con bajos contenidos de

agua los solutos orgánicos pueden participar en transferencias de electrones con los cationes metálicos de intercambio.

d. Moléculas de agua que rodea cationes intercambiables

La carga negativa, producto de las sustituciones isomórficas, es compensada por cationes de intercambio alcalinos, alcalinos térreos son los más comunes. La naturaleza química de los cationes de intercambio (ej: radio iónico, energía de hidratación, etc) determina algunas de las importantes propiedades físico-químicas de los minerales de arcilla. Estos cationes son capaces de rodearse de una esfera de hidratación, completa o parcialmente, cuyo fenómeno es importante en el carácter hidrofílico que naturalmente poseen los minerales de arcilla. Además, las moléculas de agua alrededor de estos cationes tienen propiedades físicas y químicas diferentes al agua total presente en el mineral de arcilla, debidas a la proximidad a los cationes metálicos. Su movilidad esta restringida por el efecto de polarización dado por el catión y por la naturaleza de éste catión (Sposito *et al.*, 1999; Bergaya *et al.*, 2006).

La interacción esmectita-agua sugiere dos diferentes ambientes de adsorción (i) las moléculas de agua que coordinan directamente con los cationes de intercambio, (ii) moléculas de agua adsorbidas físicamente en poros intersticiales, espacios interlaminares o sitios polares en la superficie (Jhonston *et al.*, 1996).

e. Sitios hidrofóbicos

La adsorción de moléculas orgánicas en la superficie de la arcilla puede generar una naturaleza hidrofóbica en esta superficie. Quizás el ejemplo más común es el intercambio de los cationes inorgánicos por cationes cuaternarios de amonio en la esmectita. Narine y Guy (1981) y Margulies *et al.* (1988) estudiaron la adsorción en agua de azul de metileno: MB; tioflavin t: TFT, paraquat, diquat, tionina en presencia de potasio, sodio y cesio. Observaron que la fuerza de unión de los cationes orgánicos con la superficie de la arcilla esmectítica excede la de los cationes inorgánicos, atribuyendo este comportamiento a la presencia de agua alrededor de los cationes inorgánicos. Las condiciones de trabajo se ajustaron en función de: el pH, la naturaleza del ión inorgánico (fuerza de unión y tamaño) y temperatura. Este tipo de arcilla está referida como arcilla orgánica y poseen propiedades muy diferentes a las que tiene la arcilla original. La presencia del catión orgánico incrementa el grado de hidrofobicidad de la superficie. Por las propiedades de hidrofobicidad, adquiridas por la modificación, las organoarcillas son eficientes adsorbentes de compuestos orgánicos no polares (Xi, 2006, Bergaya *et al.*, 2006)

f. Sitios de bordes rotos y superficies expuestas de grupos Si-OH y Al-OH (o Mg-OH)

El sexto sitio a ser considerado es la superficie de grupos de oxidrilos situados en el borde roto de los minerales de arcilla. Iones metálicos (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3}) presentes en bordes rotos, escalones, pliegues o agujeros en la superficie de los minerales de arcilla, pueden reaccionar con las moléculas de agua para formar grupos OH. Este tipo de sitios y la presencia de ácidos húmicos, son los responsables de generar pH dependiente de la carga en suelos y sedimentos. A bajos valores de pH, este sitio desarrolla una carga positiva debido a la adsorción de protones, en este caso ácidos orgánicos u oxianiones interactúan fuertemente con estos sitios. Cuando el pH aumenta, se desarrolla una carga neutra y por último, con un aumento mayor en el valor de pH, una carga negativa de la superficie del mineral. La contribución total de este tipo de sitios a la capacidad de intercambio catiónico depende del tamaño y forma de las partículas de la arcilla. Para partículas grandes (partículas tamaño arena o limo), la capacidad de intercambio es mínima en estos materiales, pero cuando el tamaño decrece la contribución de los sitios de borde al total de la reactividad de las partículas de arcilla es apreciable. Para algunas arcillas sin notables reemplazos isomórficos (ej. caolinita) el pH depende de los sitios activos y son la principal fuente de reactividad (Johnston, 1996)

2.4.1. Interacción de la superficie de arcillas con moléculas orgánicas

Se examinará la interacción de cuatro clases de solutos orgánicos con los sitios activos en la superficie de la arcilla. Las cuatro clases de solutos son: a) Cationes Orgánicos; b) Bases Orgánicas; c) Solutos Orgánicos no polares; d) Ácidos Orgánicos

a) Cationes Orgánicos.

La interacción de compuestos orgánicos con minerales de arcilla es conocida (Bergaya y Lagaly, 2001; Betega de Paiva *et al*, 2008) y uno de los productos de esta interacción es la modificación hidrofóbica de la superficie de la arcilla.

La intercalación de cationes orgánicos por intercambio catiónico y el desplazamiento de los cationes metálicos alcalinos, alcalinos térreos estaría reflejando la preferencia por los cationes orgánicos que posee la superficie de los silicatos laminares tipo 2:1. Estructuralmente los cationes orgánicos poseen una cabeza de la cadena carbonada cargada positivamente que interactúa con la carga negativa que naturalmente presenta la superficie de las arcillas

(atracción electrostática). Si el agregado de catión orgánico supera las cargas negativas disponibles en la superficie de la arcilla se produce una interacción de van der Waals entre la parte hidrofóbica de la cadena alquil (*interacción hidrofóbica* entre las cadenas) y también con la superficie siloxano neutra. Sin embargo, para algunas moléculas de cadena carbonada muy larga, la limitante en el proceso de adsorción es el *impedimento estérico* fenómeno que sucede cuando los cationes se vuelven demasiado largos como para poder acomodarse en el espacio interlaminar, Zhu *et al.* (2007a).

Con respecto a la disposición del catión orgánico en el espacio interlaminar de la arcilla, Serratosa *et al* (1984) observó que cuando la densidad de carga del mineral de arcilla es baja, la orientación preferida del catión orgánico en el espaciado interlaminar es paralela a la lámina del silicato (monolaminar, bilaminar hasta pseudotrilaminar). Con el incremento de la carga de la lámina de la arcilla, los cationes orgánicos se acomodan casi perpendiculares a las láminas de la arcilla (parafina, parafina bilaminar). La orientación de los cationes de álcali amonio en el espaciado interlaminar tiene una gran influencia en las propiedades de hidrofobicidad de la arcilla orgánica (Zhu *et al.*, 2003).

En resumen, el tamaño de la partícula de arcilla, el tipo de catión de intercambio, la carga de la lámina de la arcilla, el tipo de sustitución isomórfica son factores que influyen en la interacción de los cationes orgánicos y los minerales de arcilla tipo 2:1.

Una importante consecuencia directa del reemplazo de los cationes inorgánicos por los cationes orgánicos es que la superficie de la arcilla pasa de tener un carácter hidrofílico a un carácter organofílico. Los minerales de arcilla están caracterizados por poseer las superficies cargadas negativamente que son compensadas por cationes alcalinos, alcalinos térreos. Estos cationes inorgánicos tienen una alta energía de hidratación y una gran esfera de hidratación asociada a ellos (Jhonston *et al.*, 1996). Por esta razón las superficies de los minerales de arcilla tienen un carácter predominantemente hidrofílico (Lagaly, 1984). Si los cationes inorgánicos cercanos a la superficie de la arcilla, son reemplazados por cationes orgánicos, estas arcillas tienden a repeler el agua volviéndose hidrofóbicas (Jaynes y Boyd ,1991a).

Los cationes orgánicos ubicados en los sitios de sustitución isomórficas ocupan sólo porciones determinadas en el espacio interlaminar en base a su tamaño y forma. Para pequeños cationes orgánicos tales como tetrametilamonio (TMA^+) intercalado en cantidades equivalentes a la capacidad de intercambio de la esmectita, no toda la superficie es cubierta por el catión y queda expuesta la superficie siloxano descubierta y los grupos metil del catión orgánico. Montmorillonitas intercambiadas con HDTMA^+ (hexadeciltrimetilamonio) tiene el 100% de su

volumen interno ocupado por cationes HDTMA⁺. El comportamiento de adsorción de compuestos hidrofóbico en TMA-montmorillonites es diferente de las HDTMA-montmorillonita (Zhu *et al.*, 2008 a). Esta diferencia se evidencia en los diferentes mecanismos de adsorción que poseen ambas arcillas orgánicas. Una diferencia en el mecanismo de adsorción puede estar relacionada al tamaño molecular, por ejemplo, moléculas con largas cadena carbonada interactúan unas con otras generando una fase organofílica que funciona como un medio de partición. En este caso los solutos orgánicos no polares hidrofóbicos se reparten entre la arcilla orgánica como si estuvieran en un medio similar a un solvente no polar.

Si los cationes orgánicos son adsorbidos y son fuertemente unidos a la superficie de la arcilla que esta presente en un ambiente natural, estos cationes orgánicos que están intercalados en la arcilla quedan protegidos debido a que fueron adsorbidos en una región de la arcilla inaccesible para los microorganismos, en donde el soluto podría formar una fuerte unión con la superficie de la arcilla ó este soluto estar en cantidades muy pequeñas. En general, si los compuestos orgánicos están fuertemente unidos a la superficie de la arcilla estos no están disponibles para la degradación microbiana (Jhonston, 1996; Nye *et al.*, 1994) Zhang *et al.*, 1993, realizaron un estudio de adsorción y desorción de cationes amonio cuaternario (nonitrimetiamonio, dodeciltrimetilamonio y hexadeciltrimetilamonio) en arcillas y observaron que la reacción de intercambio de los cationes inorgánicos por los cationes orgánicos es irreversible en medio acuoso y a temperatura ambiente.

b) Bases Orgánicas

Son compuestos orgánicos y algunas de las bases orgánicas más conocidas a nivel medio ambiental son los herbicidas como la Triazina, Anilina, Piridina y Urea. Las Bases orgánicas del grupo de los herbicidas triazinas, piridinas o anilina serían fuertemente adsorbidos por los minerales de arcilla, dependiendo de los valores de pK ($-\log k$), porque este tipo de moléculas a pH bajos están cargadas positivamente y se adsorben como cationes orgánicos. La superficie de las esmectitas y los minerales de arcilla poseen una acidez natural que facilita la protonación de especies orgánicas e inorgánicas. Fripiat *et al.* (1962) fueron unos de los primeros en demostrar que las moléculas de agua en coordinación con los cationes metálicos de intercambio son capaces de donar protones (superficie ácida de Brönsted) al amoniaco y formar cationes protonados de amonio en la superficie de la arcilla. Otros estudios demostraron que la extensión de la superficie ácida de Brönsted en los minerales laminares tipo 2:1 estaría influenciada por la naturaleza del catión de intercambio, el contenido de agua y los valores de pK del compuesto orgánico.

Tomando como ejemplo la adsorción de anilina en montmorillonita, si los cationes de intercambio presentes en el mineral de arcilla son Cu^{++} o Fe^{+3} , se produce una adsorción química de la anilina que puede ocurrir vía reacción de transferencia de electrones seguido por una polimerización y formación de polianilinas. Aunque la reacción simple de transferencia de electrones en muchos de este tipo de compuestos orgánicos sólo se produce bajo condiciones de deshidratación, solo en *p*-cloroanilina se produce en sistema acuoso.

c) Solutos orgánicos no polares.

Compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos como alcanos, benceno, tolueno, xilenos se encuentran presentes en aguas contaminadas en variadas concentraciones y su eliminación de ambientes contaminados es importante debido a su variado grado de toxicidad. Uno de los sólidos utilizados para retener este tipo de contaminantes presentes en agua son las arcillas orgánicas.

En general, los minerales de arcilla poseen baja o ninguna afinidad por solutos orgánicos no polares en solución acuosa (Cadena, 1989). Cuando se está en exceso de agua, las moléculas de agua alrededor de los cationes de intercambio crean un ambiente hidrofílico en la superficie de la arcilla. Y en consecuencia los solutos orgánicos en medio acuoso no pueden competir efectivamente por los sitio de adsorción en la superficie de la arcilla.

El intercambio de los cationes inorgánicos hidrofílicos que naturalmente poseen las arcillas por los cationes orgánicos hidrofóbicos mejora notablemente la adsorción de compuestos hidrofóbicos presentes en medios acuosos. El resultado de ese intercambio son las arcillas orgánicas y estos sólidos poseen una mayor capacidad de adsorción que las arcillas en presencia de materia orgánica.

d) Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos son compuestos orgánicos y los más comunes son los ácidos carboxílicos, cuya acidez está asociada al grupo carboxil ($-\text{COOH}$). Otros grupos que confieren acidez, usualmente débil, son: $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, grupo fenol (grupo fenil unido a un oxidrilo). En los sistemas biológicos, los compuestos orgánicos que contienen sólo estos grupos se conocen generalmente como ácidos orgánicos. Algunos de los ácidos orgánicos más comunes son: láctico, acético, fórmico, cítrico, oxálico, úrico. En general, los ácidos orgánicos son ácidos débiles y no se disocian completamente en agua, a diferencia de los ácidos fuertes.

La interacción de los ácidos orgánicos con los minerales de arcilla está influenciada por los valores de pH, el contenido de agua, el tipo de mineral de arcilla y el tipo de catión de intercambio presente.

Por ejemplo, a altos valores de pH en los ácidos que contienen grupos fenólicos pueden disociarse y generar grupos aniónicos. En los fenoles, la forma aniónica se representa así: R-O⁻ y la forma neutra: R-OH. La forma aniónica se considera muy soluble y la forma neutra puede interactuar débilmente con la superficie de un mineral de arcilla, en donde coexisten dos diferentes tipos de interacción con la superficie: una asociada directamente al catión de intercambio y otra la formando puente hidrógeno con el agua interlaminar.

Capítulo 3

Arcillas orgánicas

Capítulo 3

Arcillas orgánicas

3.1. Reseña histórica

La modificación de las propiedades de las arcillas para adsorber sustancias orgánicas ha sido conocida desde hace muchos años. Los Griegos (7000 A.C) modificaron arcillas con taninos vegetales para separar la tintura roja y negra para decoración (Hofmann, 1962). Recién después de la introducción de los rayos X comienza a ser notable el estudio de las arcillas intercaladas con orgánicos (Bergaya y Lagaly, 2000). Uno de los primeros trabajos se remite a Smith que en 1934 intercaló nicotina en arcillas. Giesecking (1939) encontró que el azul de metileno daba una idea directa de intercambio de cationes orgánicos en los minerales de arcilla.

Durante la celebración del 5^{to} cumpleaños de la Universidad de Chicago en 1942, los geólogos organizaron una reunión multidisciplinaria y observaron, por medio de trabajos científicos, que las bentonitas eran uno de los materiales más usados para diferentes aplicaciones. Este descubrimiento hizo que se proponga y se cree un comité para el estudio de las bentonitas. Las principales temáticas que se iniciaron a partir de entonces fue el estudio de interacción arcilla-compuestos orgánicos. Uno de los primeros trabajos sobre este tipo de interacción fue de MacEwan (1944) quien refirió que la identificación de la montmorillonita fue notablemente dificultosa, por esta razón desarrollo un método de identificación que consiste en la intercalación de glicerol en el espaciado interlamilar del mineral de arcilla. Luego Bradley (1945) estudió la asociación molecular entre la montmorillonita y diferentes líquidos orgánicos (di y poliaminas alifáticas, glicoles, poliglicoles, éteres poliglicolados).

En lo que respecta a la modificación de arcillas por activación con cationes orgánicos, en los últimos diez años la cantidad de trabajos publicados a nivel científico sobre las variadas cualidades de este material se incrementó casi un 50%. Aunque algunos de los primeros trabajos fueron realizados hacia fines de los '40 (Jordan, 1949), uno de los pioneros en éste tipo de materiales fue el Dr Lagaly, con 14% del total de los trabajos publicados desde el 1967 sobre la temática. (www.scopus.com).

Jordan *et al* (1949, 1950, 1954) fueron uno de los primeros en cambiar el carácter hidrofílico original de las bentonitas y transformarlas en organofílicas. Reportaron que se habían observado cambios sorprendentes en las propiedades originales de esta roca con la elección correcta del tratamiento orgánico. Varias bentonitas organofílicas fueron preparadas por combinación de una suspensión de bentonitas con soluciones de sales alifáticas de amonio. En

estos trabajos también se estudió la capacidad de hinchamiento del material natural y de las bentonitas organofílicas frente a diferentes líquidos orgánicos y mezcla de líquidos orgánicos.

Existen varias patentes donde se describe la síntesis de una arcilla orgánica (Hauser, 1950; Jordan, 1960; Tatum y Wright, 1988) en las cuales se describe las diferentes condiciones de pH y diferentes orgánicos utilizados para modificar arcillas esmectíticas. Otros estudios científicos de intercalación de sustancias orgánicas y arcillas o minerales de arcillas son los de Jordan (1975), Lagaly (1984) y Alther (1995).

Son variados los usos a nivel industrial de arcillas orgánicas preparadas especialmente con cationes de amonio cuaternario y arcillas esmectíticas: en pinturas (anti-sedimentación; anti-dispersante y anti-goteo) y recubrimientos (asegura una superficie suave y uniforme), en tintas de impresión (proporciona una viscosidad estable y mejora la resistencia al agua), productos de cuidado personal (antitranspirantes, esmalte para uñas, labiales, protectores solares y productos para los ojos), agente de control reológicos, en cerámicos y refractarios (es usado como aglutinante en la manufactura de ladrillos especialmente si la presencia de agua es perjudicial), adhesivos y selladores y adsorbentes (Kogel *et al.*, 1994).

El uso de éstos materiales como adsorbentes de contaminantes no polares, se obtiene por el tratamiento de arcillas preferentemente con cationes orgánicos derivados de sales de amonio cuaternario de variadas características, generándose así arcillas orgánicas (Jordan *et al.*, 1950, Groismana *et al.*, 2004; Betega de Paiva *et al.*, 2008). Estas arcillas orgánicas serían eficientes adsorbentes de compuestos orgánicos no polares, en donde la eficacia y características como sólidos adsorbentes estaría íntimamente relacionada al tamaño, peso molecular, composición, etc. de las moléculas orgánicas utilizadas en la intercalación de arcillas y que influye notablemente en el producto final y en consecuencia a su posterior aplicación (Gemeay *et al.*, 2002). Estudios de retención de compuestos orgánicos no polares presentes en agua (benceno, naftaleno, para-nitrofenol, fenol, tolueno, etilbenceno, xilenos, aromáticos policíclicos, tetraclorometano, etc) con arcilla orgánicas preparadas con distintos orgánicos, fueron realizadas por: Smith *et al.*, 1990; Jaynes y Vance (1999); Chen *et al.*, 2005; El-Nahhal y Safi (2005).

Un área recientemente en desarrollo para las arcillas orgánicas es como rellenos de plásticos, generando la aparición de numerosas aplicaciones de compuestos polímeros-arcilla. La adición de arcilla orgánica en la matriz de los polímeros mejora las propiedades mecánicas, físicas (térmicas y de relleno) y químicas de la matriz, reduciendo en general los costos de síntesis. Los cuatro beneficios principales en este área son: mecánicas (industria automotriz), como

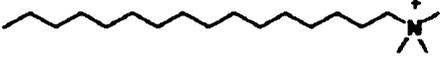
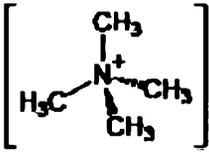
barrera (en la industrias de embalajes y fabricación de la botellas) retardador de fuego, propiedades ópticas y físicas (industria electrónica y baterías). Actualmente, casi el 90% de todos los polímeros nanocompuestos a base de arcillas (PNC) están preparados con arcilla orgánicas. Otra aplicación importante es en el campo de los biomateriales y materiales biomiméticos (biónicos) (Annabi-Bergaya, 2008).

3.2. Selección de cationes de amonio cuaternario

Las sales de amonio cuaternario en su forma catiónica, son los compuestos orgánicos más utilizados para preparar arcillas orgánicas. Los iones de amonio cuaternario, se usan tanto a escala industrial como de laboratorio: intercalados en arcillas para tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, en suavizantes para la ropa, como anti-frizz en shampoo para el cabello, como agentes desinfectantes en productos de limpieza doméstica e industrial, en catálisis como agente acelerador de reacciones. En la actualidad existe una variedad significativa de investigaciones sobre la modificación de minerales de arcilla con sales de alquilamonio cuaternario (cloruros o bromuros) a escala de laboratorio (Betaga de Paiva *et al.*, 2008).

Como fuera mencionado anteriormente, un análisis estructural de diferentes cationes de amonio cuaternario permitió seleccionar dos cationes orgánicos para modificar a la arcilla natural. Con la ayuda de bibliografía se escogieron dos tipos de sales, cuyos cationes son moléculas orgánicas de corta y larga cadena carbonada, para analizar, además, la influencia de la estructura del catión orgánico en el interior de la arcilla. Estas sales fueron: cloruro de tetrametilamonio (TMACl) y cloruro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMACl), cuyos cationes son denominados: tetrametilamonio (TMA^+) con un núcleo de 4 carbonos y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA^+) con un núcleo de 3 carbonos y una cadena carbonada de 16 carbonos (Figura 3.1, Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Propiedades características y sinónimos de los cationes TMA⁺ y HDTMA⁺

Catión orgánico	Fórmula química	Peso molecular	Nombre / Sinónimos	Estructura
HDTMA ⁺	(C ₁₉ H ₄₂)N ⁺	284,45	Hexadeciltrimetilamonio Cetrimonium, cetiltrimetilamonio, Palmitiltrimetilamonio, Acetoquat, Centimide, Cetarol, Cetrimide, CiclotonV	
TMA ⁺	(C ₄ H ₁₂)N ⁺	74,1	Tetrametilamonio, N,N,N- trimetilmetanamonio USAF AN-8	 

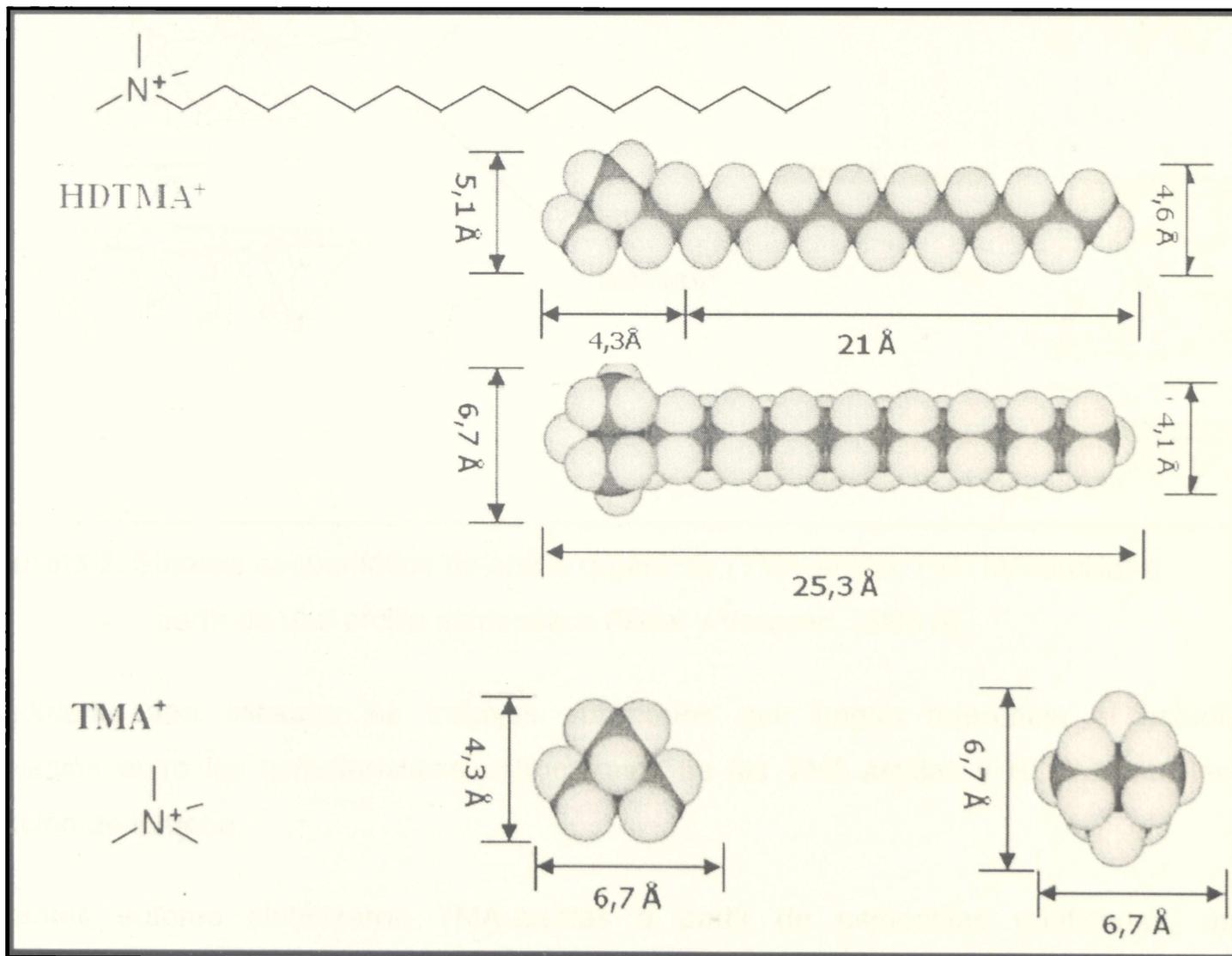


Figura 3.1. Características estructurales de los cationes hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺) y tetrametilamonio (TMA⁺).

3.3. Síntesis de arcillas orgánicas

El método preferencial para sintetizar arcillas orgánicas es el de intercambio iónico con los cationes de amonio cuaternario en solución. La reacción de intercambio catiónico ha sido usada desde hace cinco décadas (Beall y Goss, 2004), este tipo de reacción ocurre cuando las moléculas de agua y los cationes del espacio interlaminar de la esmectita son desplazados por otras moléculas polares. Los cationes de intercambio inorgánicos naturales de la arcilla pueden ser reemplazados por varios tipos de cationes orgánicos. Ejemplos de preparación de arcillas organofílicas con diferencias en el proceso de preparación han sido encontradas en los trabajos de Johnston (1996); Vaia *et al.* (1994); Bergaya y Lagaly (2001); He *et al.* (2004); Li *et al.* (2006) (Figura 3.2)

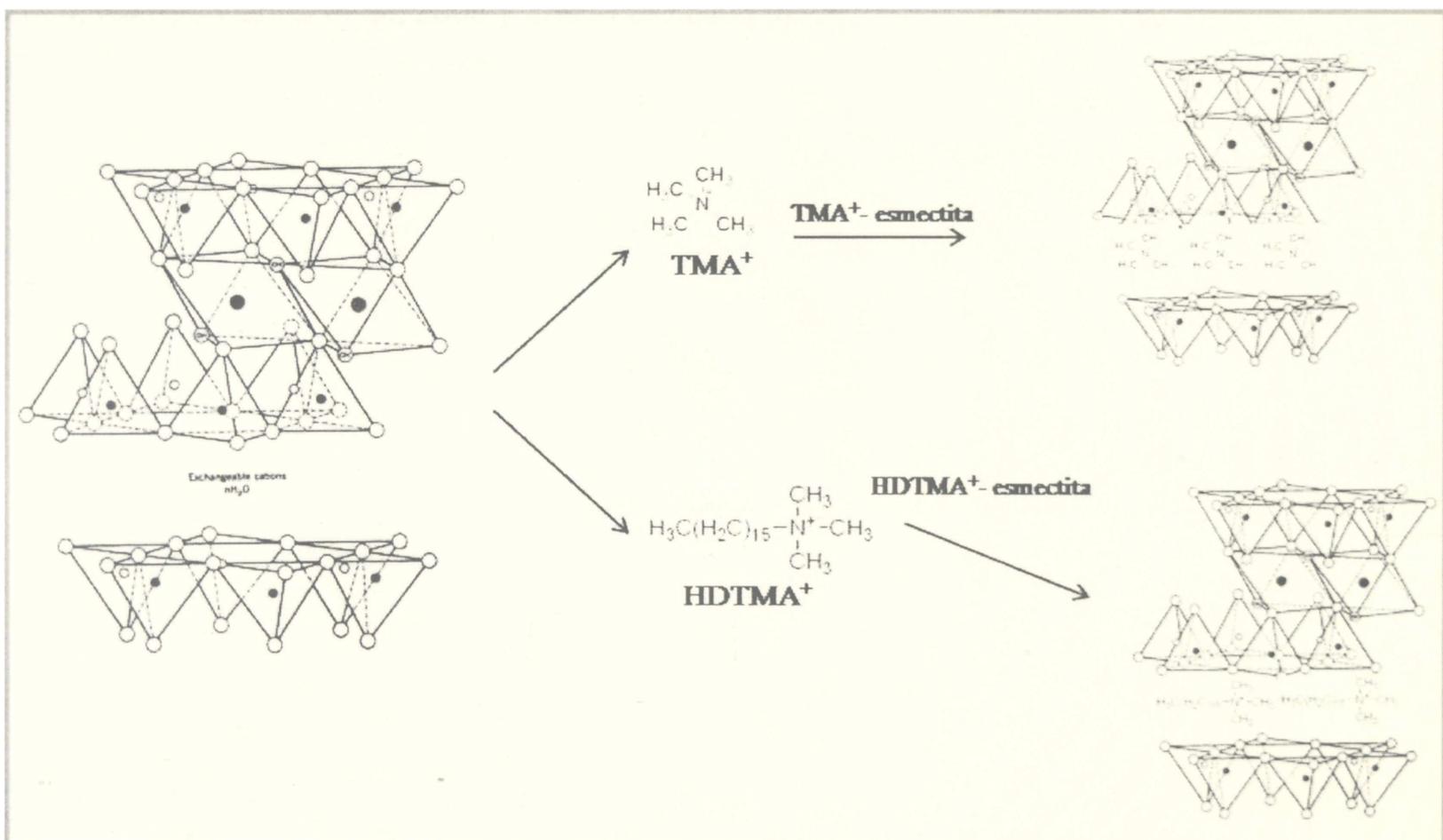


Figura 3.2. Síntesis esquemática de arcilla orgánicas (TMA-arcilla, HDTMA-arcilla) a partir de una arcilla esmectítica (Vidal y Volzone, 2008 a).

Actualmente son escasos los trabajos publicados que hagan referencia al estudio de correlación entre las características estructurales de las TMA-arcillas y HDTMA-arcillas y la retención de tolueno.

Diferentes autores sintetizaron TMA-arcillas a partir de esmectitas purificadas, arcillas bentoníticas, Na-esmectitas, Ca-bentonitas saturadas con litio y litio-bentonitas intercalándole el ión TMA^+ equivalente a la capacidad de intercambio de cada uno de los sólidos. Estas arcillas orgánicas fueron utilizadas para evaluar su eficiencia como adsorbentes para retener BTEX en

solución acuosa (Lee *et al.*, 1989, 1990; Cadena *et al.*, 1989; Kukkadapu *et al.*, 1995; Zhu *et al.*, 2008 a; Ruan *et al.*, 2008).

También arcillas orgánicas fueron sintetizadas por intercalación del catión HDTMA⁺ equivalente a la capacidad de intercambio en los siguientes sólidos adsorbentes: esmectitas tipo Wyoming y Cheto saturadas con magnesio y sodio, montmorillonita, suelos loésicos, sodio-bentonitas, litio-bentonitas, para obtener HDTMA-arcillas y utilizarlas como potenciales adsorbentes de variados contaminantes orgánicos no polares como: benceno, tolueno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, naftaleno, bifenilo, xilenos (Jaynes y Boyd 1991a; Jaynes y Vance, 1996; Sharmasarkar *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Slade y Gates 2004; Shen *et al.*, 2004; Ramos Vianna *et al.*, 2005 y Zhu *et al.*, 2008 c).

Capítulo 4

Técnicas de análisis

Capítulo 4

Técnicas de análisis

Como fuera mencionado en el Capítulo 2 la arcilla *bentonítica* fue el material natural seleccionado para la preparación de las arcillas orgánicas y posterior utilización como adsorbente de tolueno.

Las técnicas utilizadas en esta Tesis para la evaluación de los sólidos y/o capacidad de adsorción fueron: análisis químico, análisis de difracción de rayos X, análisis térmico simultáneo (diferencial y termogravimétrico), espectrometría de absorción en el infrarrojo, determinación de carbono orgánico total, espectrometría de absorción ultravioleta-visible, isothermas de adsorción, cuyos aspectos teóricos se detallan a continuación.

4.1. Análisis químico por plasma acoplado por inducción (ICP)

Un análisis químico nos aporta información sobre los diferentes elementos presentes en la muestra analizada, dependiendo de la técnica específica utilizada.

EL método analítico de Plasma acoplado por inducción es una técnica usada para detectar trazas de metales en las muestras. Este método de análisis se basa en la medida de energía radiante específica emitida por átomos o iones de un elemento que se excita en el seno de un plasma de argón acoplado por inducción. Plasma es una mezcla gaseosa, en la cual una fracción significativa presente de especies moleculares o atómicas está ionizada. El plasma utilizado en este método es una mezcla de iones y átomos de argón. Cuando una muestra es inyectada dentro de este medio, se produce la atomización y excitación de los elementos como resultado de las altas temperaturas reinantes (10.000 °K), estas temperaturas elevadas se logran mediante la acción de un campo magnético oscilante de alta frecuencia. El ICP necesita estrictamente que las muestras a analizar estén en solución.

Cabe agregar que la mayoría de los elementos químicos pueden analizarse por espectrometría de emisión con plasma de argón, con excepción de aquellos cuyas longitudes de onda de trabajo caen en la zona del ultravioleta lejano (ej. H₂, C, N, O₂, P, S, los halógenos y los gases nobles).

Este método se puede aplicar para el análisis cuantitativo en las siguientes áreas: materiales naturales como rocas, minerales, tierra, aire sedimentado, agua, tejidos de planta y animales;

en las áreas de geoquímica, mineralogía, agricultura forestación, cría de animales, ecología química, ciencias ambientales, industrias alimenticias, distribución y purificación de agua; para identificar sulfuro, boro, fósforo, titanio, y zirconio, que no se pueden identificar por el método absorción atómica.

4.2. Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Este método se utilizó para determinar la composición mineralógica de las arcillas naturales seleccionadas y para visualizar los posibles cambios que generaron en la estructura los compuestos orgánicos intercalados en el espaciado interlaminar original de las esmectitas. También se utilizó para identificar las impurezas presentes en las arcillas.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, establecida en 1914 (Figura 4.1). Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Se debe cumplir que $\sin(\theta)$ sea menor que 1 entonces se tiene que

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin(\theta) < 1 \quad \text{Ecuación (4.1)}$$

Por consiguiente $n\lambda$ debe ser menor que $2d$. Para el primer máximo de difracción $n=1$ y se debe cumplir, para que haya difracción, que $\lambda < 2d$.

Según esta ley, para que haya difracción debe cumplirse la siguiente igualdad:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ecuación (4.2)}$$

Donde:

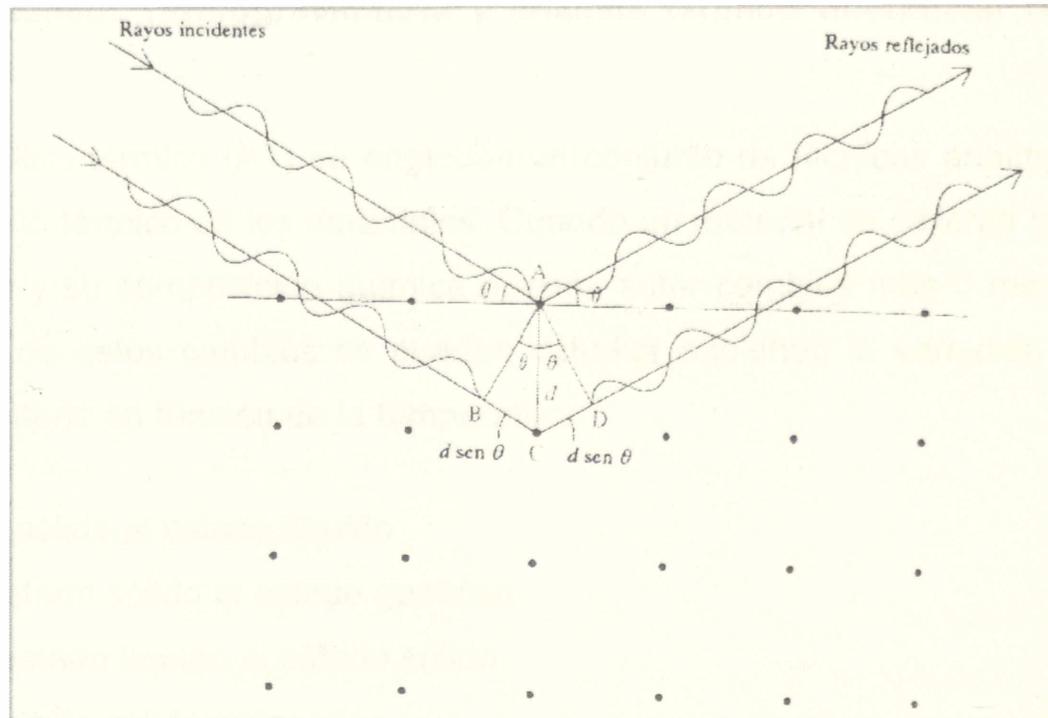
θ es el ángulo de incidencia

λ es la longitud de onda

d es la distancia interplanar de los planos paralelos considerados,

n , un número entero igual o mayor que 1; es el orden de la difracción

Figura 4.1 Reflexión de rayos X de dos capas de átomos. La onda inferior viaja una distancia $2d \sin \theta$ más larga que la onda superior. Para que las dos ondas estén en fase de nuevo, después de la reflexión, debe cumplirse que $2d \sin \theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3, \dots$



La técnica utilizada para la determinación de la composición mineralógica en las muestras fue la de polvos policristalinos. La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Esta técnica se basa en la incidencia de una radiación monocromática (radiación formada por sola longitud de onda) y en la desorientación de los cristales presentes en el polvo, obteniéndose un difractograma que refleja las diferentes fases cristalinas que la componen y su orientación preferencial. Para favorecer la desorientación de las fases minerales se somete a la muestra a un movimiento de rotación sobre sí misma durante el ensayo.

La difracción de rayos X es una técnica versátil, no destructiva y analítica para la determinación de: análisis cualitativo, cuantitativo, estructura, composición mineralógica. La identificación cualitativa de cada fase cristalina se realiza mediante la comparación de los difractogramas con la base de datos Powder Diffraction File (PDF), mientras que la identificación cuantitativa se realiza por el método de Rietveld.

4.3. Análisis térmico simultáneo: Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-ATD)

Bajo la denominación de Análisis térmico (AT) se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios más o menos importantes. La mayor parte de estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

- Fusión: paso del estado sólido al estado líquido
- Sublimación: paso del estado sólido al estado gaseoso
- Solidificación: paso del estado líquido al estado sólido
- Cristalización: paso al estado sólido ordenado
- Amorfización: paso al estado sólido desordenado
- Transición: cambio en su estructura cristalina
- Reacciones: de oxidación, alteración, descomposición, etc.
- Expansión y compresiones en su volumen
- Cambios texturales: sinterización, recristalización, etc.

El AT consiste en calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas (Grim y Kulbicki, 1961; Mackenzie, 1970).

Entre las técnicas de Análisis térmico simultáneo más comunes destacan:

- Termogravimetría (TG)
- Análisis térmico diferencial (ATD)

La **Termogravimetría (TG)** está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

En un **Análisis térmico diferencial (ATD)** se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia (alúmina o carburo de silicio), que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la

temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en nuestra muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos. Con un adecuado calibrado del equipamiento es posible convertir el ATD en una técnica semicuantitativa para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

4.4. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo (IR)

Es la parte de la espectroscopia que trabaja con el rango infrarrojo (IR) del espectro electromagnético. Esta técnica, se basa en la espectroscopia de absorción. Puede utilizarse para identificar un compuesto e investigar la composición de la muestra ya que cada molécula presenta un IR característico.

Aunque el espectro infrarrojo se extiende de 10 a 14300 cm^{-1} , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano e IR medio (MIR o IR) con bandas que corresponden a *vibraciones fundamentales* (stretching o bending), sobretonos y combinaciones. La tercer zona es el IR cercano (near infrared, NIR) en la que se encuentran las bandas de combinación y fundamentales (Tabla 4.1) (Aparicio, 2002).

Tabla 4.1. Las tres zonas características de espectro en el infrarrojo

Región	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})
Infrarrojo Cercano (NIR)	14300-4000	700-2500
Infrarrojo medio (IR)	4000-200	2500- 5×10^4
Infrarrojo lejano	200-10	$5 \times 10^4 - 10^6$

La absorción de radiación en la región infrarroja es consecuencia de la excitación por deformaciones de enlaces, ya sean de tensión (stretching) o de flexión o cambio de ángulo de enlace (bending).

Cada átomo que constituye una molécula esta desplazándose permanentemente uno con respecto a otro a una distancia promedio propia llamada longitud de enlace. Cada enlace, dentro de una molécula, está vibrando a una longitud de onda determinada que le es

característica, y puede efectuar dos movimientos principales: de estiramiento a lo largo del eje de enlace (tensión o stretching) (Figura 4.2 a) y el movimiento de deformación en donde uno de los átomos de enlace M1-m2 se separa del eje de enlace (flexión o bending) (Figura 4.2 b).

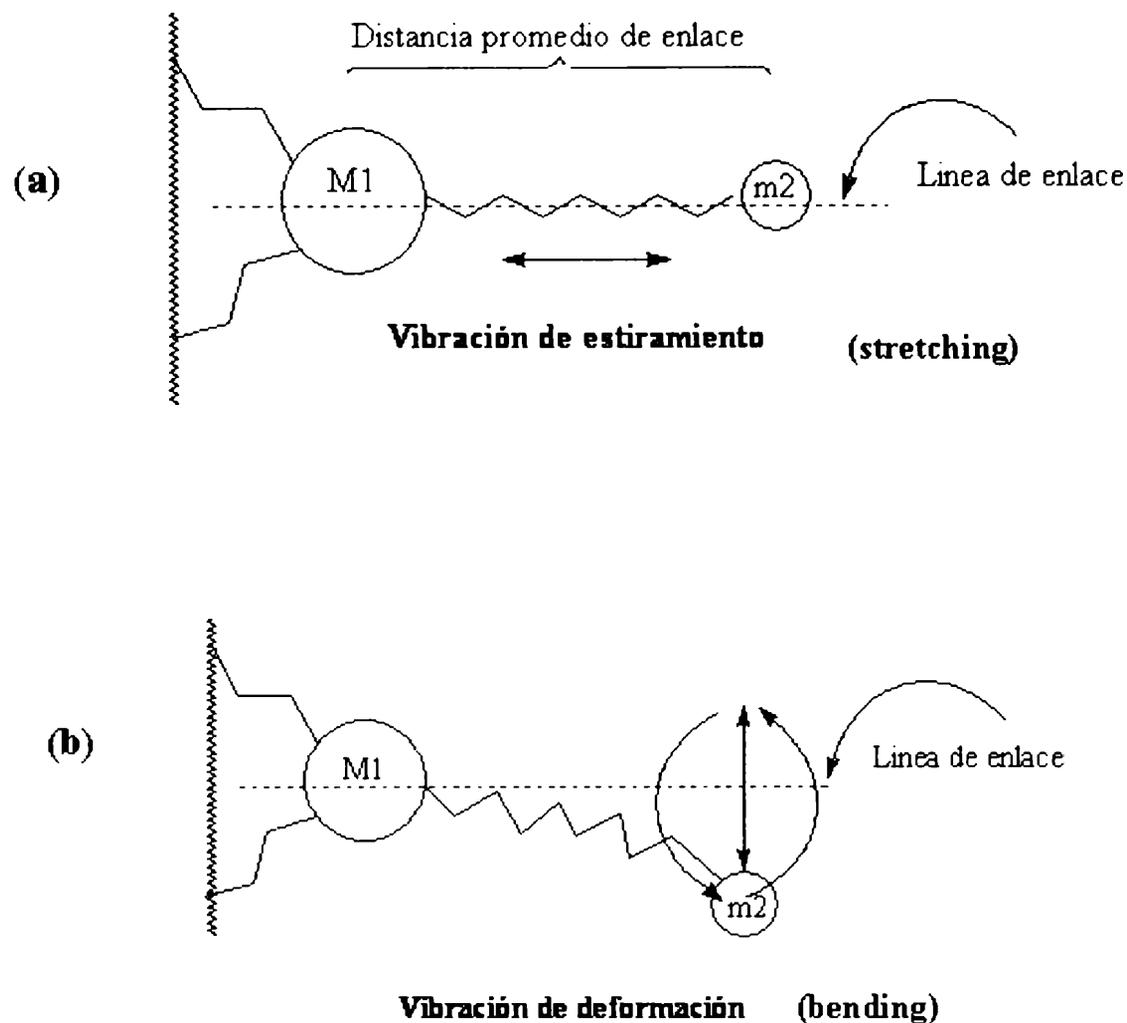


Figura 4.2 a) Modo de vibración de estiramiento o stretching; b) modo de vibración de deformación, bending o cambio de ángulo.

La cantidad de energía requerida para excitar los modos stretching y bending depende de las masas de los átomos o grupos M1 y m2. En general la energía requerida para la excitación crecerá con un aumento de insaturación del enlace (simple → doble → triple). El efecto de la masa sobre la longitud de onda de stretching para un sistema sencillo en el cual la masa de M1 es mucho menor que la masa de m2, y si no hay movimiento de un átomo con respecto al otro durante la excitación del modo stretching, viene dado por ley de Hooke (Ecuación 4.3). Esta ley describe la acción de un oscilador armónico clásico en el cual k es la constante de fuerza de enlace; m es la masa de M1, si M1 y m2 poseen masas similares, m se convierte en u que corresponde a la masa reducida del sistema.

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{k / u} \quad \text{Ecuación (4.3)}$$

Una molécula biatómica sólo posee un modo de vibración que será el de estiramiento (elongación=tensión=stretching) a lo largo del enlace. La deformación (flexión=bending) no existe ya que correspondería a una rotación antes que a una vibración. Si la molécula tiene más de dos átomos (poliatómica) y si la molécula es lineal, los posibles modos de vibración

aumentan de manera considerable, llegando a $3n-5$ cantidad de modos de vibración normales (stretching y bending), donde n es el número de átomos que forman la estructura. Para moléculas no lineales más complejas, se esperan $3n-6$ modos de vibración normales (Pasto y Johnson, 1981). También cuando hay más de dos átomos involucrados en una molécula, pueden encontrarse distintos modos de vibración, algunos simétricos y otros asimétricos como se muestra en la Figura 4.3. Los modos de vibración fundamentales que se pueden producir son: cambios en la distancia de enlace (elongaciones o *stretching*, que pueden ser simétricas o asimétricas) y cambios en el ángulo de enlace, o *bending* (simétricos en el plano: scissoring, asimétricos en el plano: rocking, simétricos fuera del plano: wagging, asimétricos fuera del plano: twisting). Las longitudes de onda de oscilación simétricas son de menor energía que las asimétricas.

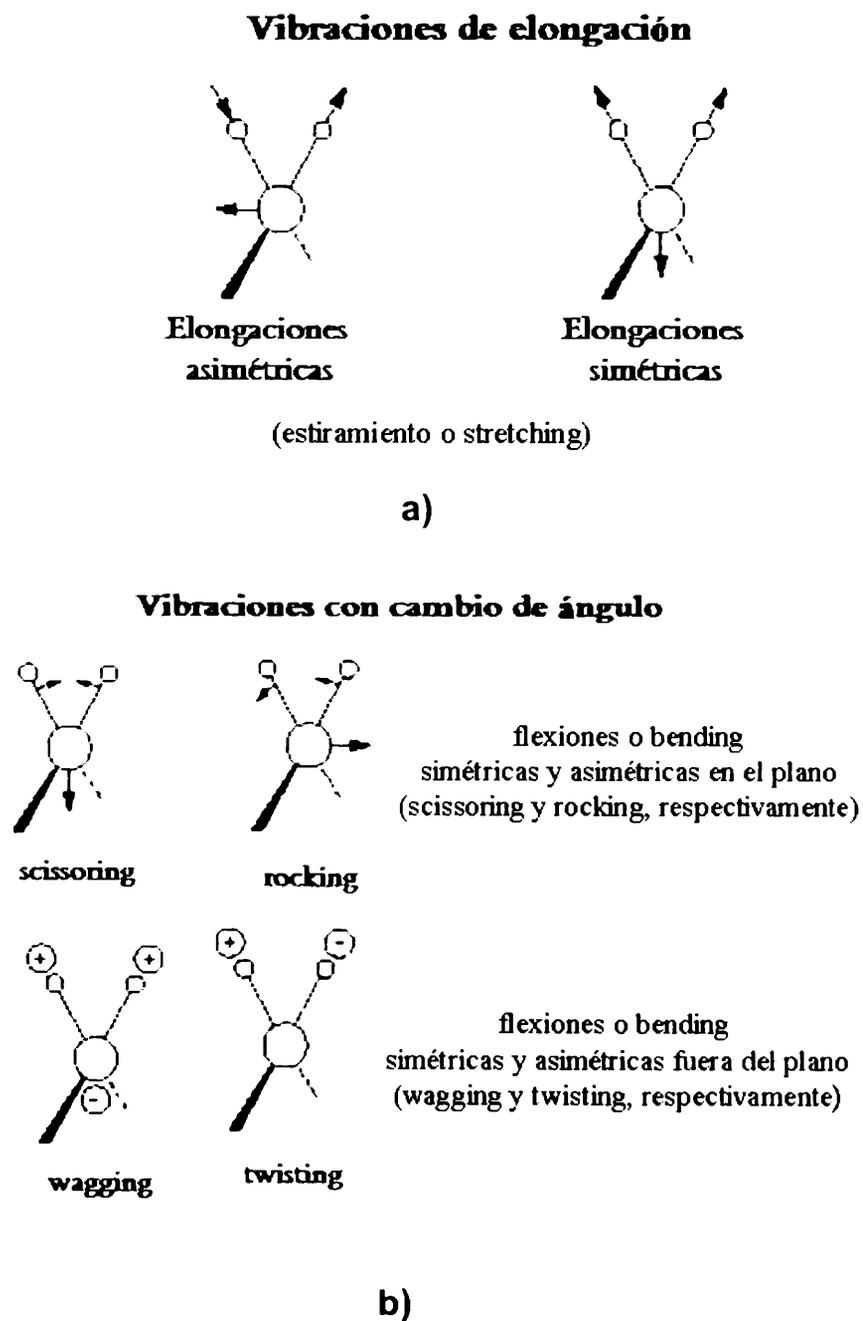


Figura 4.3. Distintas variables dentro de los dos principales modos de vibración normales de una molécula. a) Stretching, b) Bending (+: delante del plano; -: detrás del plano)

La región infrarroja, contiene además muchas bandas de absorción significativas, que no son debidas a los modos fundamentales stretching o bending, si no que corresponden a sobretonos, bandas de combinación, acoplamiento y bandas de resonancia de Fermi.

Los *sobretonos* se registran en zonas próximas a múltiplos enteros de los modos fundamentales de absorción; se asignan como sobretonos primeros, segundos o superiores de un modo fundamental.

Las *bandas de combinación* son bandas relativamente débiles que aparecen a longitudes de onda iguales a la suma o diferencia de dos o más longitudes de onda fundamentales. Las *bandas de acoplamiento* se producen cuando dos bandas de la misma parte de la molécula interaccionan, generando un corrimiento fuera de la región prevista para esta molécula.

La *resonancia de Fermi* se produce cuando un sobretodo o una banda de combinación cae cerca de una banda fundamental de absorción, experimentándose una elevación de la intensidad del sobretodo o banda de combinación o un desdoblamiento de bandas, conociéndose como interacción resonante de Fermi (Pasto y Johnson, 1981). Ésta resonancia no es más que el acoplamiento de una vibración fundamental con un armónico (o combinación) vecino, dando lugar a dos vibraciones mezcladas.

4.5. Determinación de Carbono orgánico total (COT)

Existen diferentes métodos para determinar la cantidad de Carbono orgánico total (COT). En este trabajo de Tesis se utilizó el método de *combustión y determinación por infrarrojo*.

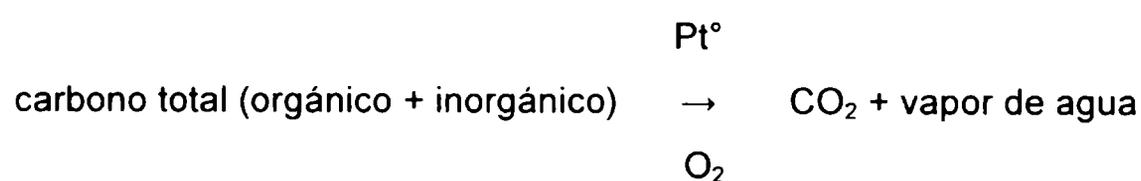
La medición del COT se calcula de la siguiente manera:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad \text{Ecuación (4.4)}$$

CT: carbono total; CI: carbono inorgánico

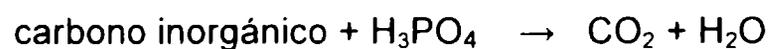
EL CT es determinado por combustión a 900 °C en un horno mufla con catalizador de platino:

El CO₂ se lleva a un analizador de infrarrojo:



El dióxido de carbono formado es arrastrado por oxígeno ultra puro hasta el detector infrarrojo ubicado en el analizador de carbono, el cual permite cuantificar el contenido de carbono presente en las muestras.

El CI se determina a temperatura ambiente colocando la muestra en una cámara de reacción que contiene ácido fosfórico (pH ≤ 2). Bajo condiciones ácidas todo el CI se convierte en CO₂, que se mide en el analizador de infrarrojo. En estas condiciones el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el CI.



4.6. Espectrometría en el UV-visible (UV-vis)

Esta espectrometría se basa en la medida de la energía radiante específicamente absorbida, por moléculas que se encuentran en una solución, en la región del espectro correspondiente a una porción de UV y espectro del visible. Esta absorción es directamente proporcional a la concentración de la especie química.

Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones: iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados (unión deslocalizada de electrones).

El principio de la *espectroscopia ultravioleta-visible* involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando el impulso de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 100 y 800 nm aproximadamente (Tabla 4.2).

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV.

Tabla 4. 2 Regiones del espectro electromagnético. Ubicación de la región UV-visible

Tipo de Radiación	Límites de longitudes de onda	
	Unidades comunes	metros
Rx duros	10^{-2} - 10^{-1} Å	10^{-12} - 10^{-11}
Rx blandos	10^{-1} - 10^2 Å	10^{-11} – 10^{-8}
UV lejano	100 Å- 200 nm	10^{-8} – 2×10^{-7}
UV cercano	200 – 400 nm	2×10^{-7} - 4×10^{-7}
Visible	400 – 800 nm	4×10^{-7} - 8×10^{-7}
IR cercano	0.75- 2.5 μ m	7.5×10^{-7} - 2.5×10^{-6}
IR medio	2.5 – 50 μ m	2.5×10^{-6} - 5×10^{-5}
IR lejano	50 μ m -0.1 cm	5×10^{-5} - 1×10^{-3}
Microondas	0.1 cm – 1m	1×10^{-3} - 1
Radio	1m – 1000 m	1 - 10^3

Esta técnica permite cuantificar por medio de la ecuación de Lambert y Beer determinados compuestos en solución. La ecuación de Lambert-Beer (Ecuación 4.5) establece que la intensidad transmitida depende de la radiación incidente y además disminuye al aumentar la concentración y el espesor del medio incidente (Pasto y Johnson, 1981). La radiación sale del sistema de emisión con una intensidad I_0 , pasa por el sistema selector de longitud de onda e incide en la muestra, de la que sale con una intensidad transmitida, I_t , que es la que se mide.

$$A = \log (I_0 / I_t) = a \cdot b \cdot c \quad \text{Ecuación (4.5)}$$

Siendo: A la absorbancia (propiedad que depende del espesor y la concentración); a: absorptividad o coeficiente de extinción; b: espesor de medio (en cm); c: concentración del analito. La absorptividad es la Absorbancia por unidad de espesor y concentración, que depende de la combinación soluto-solvente y longitud de onda, es por eso que siempre se tiene que indicar el medio líquido en el que se trabaja.

En general, la ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas, para valores de c altos y a varía con la concentración.

4.6.1. Esquema general de un Espectrofotómetro UV-visible

El espectrofotómetro es un instrumento que permite medir la absorbancia de la luz por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y compararla con una solución que

contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. La absorción de las radiaciones UV, visibles e IR depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. El color de las sustancias se debe a que absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas y sólo dejan pasar a nuestros ojos aquellas longitudes de onda no absorbida.

Esta espectrofotometría utiliza radiaciones del campo UV principalmente de 200 a 400 nm (UV cercano) y de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar las soluciones en la región ultravioleta-visible del espectro. El *Espectrofotómetro* y se rige por la ley de Lambert-Beer y en general este equipo consta, según se indica en la Figura 4.4, de:

- Sistema de emisión.
- Sistema selector de longitud de onda: monocromador.
- Sistema de absorción: muestra problema.
- Sistema fotométrico: detector.

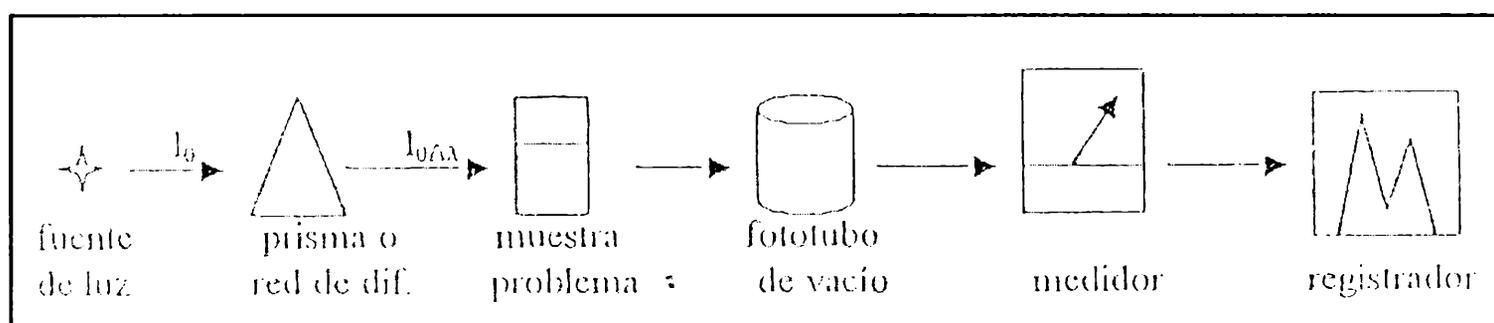


Figura 4.4. Espectrofotómetro UV-visible de haz simple.

Para un equipo de haz simple se tiene:

- Las muestras en solución se ponen en una pequeña celda de Si.
- Se utilizan dos lámparas: una de H o deuterio para la región UV, y una de W / halógeno para la región visible.
- La luz pasa por la celda de la muestra problema. La radiación transmitida es detectada y el espectrómetro obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz que pasa por las celdas.

4.6.2. Medición por Curva de calibrado

Para obtener una curva de calibrado de un compuesto, se preparan soluciones de diferentes concentraciones de éste, determinándose para cada solución el valor de absorbancia a $\lambda_{\text{máx}}$. Los valores de absorbancia se representan en el eje de abscisas (eje x) y los de concentración en el eje de ordenadas (eje y). Observándose que un aumento de concentración se corresponde con un incremento lineal en la absorbancia.

Este método es comparativo y a partir de él se determina la concentración del analito (sustancia motivo de análisis) mediante la comparación de su señal con la obtenida por una solución de concentración conocida. Estas soluciones de comparación pueden ser:

- 1) Soluciones puras del analito en concentraciones conocidas.
- 2) Soluciones sintéticas reproduciendo la matriz del analito
- 3) Soluciones patrones de composición certificada.

El valor de absorbancia de la muestra problema se plotea en la abscisa de la curva de calibrado y se determina la concentración que le correspondería a la muestra problema.

4.7. Isotermas de adsorción

4.7.1. Adsorción

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. La superficie donde queda acumulada la sustancia es el adsorbente, y el material concentrado o adsorbido es el adsorbato. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida.

El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Además las adsorciones que emplean sólidos como las arcillas o el carbón activado son muy utilizadas en aplicaciones industriales o el saneamiento de aguas contaminadas. (Serranos Font, 2000; Hornig *et al.*, 2008).

Con respecto a las arcillas esmectíticas estos minerales exhiben propiedades adsorptivas naturales. Adsorben agua y además otras sustancias en el espacio interlamilar. Esta propiedad puede verse mejorada de acuerdo a los diferentes tratamientos a los que se someta a la arcilla, por ejemplo: tratamiento con ácidos, activación con cationes de amonio cuaternario. La capacidad de adsorción está directamente relacionada a su gran área superficial por su pequeño tamaño de partícula y reactividad química que poseen por tener láminas cargadas negativamente.

El fenómeno de adsorción se lleva a cabo entre dos fases y este proceso puede ser: líquido-líquido, líquido-gas, gas-sólido, líquido-sólido.

Dependiendo de la naturaleza de la interacción que produce la adsorción se definen dos tipos de adsorción: física y química.

a) Adsorción Física. Este tipo de adsorción se da por fuerzas débiles tales como las fuerzas de van der Waals y de London (dipolo-dipolo, dipolo inducido). Tiende a alcanzar el equilibrio muy rápidamente (tiene energías de activación muy bajas) y son reversibles.

b) Adsorción Química. La adsorción química, también conocida como *quimisorción*, se produce debido a fuerzas mucho más fuertes, tales como las que producen enlaces químicos covalentes. Es mucho más lenta que la adsorción física y comúnmente es irreversible. La velocidad de adsorción puede relacionarse con la energía de activación para un determinado proceso.

Todos estos tipos diferentes de adsorción no tienen por qué darse de una forma independiente unos de otros. De hecho es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en la misma superficie sólida.

4.7.2. Diferentes modelos de isotermas de adsorción en solución

Una isoterma de adsorción puede ser descrita como la relación entre la concentración de soluto en equilibrio y la cantidad adsorbida de soluto a temperatura constante.

Una de las primeras isotermas fue descrita por Bemmelen en 1888, quien realizó una amplia explicación de datos experimentales usando isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción pueden ajustarse a diversos tipos de curvas (Giles, 1974; Hinz, 2001) que representan comportamientos determinados del adsorbato frente al adsorbente.

Las adsorciones pueden ser descritas por cuatro grupos principales de isotermas según la pendiente y la curvatura inicial. Utilizando el esquema de clasificación de Giles del 1974 que desarrollo isotermas de adsorción para soluciones diluidas, se distinguen las isotermas de Clase-S o sigmoidales, Clase-H, Clase-L o de Langmuir, y Clase-C o de partición, y los subgrupos se diferencian por la forma de la curva a altas concentraciones. Grupos y subgrupos se muestran en la Figura 4.5.

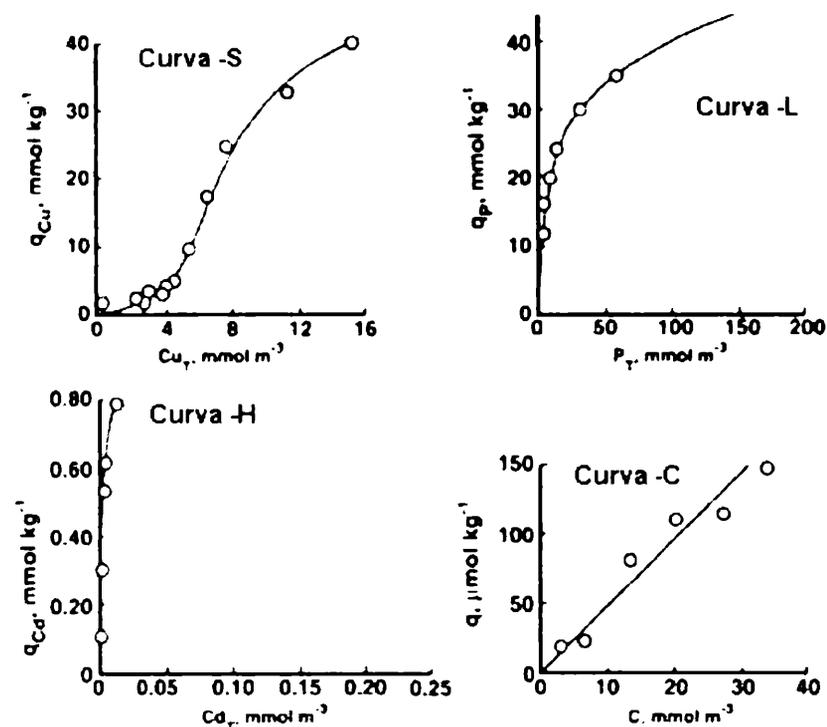


Figura 4.5. Los cuatro grupos principales de isothermas de adsorción (Spark, 2003).

En general, las *isothermas tipo S* tienen forma cóncava a bajas concentraciones. La pendiente inicial en estas isothermas se incrementa con la concentración retenida, pero eventualmente decrece y tiende a cero cuando los sitios de adsorción se saturan. Este tipo de isoterma señala que a bajas concentraciones la superficie tiene baja afinidad por el soluto, posiblemente causada por un fenómeno de competencia dentro de la solución. La isoterma tipo S pueden ser descritas por la ecuación de Freundlich.

Mientras que las *isothermas clase- H* (o de alta afinidad) y *clase-L* (Lagmuir) a bajas concentraciones tiene una forma convexa, la pendiente de las isothermas H llega a valores altos y la de las isothermas L tiende a hacerse constante. La isoterma H indica que la fuerte afinidad de adsorción soluto-adsorbente se incrementa con la disminución de la concentración de equilibrio y para la isoterma tipo L la pendiente decrece cuando aumenta la concentración de equilibrio con una alta afinidad de adsorción a bajas concentraciones de equilibrio.

Las *isothermas tipo C* están definidas por una afinidad constante de adsorción, expresado por una línea recta cuando se gráfica la concentración retenida (Q) vs la concentración en equilibrio (C_e). Este tipo de isothermas son indicativas de un mecanismo de partición, en el cual las moléculas de soluto son distribuidas entre dos fase de propiedades muy distintas, exhibiendo una afinidad constante en un rango amplio de concentraciones, implicando que el valor de K_d sea constante (Hinz, 2001). El modelo más simple para describir el proceso de partición es tratar la distribución del soluto entre la fase sólida y la fase acuosa como lineal (Ramos Vianna, 2005).

$$X/M = K_d C_e \text{ Ecuación (4.4)}$$

donde X es la masa del soluto retenido (mmol) de la solución, M es la masa del adsorbente (kg), C_e concentración en equilibrio con la solución (mmol L^{-1}), K_d coeficiente de distribución o partición (L kg^{-1}).

Capitulo 5

Experimental

Capítulo 5

Experimental

5. 1. Arcillas Naturales

El tipo de arcilla seleccionado para realizar los ensayos de modificación y adsorción de tolueno fue una roca denominada bentonita, cuyo principal mineral arcilloso es la esmectita. Esta roca es producto de la alteración de rocas básicas y material volcánico, siendo un material de grano muy fino, como fuera detallado en el Capítulo 2.

Dos bentonitas de origen nacional fueron seleccionadas para este trabajo de tesis, las cuales fueron denominadas Ja y DL y otras dos de origen extranjeras (USA) denominadas B1 y B2, estas últimas con marcadas diferencias estructurales para una evaluación comparativa.

La selección de las muestras nacionales respondió a un contenido mayoritario del componente arcilloso tipo esmectita, respecto a otras muestras analizadas previamente, cumpliendo además con una fácil disponibilidad de la bentonita (yacimientos cercanos a centros de comercialización y tipo de labor minera). La arcilla denominada Ja proviene de la provincia de San Juan, Argentina, donde se encuentran depósitos de bentonitas de edad cuaternaria, situada en la región de Cuyo como se muestra en la Figura 2.4 (Cravero *et al.*, 2000; Allo y Murray, 2006). La arcilla DL se trata de una bentonita de origen nacional cuyo yacimiento, de edad Cretácico Superior, se encuentra en Río Negro, generalmente se la llama "bentonita del Lago Pellegrini" (Marconi, 1998), ubicada en la región extra andina o sur Argentino, como se muestra en la Figura 2.4

5.2. Preparación de arcillas orgánicas con los cationes Tetrametilamonio (TMA⁺) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺)

Se prepararon diferentes arcillas orgánicas con agregados crecientes de catión orgánico para evaluarlas como potenciales adsorbentes de tolueno. Las diferentes cantidades agregadas de los organocationes fueron utilizadas para distinguir cuál es la cantidad adecuada de catión orgánico que se debe utilizar para realizar los ensayos de retención de tolueno y también para apreciar posibles cambios estructurales producidos en las arcillas, utilizando para ello diferentes técnicas de análisis.

Las arcillas naturales seleccionadas fueron tratadas con los cationes orgánicos agregando cantidades crecientes en n de veces la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla

bentonítica (CIC). Siendo la CIC de cada arcilla igual a: 110, 97, 98 y 105 meq/100g de muestra para las B1, B2, Ja y DL, respectivamente.

Las cantidades de cationes HDTMA⁺ y TMA⁺ (proveniente de sales de cloruros) intercalados a la arcilla fueron equivalentes a 0,5; 1 y 2 veces de CIC. El tiempo de contacto entre la arcilla en suspensión y la solución de HDTMA/ TMA-CL fue de 24 horas. Posteriormente, el sólido fue separado, lavado con agua destilada hasta eliminación total de electrolitos con posterior secado a temperatura ambiente. Previo a la caracterización y utilización los sólidos fueron molidos pasante malla 200 (<74 μm) y estabilizados a 55% de humedad relativa (RH).

Las arcillas orgánicas fueron identificadas conservando el nombre de la arcilla natural, seguido de un número que representa la cantidad agregada de sal de amonio cuaternario en veces la CIC (ej. 05, 1 y 2 que representa la mitad, una y dos veces la CIC), luego se indica el tipo de catión intercalado con las letras H y T que representan a HDTMA o TMA, respectivamente.

- B105H, B11H, B12H; B105T, B11T, B12T.
- B205H, B21H, B22H; B205T, B21T, B22T.
- JA05H, JA1H, JA2H; JA05T, JA1T, JA2T.
- DL05H, DL1H, DL2H; DL05T, DL1T, DL2T.

5.3. Cuantificación de tolueno en los sólidos adsorbentes.

Diferentes concentraciones de tolueno en agua (50-1000 mg L⁻¹) fueron preparadas para analizar la capacidad de adsorción de los adsorbentes preparados.

El tolueno retenido por la arcilla orgánica (mmol de tolueno / kg de arcilla) se determinó como la diferencia existente entre la cantidad de tolueno inicial agregado y la cantidad remanente en la solución. Los valores de tolueno en solución fueron determinados por Espectroscopia UV-visible y posterior construcción de las isothermas para las HDTMA-arcillas y TMA-arcillas. Todos los datos de las isothermas se realizaron por duplicado. Los valores de concentración en equilibrio o sobrenadante fueron ploteados en la curva de calibración con un R² de 0,999 y que, en todo su rango, obedeció la ley de Lambert- Beer. La cantidad de tolueno fue determinado midiendo la absorbancia a $\lambda = 261$ nm en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8435 UV-Visible. Las mediciones se compararon con una solución blanco (sin arcilla orgánica) con el fin de determinar posibles pérdidas en las soluciones de tolueno debidas a la evaporación.

5.3.1. Construcción de Isotermas

Las adsorciones de tolueno se realizaron en batch a temperatura ambiente utilizando HDTMA-arcillas y TMA-arcillas preparadas con una cantidad equivalente a una vez la capacidad de intercambio. Se contactaron 200 mg de HDTMA-arcillas y TMA-arcillas con 10 ml de solución de tolueno en agua en un rango de 50 mg L^{-1} a 1000 mg L^{-1} . El contacto se llevo a cabo en tubos de vidrio con tapones envueltos en film de aluminio para evitar evaporaciones y el contacto sólido-solución fue de 24 horas, tiempo establecido por estudios previos realizados.

Para monitorear las pérdidas por evaporación y la adsorción originada en las paredes de los tubos se preparo una muestra blanco que contiene 10 mL de las diferentes soluciones de tolueno sin la arcilla orgánica. Las isotermas de adsorción fueron construidas proyectando la cantidad adsorbida de tolueno Q (mmol kg^{-1}) versus la concentración remanente en solución y en equilibrio C_e (mmol L^{-1}).

5.4. Métodos de caracterización de los sólidos

5.4.1. Análisis químico por ICP

El análisis químico de cada arcilla se realizó sobre muestra total molidas a un tamaño de 74 micrones.

5.4.2. Difracción de rayos x (DRX)

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips con goniómetro 3020, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) a 40 kV y 20 mA y filtro de Ni. Los difractogramas fueron medidos en 2θ entre $3-70^\circ$, con un ancho de step 0.02° y un tiempo de recuento de 2.0s/step. Estos difractogramas se realizaron sobre muestra total en polvo sin orientar y todas fueron estabilizadas a una humedad relativa (HR) del 55%.

5.4.3. Análisis térmico simultáneo (ATD-TG)

El equipo utilizado fue un Netzsch STA 409 calentando de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ y un flujo de aire de 35 mL min^{-1} . En un rango de temperatura $25-1000^\circ\text{C}$. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se uso como referente para las mediciones de ATD. Se utilizaron 200 mg de muestra, con una rampa de 10°C/min .

5.4.4. Espectroscopia en el infrarrojo (IR)

Muestras de arcillas montmorilloníticas secas, arcilla orgánicas sin tolueno y de determinadas experiencias de adsorción de tolueno fueron mezcladas con KBr y compactadas en forma de pastillas para su posterior análisis en un espectrómetro de infrarrojo. Los espectros de infrarrojo para las muestras en el rango de $380 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ fueron obtenidos utilizando un equipo Spectrum One Perkin Elmer.

5.4.5. Determinación de carbono total (COT)

Se determinó el porcentaje de carbono orgánico total, presente en cada arcilla orgánica en un Módulo de Combustión de muestras sólidas (SSM-5000A) acoplado a un Analizador de carbono orgánico total (TOC-5000(A)/5050(A) Shimadzu).

Al saber que las arcillas orgánicas no poseen carbono de origen inorgánico, el carbono orgánico es equivalente al carbono orgánico total (TC).

Capítulo 6

Resultados y Discusión

Capítulo 6.

Resultados y discusión

6.1. Caracterización de las arcillas seleccionadas

6.1.1. Análisis químico (AQ)

La composición química de las arcillas, obtenida por plasma acoplado por inducción (ICP), se muestran en la Tabla 6.1. Esta tabla se encuentra desglosada en dos partes: a) corresponde al análisis químicos incluyendo los valores de pérdida por calcinación, b) análisis químicos en base seca donde se incluye además, los valores de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de cada arcilla, determinado por el método de acetato de amonio 2N a pH 8.

Tabla 6.1. Análisis químico de las arcillas: a) incluye pérdida por calcinación, PxC, b) en base seca y capacidad de intercambio catiónico.

a)

Muestras	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	PxC %
B1	51,4	15,25	1,33	2,47	5,27	0,08	0,16	0,19	13,8
B2	57,8	17,45	3,54	1,62	2,36	1,38	0,50	0,10	23,7
Ja	52,8	15,35	1,32	1,28	5,29	2,56	0,60	0,22	14,6
DL	56,4	17,50	3,95	0,78	2,81	2,25	0,26	0,16	18,8

b)

Muestras	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	CIC (meq/ 100g)
B1	67,37	19,99	1,74	3,24	6,91	0,10	0,21	0,25	110
B2	68,12	20,57	4,17	1,91	2,78	1,63	0,59	0,12	97
Ja	66,42	19,31	1,66	1,61	6,65	3,22	0,75	0,28	98
DL	66,94	20,77	4,69	0,93	3,33	2,67	0,31	0,19	105

De la observación del análisis químico se puede informar que se trata de composiciones típicas de arcillas bentoníticas: para una bentonita la cantidad de silicio expresado en óxido (SiO_2) se encuentra en un rango de 67-79 %, aluminio expresado como óxido (Al_2O_3) entre 20 y 25 %, Para una bentonita *tipo Wyoming* la cantidad de magnesio expresado como óxido (MgO) se encuentra en un rango de 2 a 3% y el contenido de hierro como óxido (Fe_2O_3) en un rango de 3 a 5 %. En cambio, para una bentonita *tipo Cheto* el contenido de magnesio (MgO) residiría en un rango de 5 a 6 % y el de hierro (Fe_2O_3) se encontraría entre 2 y 3 % (Grim y Kulbicki, 1961; Weaver y Pollard 1973; Grim y Güven, 1978; Caballero *et al.*, 1985; Impiccini y Vallés 2002; Bergaya *et al.*, 2006). La Tabla 6.1b representa el análisis químicos en base seca de las muestras de arcillas para facilitar evaluaciones posteriores.

Según lo observado para las cuatro muestras el contenido de *silicio expresado en óxido* (SiO_2) se encuentra en un rango de 66,42 a 68,12 %, catalogando a las rocas como ácidas de acuerdo a la clasificación cuantitativa de rocas ígneas propuesta por Cross *et al.*, (1903), en la cual la acidez de una roca se estableció en función de la cantidad de sílice presente. Por lo tanto, una roca ácida tienen más 66%, intermedia entre el 55 y el 66%, básica entre el 45 y el 52%, y ultrabásica, menos del 45% de SiO_2 . Sin embargo, en la actualidad se considera que una roca ácida es aquella que presenta abundante SiO_2 , poco MgO y FeO , en cambio una roca básica es la contraparte de una ácida (Le Maitre, 2002).

El contenido de aluminio expresado en óxido (Al_2O_3) presenta un valor promedio cercano al 20%.

Estas bentonitas pueden agruparse de acuerdo al contenido de hierro y magnesio. El contenido de *magnesio expresado en óxido* (MgO) es mayor para las muestras B1 y Ja (6,91 y 6,65%), respecto a la B2 y DL (2,78 y 3,33%). Sin embargo, estas dos últimas arcillas poseen mayor contenido de hierro expresado en óxido ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,17$ y $4,69\%$) que B1 y Ja. Por lo tanto, de acuerdo a la composición general expuesta, las muestra B1 y Ja serían semejantes a una bentonita tipo Cheto y las muestras B2 y DL serían equivalentes a una bentonita tipo Wyoming.

Las muestras poseen una capacidad de intercambio catiónico (CIC), entre 97 y 110 meq/100g de muestra, Tabla 6.1b, siendo los valores típicos de una arcillas esmectíticas entre 70 y 130 meq/100g de muestra (Odom, 1984).

6.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 6.1 exhibe los difractogramas de rayos X de muestra total de B1, B2, Ja, DL, estabilizadas a una humedad relativa de 55% (HR). En los mismos se observan reflexiones de esmectitas tipo montmorillonitas (m), cuarzo (q), feldespatos cálcicos (f₁) y sódicos (f₂) en diferentes proporciones. En la Tabla 1 del Anexo se muestran los PDF (Powder Diffraction File) correspondientes a las fases encontradas en cada una de las arcillas bentoníticas en estudio.

Todas las muestras presentaron pequeñas cantidades de impurezas las cuales fueron identificadas en el difractograma de rayos X (Figura 6.1). Las muestras B1, Ja y DL poseen cristobalita (c) y pequeñas cantidades de cuarzo (q), además, las muestras Ja y DL contienen feldespato sódico (f₂). La muestra B2 posee pequeñas cantidades de cuarzo y feldespato cálcico (f₁), como se detalla en la Tabla 6.2, cuyos porcentajes fueron determinados por el método de Rietveld.

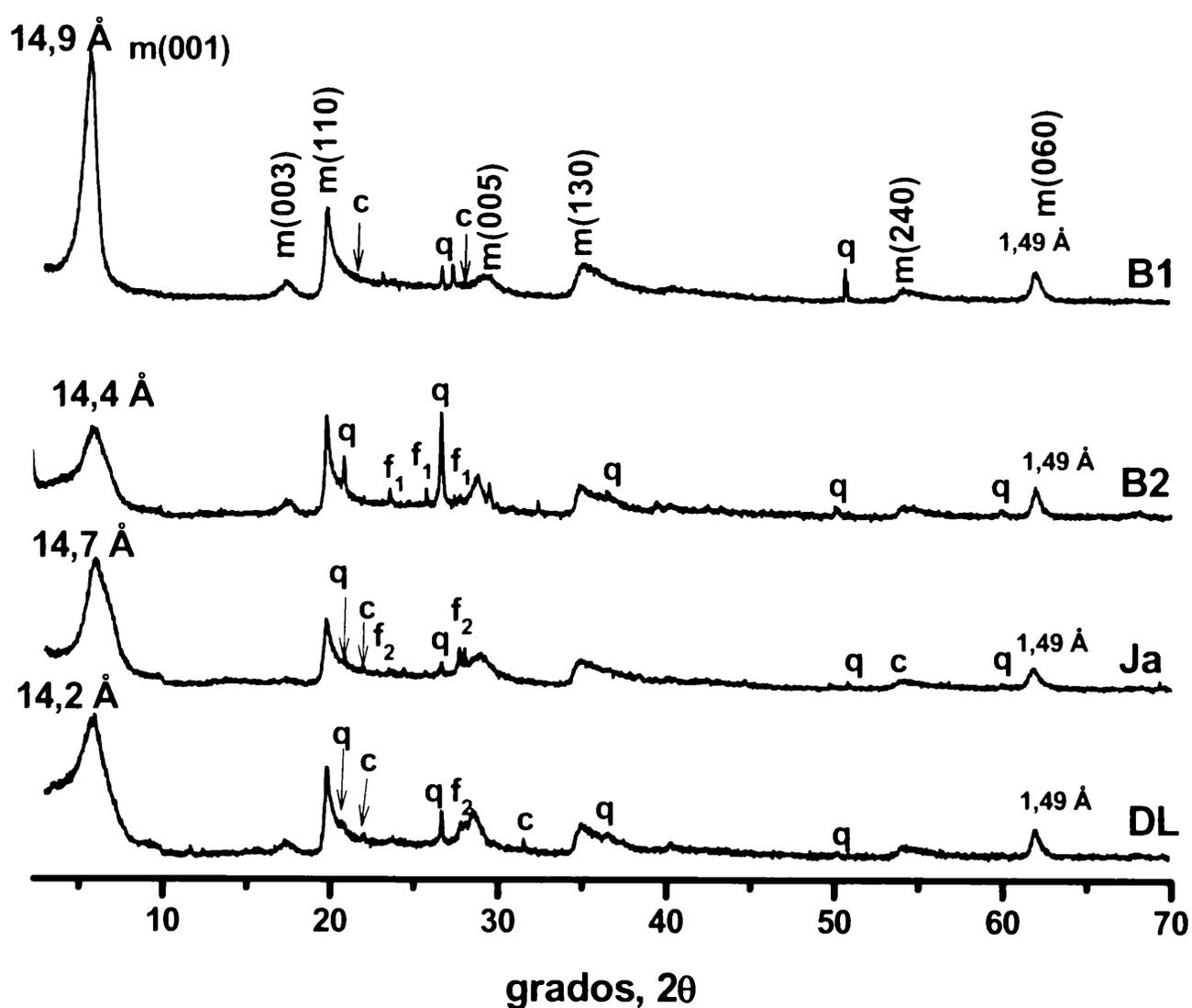


Figura 6.1. Difracción de rayos X de las arcillas esmectitas (B1, B2, Ja, DL). Montmorillonita (m), cuarzo (q), feldespatos cálcicos (f₁) y sódicos (f₂).

Tabla 6.2. Porcentaje de cada fase mineralógica en las arcillas seleccionadas

Fase mineralógica	B1	B2	Ja	DL
Montmorillonita (m)	96%	87%	94%	92%
Cuarzo (q)	1%	9%	1%	3%
Feldespato Cálcico (f1)	-	4%	-	-
Feldespato Sódico (f2)	-	-	4%	4%
Cristobalita (c)	3%	-	1%	1%

Las reflexiones hkl de las montmorillonita se indica con la letra m en la Figura 6.1, con la correspondiente reflexión entre paréntesis (ej: $m(060)$). Estas reflexiones son en posición e intensidad independientes del grado de hidratación de la muestra y del tipo de catión interlaminar.

La reflexión (001) ubicada en la región de $2-10^\circ 2\theta$ es diagnóstica del espaciado interlaminar de las esmectitas. El espaciado interlaminar, $d(001)$, de las esmectitas se establece como, la distancia medida entre la base de una lámina tetraédrica de Si hasta la parte superior de la siguiente lámina tetraédrica (Explicado en el Capítulo 2). La posición de la reflexión del (001) es dependiente del grado de hidratación o de la naturaleza de los cationes interlaminares (Brindley y Brown, 1980).

De acuerdo a los difractogramas mostrados en la Figura 6.1 el espaciado interlaminar inicial $d(001)$ de las esmectitas B1 y Ja es cercano a $14,8 \text{ \AA}$, en cambio para B2 y DL el espaciado interlaminar es cercano a $14,3 \text{ \AA}$; y son valores típicos de una esmectita (Capítulo 2). Las diferencias en los espaciados se podrían deber a la naturaleza del catión de intercambio, el grado de hidratación y la carga de las láminas que constituyen cada esmectita (Brindley y Brown, 1980; Bergaya *et al.*, 2006). El valor del $d(060)$ cercano a $1,49 \text{ \AA}$ en las cuatro esmectitas permitió distinguirlas como esmectitas dioctaédricas.

6.1.3. Análisis térmico simultáneo. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

La Figura 6.3 (a) y la Tabla 6.3 muestran para las arcillas B1, B2, Ja, DL el análisis térmico diferencial (ATD) y la temperatura de los picos endotérmicos, respectivamente.

Se observó tres zonas bien definidas: de 25°C a 250°C en la cual puede advertirse un importante pico endotérmico; entre 250°C y 750°C donde se observa un segundo pico endotérmico y finalmente la zona entre 750°C y 1000°C con la presencia de curvas S (picos endo-exotérmicos).

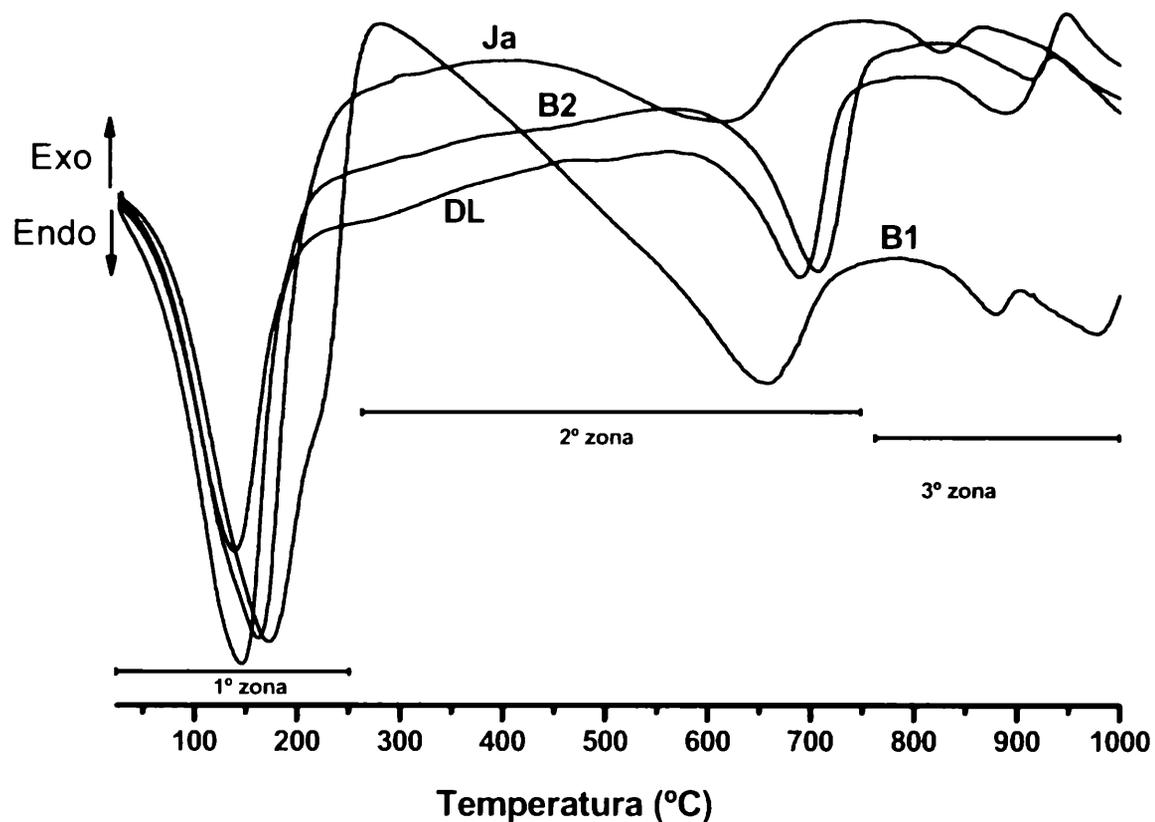
El primer pico endotérmico corresponde a la llamada *zona de deshidratación*, debido a la pérdida de agua interlamilar, condicionada en posición y forma al grado de hidratación y a los cationes de intercambio presentes en la muestra (Mackenzie, 1970).

En la segunda zona se advierte la segunda reacción endotérmica correspondiente a la pérdida de los grupos OH de la estructura. Esta zona se conoce como de *deshidroxilación*. Muchas veces estos picos endotérmicos de esta zona aparecen corridos y estas diferencias en las temperaturas pueden ser debidas, de alguna manera, a la energía con la que se asocian los grupos oxidrilos a la estructura del mineral. Entonces, este fenómeno estaría relacionado a la composición química inicial de la arcilla (Mackenzie, 1970).

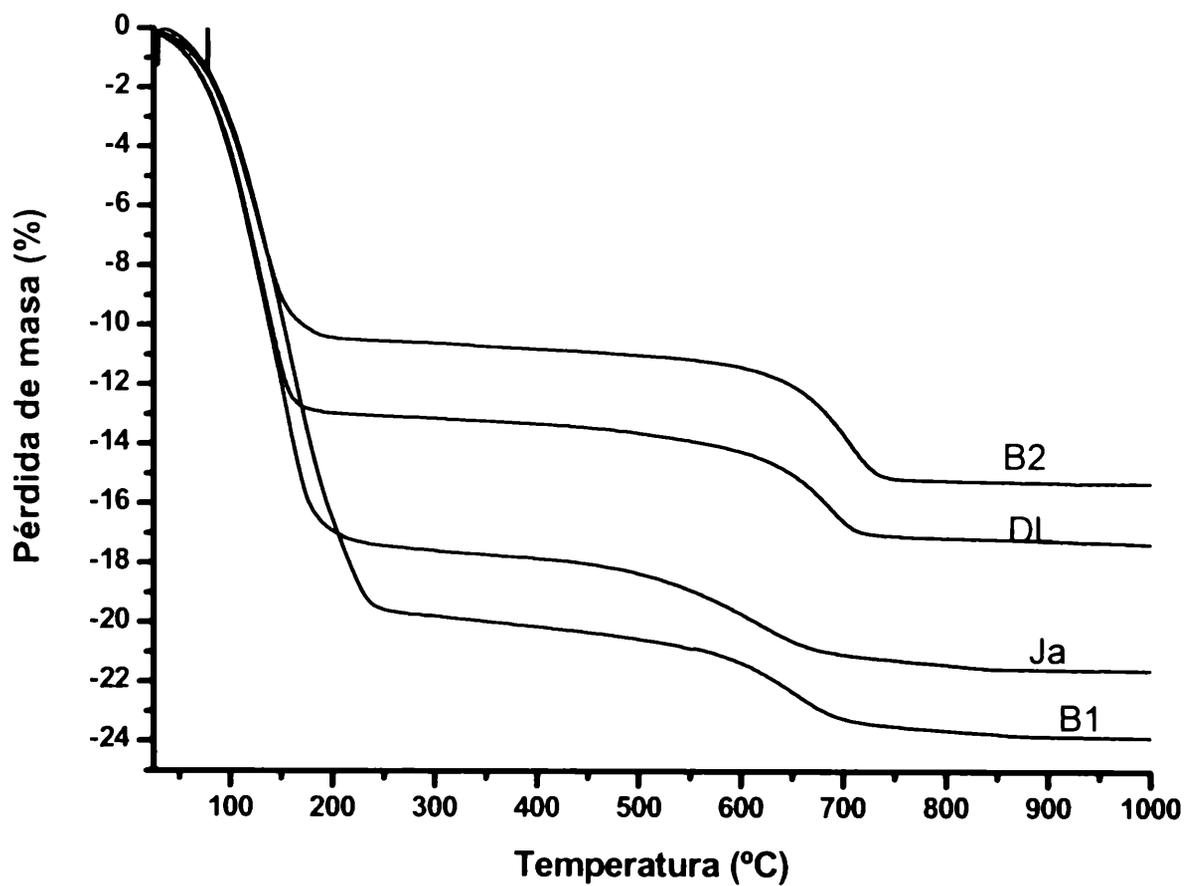
Por último, la tercera zona (750°C a 1000°C) posee una serie de pequeños picos exo-endotérmicos (Curvas S) atribuidos a cambios estructurales y formación de nuevas especies tales como espinelas, cristobalita, mullita, etc. La presencia de estas fases estaría en función de la composición inicial de las muestras (Rowland, 1944; Grim y Kulbicki, 1961; Hedley *et al.*, 2007; Xie *et al* 2001). Según Greene-Kelly (1957) y Mackenzie (1970) la naturaleza de los cationes de intercambio también afecta la zona exotérmica.

Como ha sido mencionado, la posición del primer y segundo pico endotérmico para las cuatro arcillas se muestra en la Figura 6.3 a y Tabla 6.3. De acuerdo a los valores obtenidos, se observaron dos grupos en ambos sectores. Para el primer pico endotérmico las muestras B1 y Ja registraron temperaturas mayores (173°C; 164°C) de deshidratación que en B2 y DL (140°C; 146°C). Este pico endotérmico antes de los 250°C se relaciona a la pérdida de masa atribuida a la deshidratación debida al agua adsorbida y a las moléculas de agua alrededor de los metales alcalinos (Na⁺ y Ca²⁺) o sitios de intercambio en las esmectitas (Xie *et al.*, 2001a y b; Dellisanti *et al.*, 2006; Xi *et al.*, 2007).

En el caso del segundo pico endotérmico para las arcillas B1 y Ja las temperaturas están cercanas a los 650°C (655°C y 616°C, respectivamente) y para las arcillas B2 y DL las temperaturas están alrededor de los 700°C (706°C y 691°C, respectivamente). Según Grim y Kulbicki (1961) las montmorillonitas tipo Cheto muestran, en esta zona, un pico endotérmico simple a temperaturas cercanas a los 650°C, mientras que las montmorillonitas tipo Wyoming presentan este pico a 700°C.



a)



b)

Figura 6.3. a) Análisis térmico diferencial (ATD) y b) termogravimétrico (TG) de las arcillas naturales B1, B2, Ja, DL.

La Figura 6.3 b y Tabla 6.3 muestran los termogramas y la pérdida de masa expresada en % para las cuatro arcillas, respectivamente. En esta Figura y Tabla se distinguen dos cambios importantes de pendientes que están relacionados con los dos picos endotérmicos observados en el análisis térmico diferencial anteriormente explicado.

En forma similar a lo mencionado anteriormente se pueden agrupar a las arcillas en dos: las que poseen mayor pérdida de masa total, B1 (23,8%) y Ja (22,4 %), y las de menor pérdida respecto a las anteriores, B2 (15%) y DL (17,2 %). Los valores de pérdida de masa están relacionado con el grado de hidratación, el agua interlaminar y la naturaleza de los cationes de intercambio en el espacio interlaminar de las esmectitas.

Tabla 6.3. Pérdida de masa en diferentes rangos de temperatura y Temperatura de los picos endotérmicos

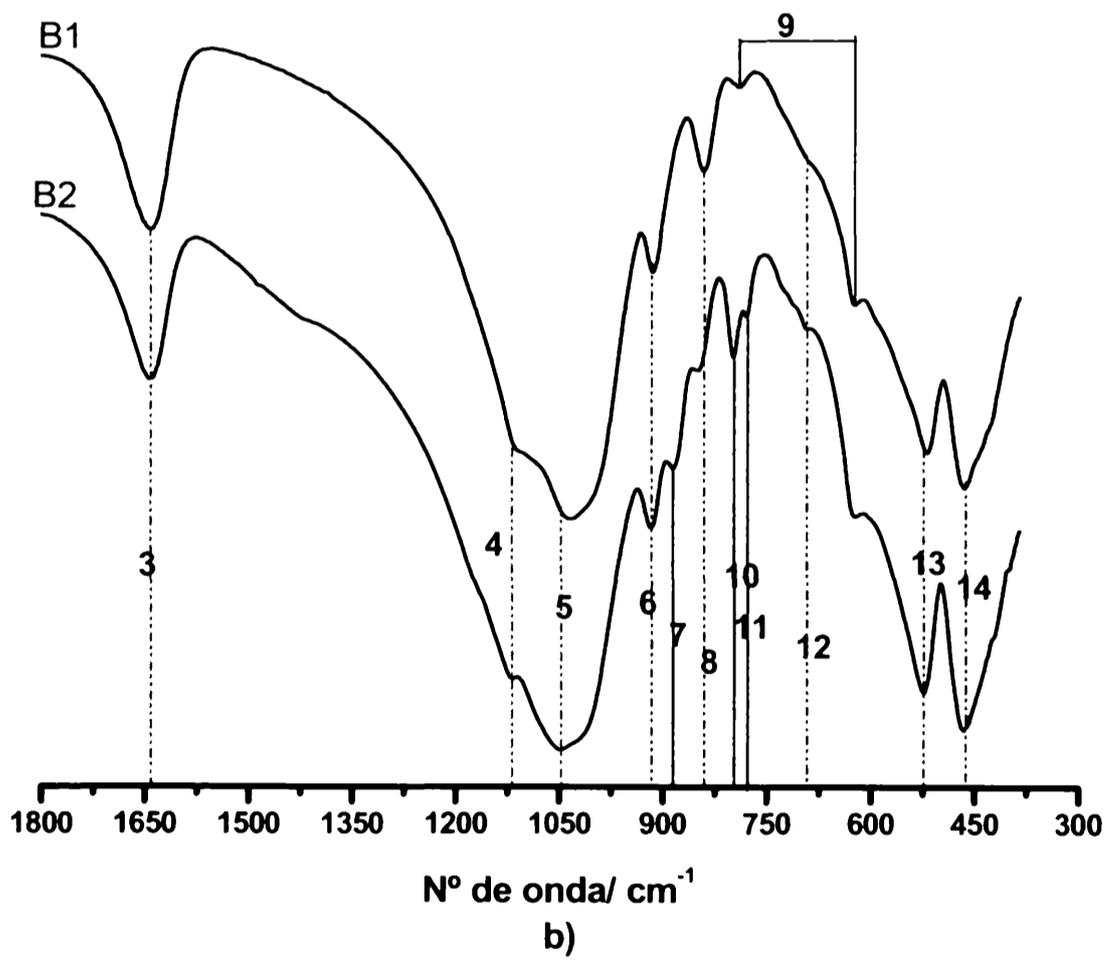
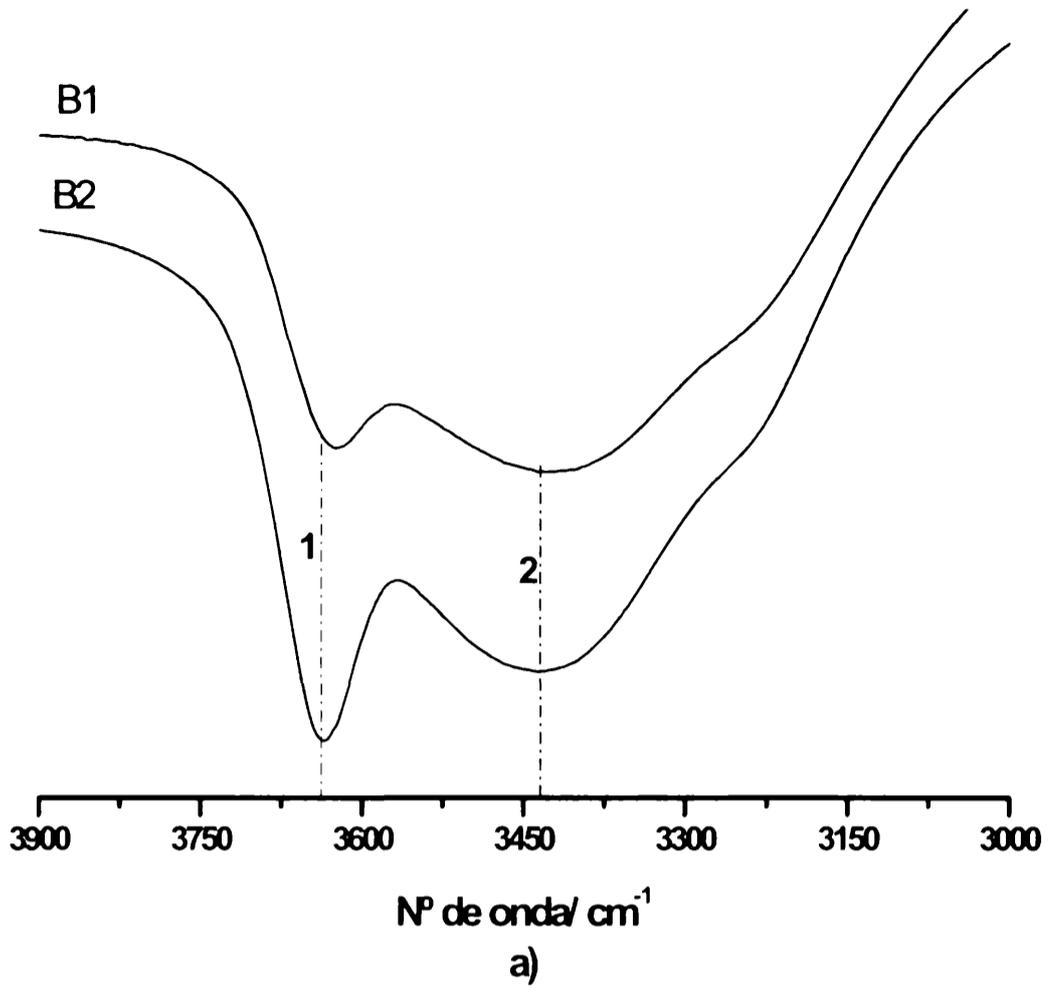
Muestras	Temperatura (°C)		Pérdida de masa (%)		
	Primer pico endotérmico	Segundo pico endotérmico	Rango 25°C- 250° C	Rango 250° C- 1000° C	Total
B1	173	655	19,5	4,3	23,8
Ja	164	616	17,3	5,1	22,4
B2	140	706	10,4	4,6	15,0
DL	146	691	13,0	4,2	17,2

6.1.4. Espectroscopia en el Infrarrojo (IR)

En la Figura 6.4 se muestran los espectros de infrarrojo (IR) de las arcillas B1, B2, Ja y DL. La Tabla 6.4 detalla las bandas de vibración y especies características de las esmectitas, señaladas con trazos y números en dicha Figura. En esta Tabla y Figura se indican, además, las bandas características del cuarzo y de la cristobalita.

Tabla 6.4. Detalles de las principales bandas de absorción de las esmectitas

Bandas	B1	Ja	B2	DL
1) OH vibración stretching del grupo Al ₂ OH ó Al-Mg-OH	3626	3625	3636	3630
2) H-O-H vibración stretching del agua	3425	3440	3435	3443
H-O-H vibración bending del agua de hidratación de cationes (hombro)	3222	3218	3230	3220
3) OH vibración bending del grupo H-O-H	1640	1640	1640	1640
4) Si-O-Si vibración stretching (modo longitudinal)	1113	1111	1121	1123
5) Si-O-Si vibración stretching	1032	1027	1048	1041
6) Al ₂ OH vibración bending	914	912	915	914
7) Al-Fe ⁺³ -OH vibración stretching	-	-	883	882
8) Al-Mg-OH vibración bending	840	836	845	841
9) Si-O vibración stretching de la cristobalita (picos simples)	790 y 624	785 y 628	-	796 y 625
10) Si-O vibración stretching del cuarzo y silice	-	-	798	-
11) Si-O vibración stretching del cuarzo	-	-	778	-
12) Si-O (del cuarzo)	691	-	695	-
13) Si-O-Al vibración bending	519	519	522	523
14) Si-O-Si vibración bending	465	468	466	465



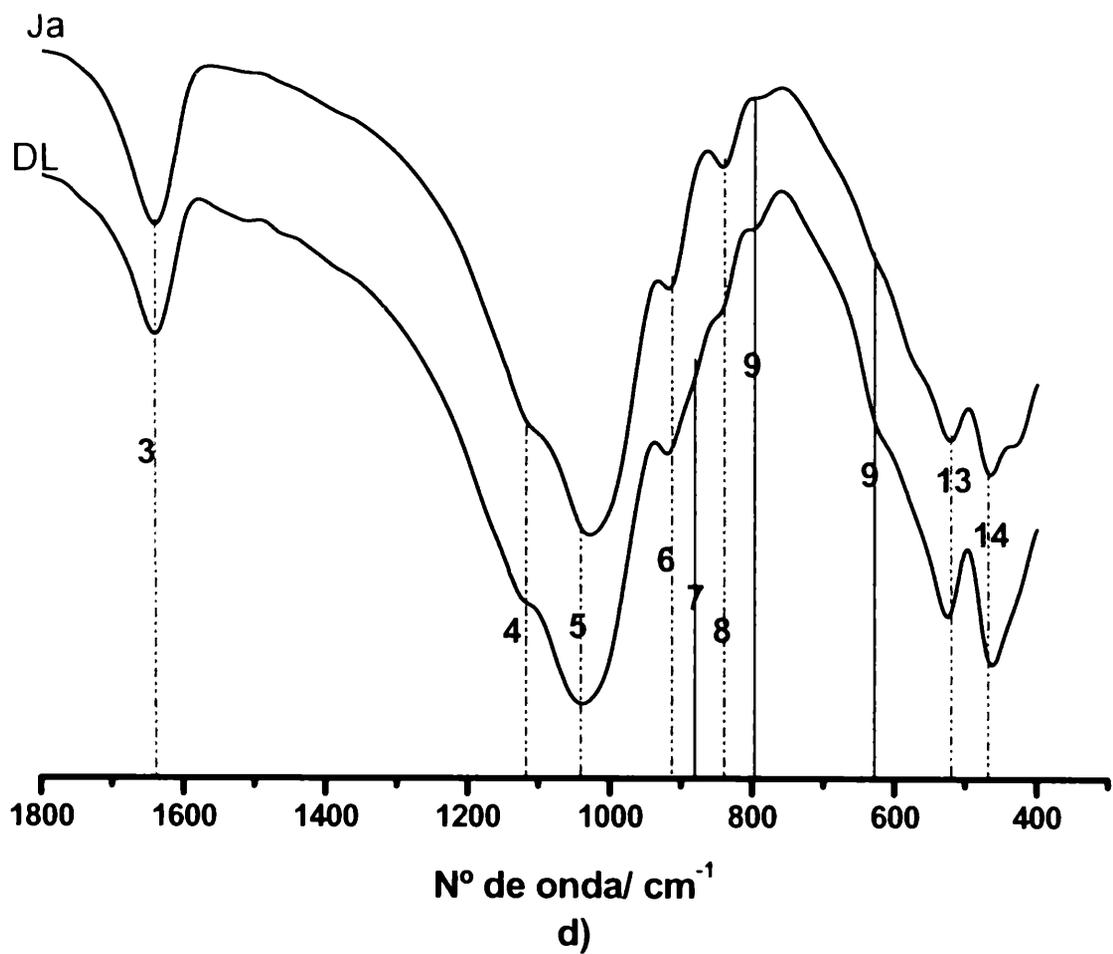
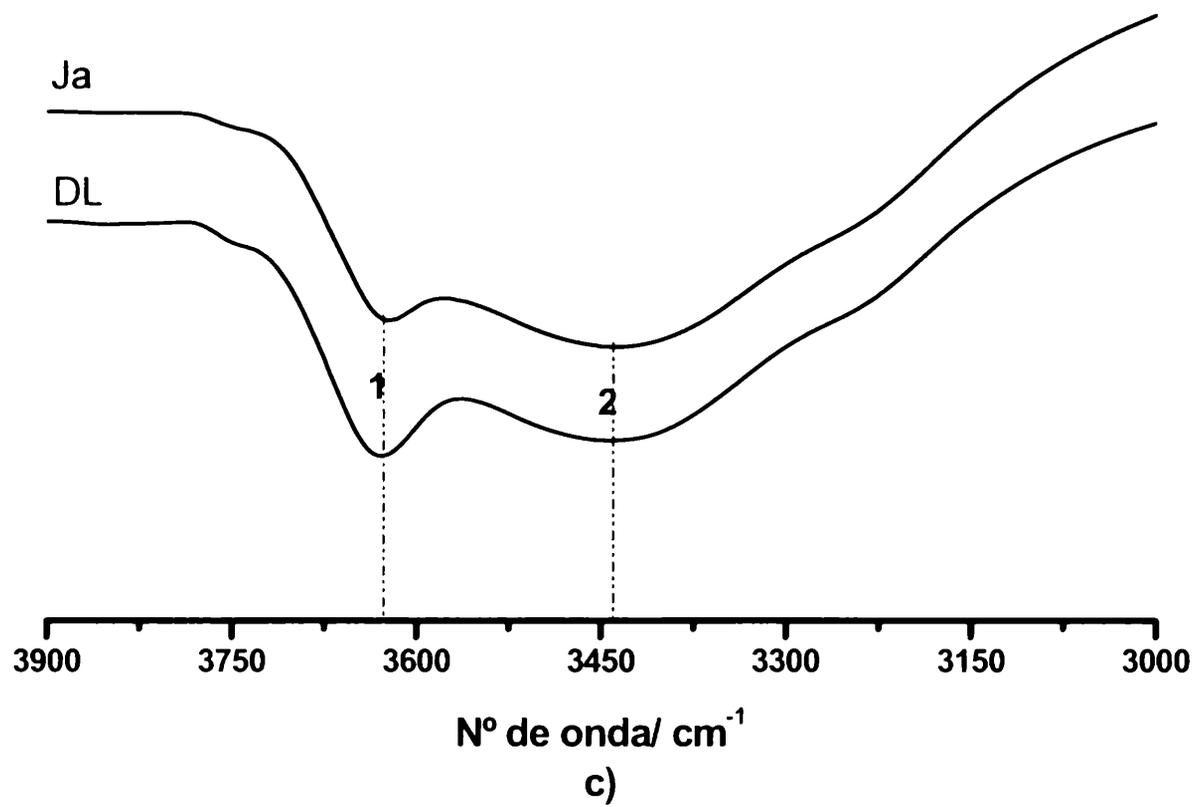


Figura 6.4. Espectro en el Infrarrojo de las arcillas. a) y c) arcillas B1 y B2, Ja y DL en el rango de 3900 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} ; b) y d) arcillas B1 y B2, Ja y DL rango de 1800 cm^{-1} a 380 cm^{-1} .

La banda de absorción que se encuentra en el rango de $3620\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ es típica en esmectitas que poseen Al o Mg en la capa octaédrica, siendo la especie característica Al_2OH / Al-Mg-OH (Farmer, 1968). La posición y forma de esta banda en el espectro IR esta influenciada notablemente por la naturaleza de los átomos en los sitios octaédricos a los cuales están coordinados los grupos oxidrilos (OH). Las características de los cationes de intercambio en cada esmectita natural (radio, carga, energía de hidratación) también influyen en la posición de esta banda (Madejová, 2003).

Una banda alrededor de los 3430 cm^{-1} se observa en todas las arcillas y es atribuida a H-O-H vibración stretching del agua adsorbida de la esmectita. Una mayor relación de las intensidad de las bandas en la posición aproximada a 3620 cm^{-1} y a 3430 cm^{-1} se observa para B2 y DL respecto a la B1 y Ja. Este comportamiento es semejante a lo observado por Madejová y Komadel (2001) para las montmorillonitas tipo Wyoming respecto a las Cheto. Estos dos tipos de montmorillonitas se diferencian entre si, fundamentalmente, por el contenido de Mg en la capa octaédrica; siendo mayor en la tipo Cheto.

La banda a 1640 cm^{-1} se observó sin modificación para las cuatro arcillas y también corresponde al agua adsorbida por la esmectita. Esta banda representa la especie H-O-H, modo de vibración bending del grupo OH.

La banda cercana a 1040 cm^{-1} corresponde a Si-O-Si modo de vibración stretching, con un hombro cercano a 1110 cm^{-1} atribuido a Si-O stretching perpendicular (Ma *et al.*, 2010). Las bandas alrededor de 914 cm^{-1} (Al_2OH) y 844 cm^{-1} (Al-Mg-OH) corresponden a la región OH vibración bending y reflejan la sustitución parcial del Al octaédrico por el Mg en la esmectita (Madejová, 2003). Estas dos últimas bandas estarían indicando que las bentonitas en estudio están constituidas por esmectitas tipo montmorillonitas.

Las bandas a 790 cm^{-1} y a 627 cm^{-1} en las muestras B1, Ja y DL, corresponden a la presencia de pequeñas cantidades de cristobalita (Si-O stretching) (Farmer, 1968; Volzone y Ortiga, 2009, Vidal y Volzone, 2009). A 697 cm^{-1} se observó una pequeña banda en la muestra B2 y un hombro B1 que correspondería a la presencia de cuarzo

La presencia de Fe^{+3} se reconoció en las muestras B2 y DL por la aparición de la banda a 883 cm^{-1} , que corresponde a la especie $\text{Fe}^{+3}\text{AlOH}$ vibración stretching relacionado a la montmorillonita (Farmer, 1968).

Las bandas alrededor de 520 cm^{-1} y 467 cm^{-1} son generadas por la vibración tipo bending de las especies Si-O-Al y Si-O-Si, respectivamente.

El análisis por espectroscopia en el Infrarrojo permitió comprobar que las bandas de las cuatro muestras se corresponden con esmectitas tipo montmorillonitas, debido a posiciones e intensidades relativas de las vibraciones stretching de Si-O-Si y bending de las uniones Al_2OH , Al-Mg-OH, Si-O-Al, Si-O-Si. La diferencia entre las muestras esta ligada a la presencia de hierro en la B2 y DL y de magnesio en la B1 y Ja. La presencia de cuarzo y cristobalita en las diferentes muestras concuerdan con lo observado en la difracción de rayos X.

6.1.5. Comentarios del ítem

- Los resultados de búsqueda por DRX indicaron que las arcillas están constituidas mayoritariamente por esmectitas tipo montmorillonita, acompañadas por cuarzo (en diferentes proporciones), cristobalita y feldespatos en la mayoría de ellas.

- El Análisis químico (AQ) permite establecer dos grupos de bentonitas: i) aquellas que poseen mayor contenido de magnesio B1 - Ja, que las hace similar a las bentonitas tipo Cheto, ii) y aquellas que poseen cierto contenido de hierro B2-DL, que las hace similar a las bentonitas tipo Wyoming.

- La observación en rangos en el tratamiento térmico simultaneo (ATD-TG) corroboró la existencia de montmorillonitas tipo Cheto en B1 y Ja y tipo Wyoming en B2 y DL en las bentonitas analizadas.

- Los análisis por IR confirmaron la presencia de bandas características de esmectitas como mineral arcilloso. La relación de intensidades de las bandas a altos números de ondas (aprox. 3600 y 3440 cm^{-1}) indicaron la presencia de montmorillonita tipo Cheto en las arcillas B1 y Ja y tipo Wyoming en las arcillas B2 y DL.

6.2. Caracterización de HDTMA-arcillas

6.2.1. Retención de Carbono Orgánico

La cantidad agregada de carbono por medio del catión HDTMA⁺ en relación a la cantidad de Carbono Orgánico total (COT) retenida por cada arcilla (B1, B2, Ja, DL) se muestran en la Tabla 6.5. A cada arcilla natural se le agregaron cantidades equivalentes a 0,25; 0,5; 1 y 2 veces la capacidad de intercambio catiónico del HDTMA (Tabla 6.5)

Tabla 6.5. Determinación de Carbono Orgánico Total (COT) vs. carbono agregado para HDTMA-arcillas

Muestras	Carbono agregado (mgC/g muestra)	Carbono Orgánico Total (COT's) (mgC/g muestra)	Muestras	Carbono agregado (mgC/g muestra)	Carbono Orgánico Total (COT's) (mgC/g muestra)
B1			Ja		
B1025H	72	57	Ja025H	72	0,5
B105H	145	107	Ja05H	145	115
B11H	291	164	Ja1H	291	183
B12H	583	252	Ja2H	583	220
B2			DL		
B2025H	72	0,5	DL025H	72	59
B205H	145	114	DL05H	145	111
B21H	291	174	DL1H	291	181
B22H	583	260	DL2H	583	191

La retención de Carbono originado por el intercambio de los cationes inorgánicos interlaminares de la arcilla por HDTMA⁺ alcanzaron valores de 260 mg de carbono por gramo de muestra (Tabla 6.5). Se puede observar que, aunque no registre una relación lineal, con el agregado creciente de HDTMA⁺ se incrementa la cantidad de carbono retenido por la arcilla. Para cantidades agregadas equivalentes a la capacidad de intercambio no se distingue una saturación de la arcilla y este comportamiento podría estar relacionado al gran tamaño de la molécula de HDTMA⁺ con respecto al espacio disponible que existe en el espaciado interlaminar de la arcilla esmectítica. En general, se observó que la saturación de la arcilla ocurrió para agregados de HDTMA⁺ equivalentes a dos veces la CIC.

6.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de difracción de rayos X, donde se pueden leer los espaciados entre las láminas del material original (B1, Ja, B2, DL) y de las distintas HDTMA-arcillas obtenidas, se presentan en la Figura 6.7 a, b, c, d.

Se observó que el espaciado interlaminar de la montmorillonita (constituyente principal del material laminar en estudio) aumenta aproximadamente de 14,8 Å a valores mayores de 20 Å para B1 y Ja, cuando se le adiciona catión HDTMA⁺. Espaciados similares fueron reportados por Volzone *et al* (2006); Zhu *et al* (2007a); Vidal y Volzone (2008 a) para el tratamiento de arcilla con HDTMA⁺. El cambio en los valores de espaciados es atribuido a los reemplazos de los cationes de intercambio ubicados en el espaciado interlaminar por los cationes de HDTMA⁺ o por interacción hidrofóbica entre las cadenas carbonadas del organocación en el caso de tener altas cantidades agregadas del catión orgánico, en general, superiores a la capacidad de intercambio (Xu y Boyd, 1995; Lee *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2007b) (Capítulo 2, ítem 2.4.1).

La estructura básica del catión orgánico hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺) seleccionado para este trabajo, consta de una cabeza catiónica de trimetilamonio, seguido por una cola de 16 átomos de carbono, adoptando una forma similar a un clavo (nail-body). El largo de la molécula es de 25,3 Å, como fuera explicado en el Capítulo 3, ítem 3.2 (Figura 6.6) (Navrátilová, 2007).

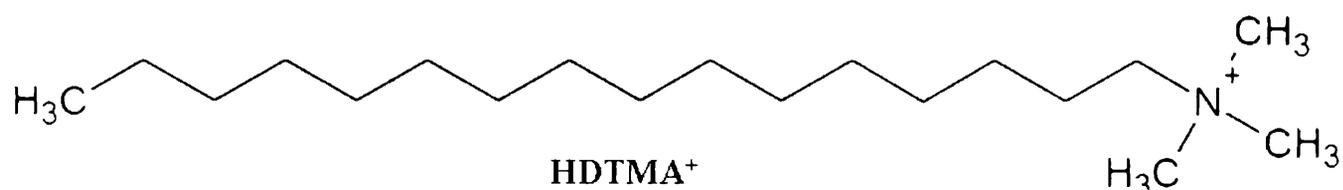


Figura 6.5. Estructura del catión hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺).

En base a las características estructurales del catión orgánico HDTMA⁺, los valores de espaciado interlaminar de la montmorillonita natural y los valores de espaciado interlaminar de las arcillas orgánicas, se pudo realizar una interpretación para diferentes disposiciones que adoptaría el catión HDTMA⁺ en el espaciado interlaminar (Figura 6.6).

La molécula puede ubicarse en forma monolaminar, bilaminar, pseudotrilaminar y parafina, originando diversos espaciados interlaminares. En la disposición monolaminar de las moléculas del catión orgánico se ubican en forma paralela a la lámina de la arcilla. El espaciado correspondiente, en este caso, es función de la posición del zigzag de la cadena carbonada: si se ubica en forma paralela (monolaminar) o si es en forma perpendicular (lateral-monolaminar) a la superficie de la montmorillonita. En la disposición tipo bilaminar los cationes HDTMA⁺ lo hacen en dos filas paralelas a la lámina de la arcilla, en la disposición pseudotrilaminar (es un

estado intermedio entre las disposiciones tipo bilaminar y tipo parafina) y por último el arreglo llamado parafina en el que las moléculas adquieren cierto ángulo α o son casi perpendiculares con respecto a la lámina de la arcilla ($\text{sen } \alpha = \text{espaciado interlaminar} / \text{largo del catión HDTMA}^+$) (Vaia *et al.*, 1994, Xu y Zhu, 2009).

Existen casos particulares en donde la cadena carbonada del catión orgánico se dispone en dos lámina y ambas forman un ángulo con respecto a la lámina de la arcilla, a esta estructura se la denomina parafina-bilaminar (Zhu *et al.*, 2008 b).

Cada una de estas disposiciones posee un espaciado interlaminar característico. Según Chen *et al.*, (2005) el espaciado inicial de una montmorillonita aumenta con el aumento en el agregado del catión orgánico y definieron valores para cada disposición; por ejemplo una monolamina posee un espaciado de 14,8 Å a 15,0 Å aproximadamente (Figura 6.6 a); en una bilamina el espaciado es de 17,8 Å a 18,8 Å (Figura 6.6 b); en pseudotrillamina 19,5 Å a 21 Å (Figura 6.6 c) y en parafina es de 22,3 Å a 30 Å con cierto valor de ángulo α (Figura 6.6 d). En casos de espaciados mayores a 30 Å la disposición es parafina-bilaminar con un cierto ángulo α (Figura 6.6 e).

Esta clasificación fue similar a la que realizaron Tamura y Nakazawa (1996) para Li-fluorotaeniolite y Li-fluorohectorite intercaladas con cationes orgánicos con una cadena carbonada de 4 a 20 átomos de carbono y Zhu *et al* (2003) que trabajaron con una montmorillonita homoiónica (sódica) intercalada con diferentes cantidades de hexadeciltrimetilamonio. Slade *et al* (2004) elaboraron una clasificación algo diferente, en donde los valores de espaciado para una monolamina es de 13,6 Å, para bilamina el valor es de 17,6 Å y no establece la diferencia entre pseudotrillaminar y parafina en donde lo agrupan en un solo espaciado de 21,6 Å, llamándolo parafina. Para Xu y Boyd (1995) la disposición del catión HDTMA⁺ adoptada en las montmorillonitas tipo Wyoming nunca pasaría mas allá de un arreglo pseudotrillaminar y para las montmorillonitas tipo Cheto las disposiciones del catión orgánico puede llegar a parafina bilaminar. Laird *et al* (1989) determinaron la carga de la lámina de esmectitas, vermiculitas y arcillas de baja carga preparadas con solución de cloruro de litio. Para determinar las cargas utilizaron el método de alquilamonio de cadenas carbonadas de 6 a 18 átomos de carbono. Encontraron que los cationes de alquilamonio pequeños que originaron una disposición/transición monolaminar a bilaminar en las arcillas de alta carga y observaron que estos pequeños cationes orgánicos estaban más densamente empaquetados que los cationes de alquilamonio de cadena larga que generaban la misma transición en las arcillas de baja carga.

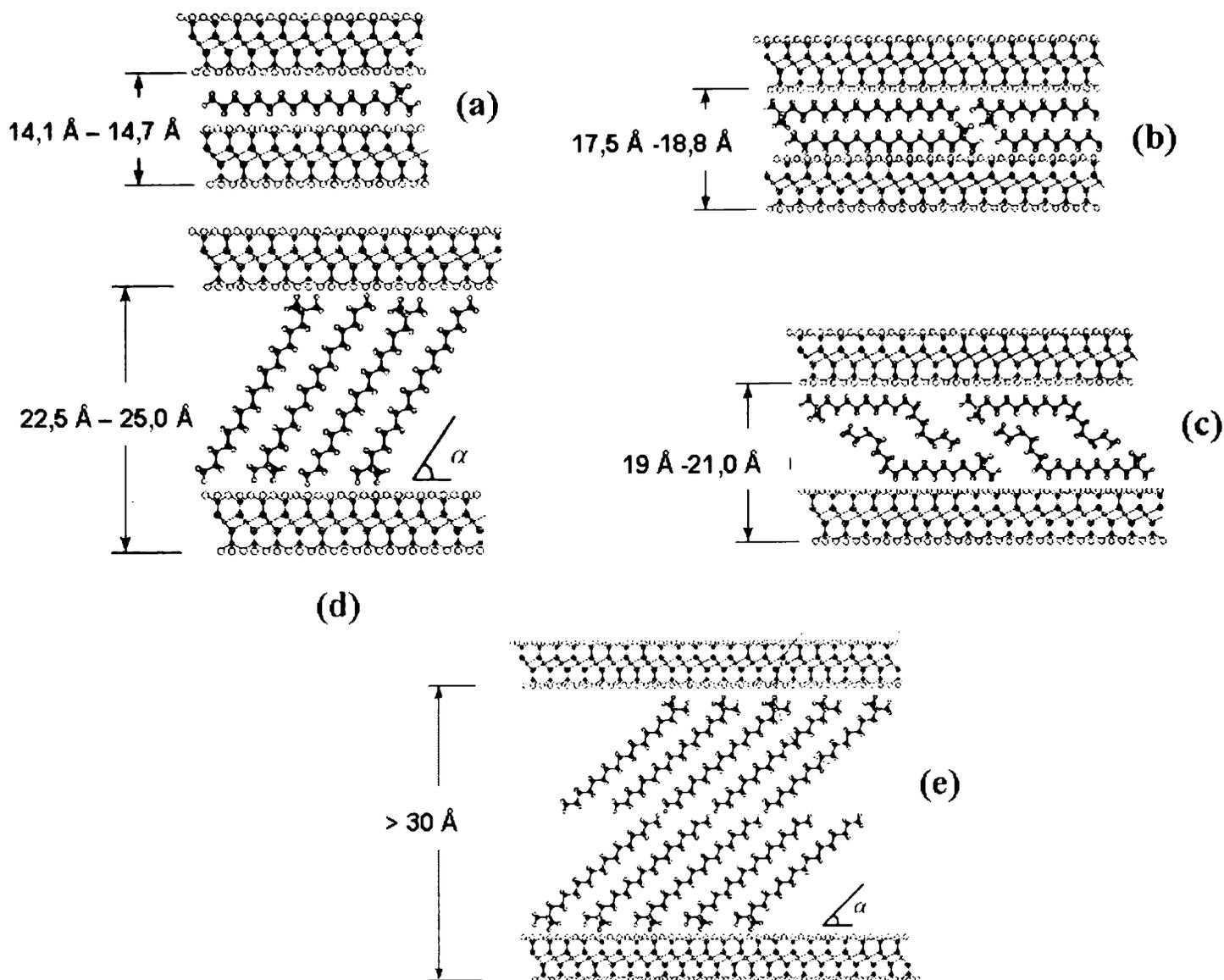
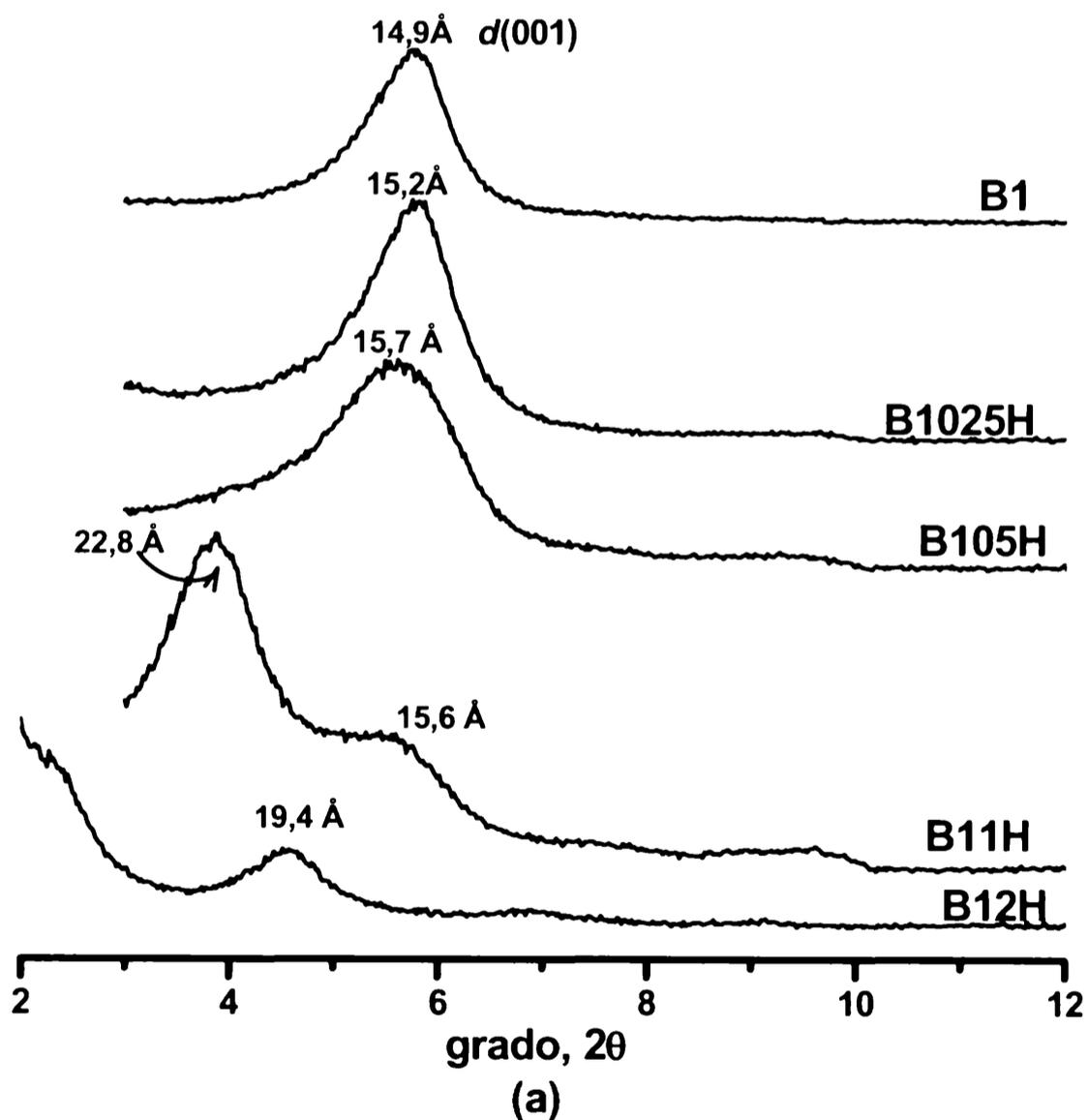


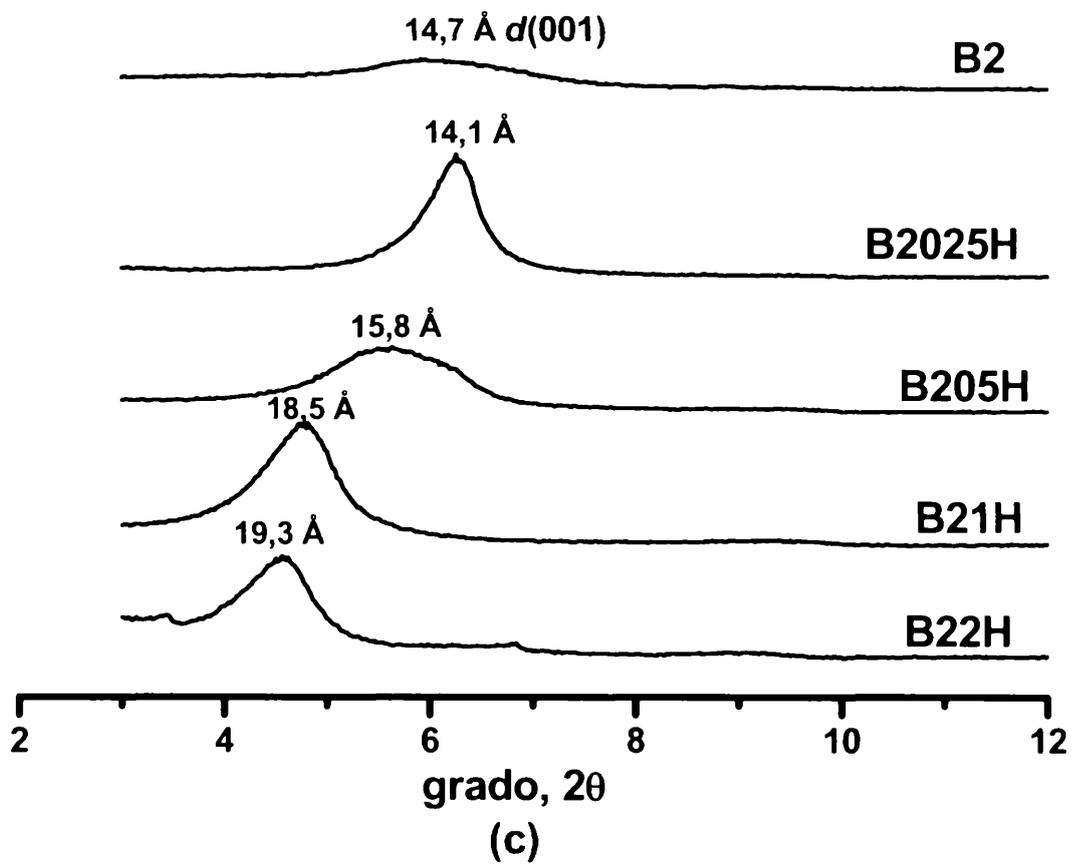
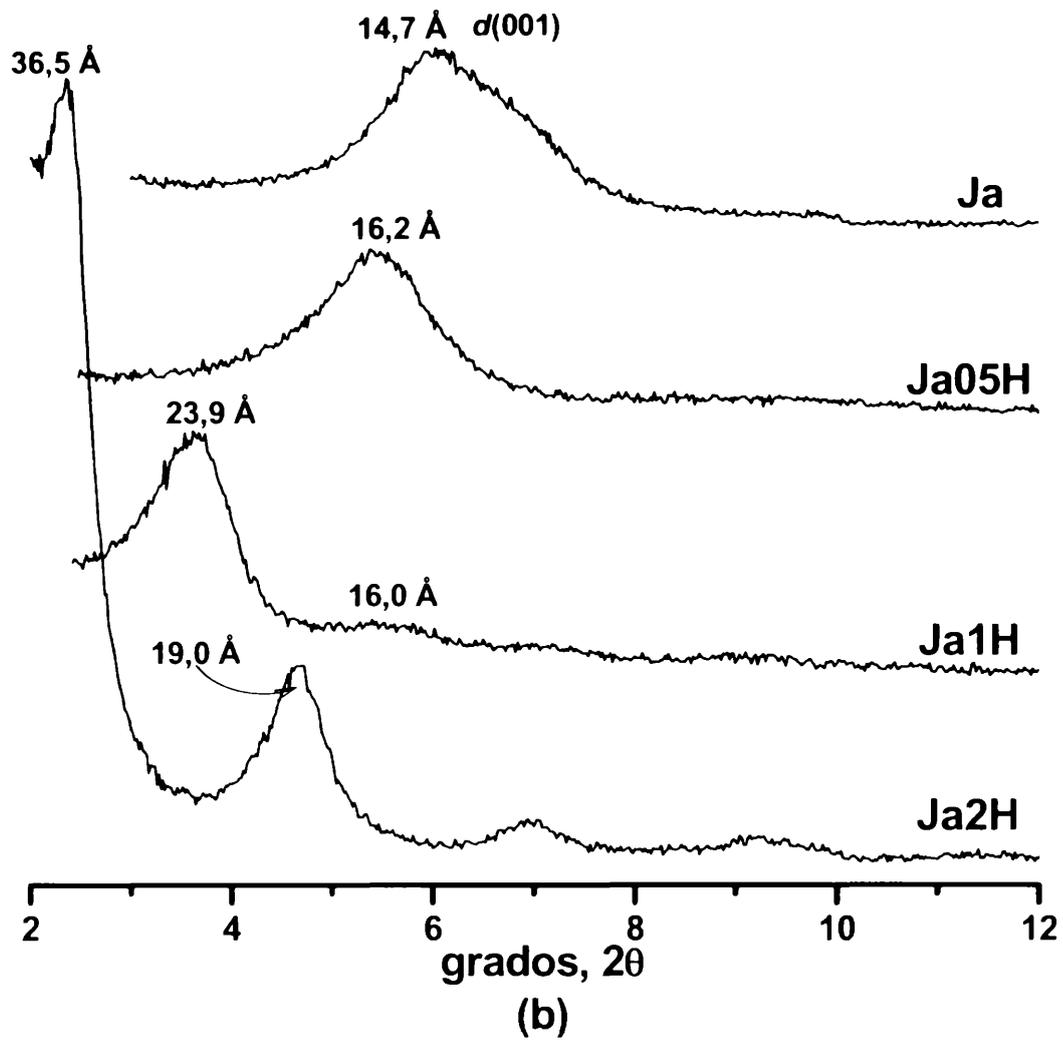
Figura 6.6. Disposición del organocación HDTMA⁺ entre las láminas T-O-T de la esmectita. a) tipo monolámina; b) tipo bilámina; c) tipo pseudotrilámina; d) tipo parafina; e) parafina-bilaminar.

Los resultados de espaciados interlaminares de las series de HDTMA-arcillas utilizadas en esta tesis indican que la disposición del organocación en las diferentes arcillas (B1, B2, Ja y DL) corresponderían a tipo monolaminar (14,1 Å - 14,7 Å) y en algunos caso transición monolaminar-bilaminar (~16 Å), cuando se adiciona una cantidad de HDTMA⁺ equivalente a la mitad de la capacidad de intercambio (Figura 6.7 a-b).

Para las muestras B2 y DL (similares a montmorillonitas tipo Wyoming) con cantidades agregadas de HDTMA⁺ análogas a la capacidad de intercambio se observó una disposición tipo bilaminar (17,5 Å - 18,8 Å) y a pesar de la adición de HDTMA⁺ equivalente al doble de su capacidad de intercambio, el valor de espaciado generado no supera el valor que indica una disposición del catión tipo pseudotrilaminar (19 Å - 21,0 Å) (Figura 6.7 c y d). Como se ha mencionado anteriormente, según Xu *et al* (1995) y Zhu *et al* (2007 b) en éste tipo de minerales de arcilla la disposición del catión HDTMA⁺ nunca superaría mas allá de una disposición pseudotrilaminar, por poseer una baja densidad de carga superficial generada por el tipo de sustitución isomórfica en la lámina octaédrica.

En cambio, las muestras B1 y Ja manifestaron un comportamiento diferente a B2 y DL con el incremento de la cantidad agregada de HDTMA⁺ (Figura 6.7 a y b). Es así, que para agregados similares a la capacidad se observó una heterogeneidad de espaciados interlaminares, por ejemplo, las disposiciones parafina (22,5 Å – 25,0 Å) y transición monolaminar / bilaminar coexisten en las muestras B1H y Ja1H con valores de α iguales a 32° y 35°, respectivamente. Para agregados correspondientes a dos veces la capacidad de intercambio, en las muestra B12H y Ja2H el valor de $d(001)$ se ubicaría a valores menores de 3 ° 2 θ , correspondiéndole una disposición tipo parafina-bilaminar (espaciados mayores a 30 Å) con valores de $\alpha = 32^\circ$ y $\alpha = 35^\circ$, respectivamente. Simultáneamente a estas disposiciones está presente el arreglo tipo pseudotrilaminar para ambas muestras. Esta heterogeneidad en espaciados interlaminares indicaría que el HDTMA⁺ se distribuyó de manera diferente entre las láminas de cada arcilla y este tipo de situaciones sólo esta presente en montmorillonitas tipo Cheto (Lee y Kim, 2002; Xiao *et al.*, 2003; He *et al.*, 2006 a).





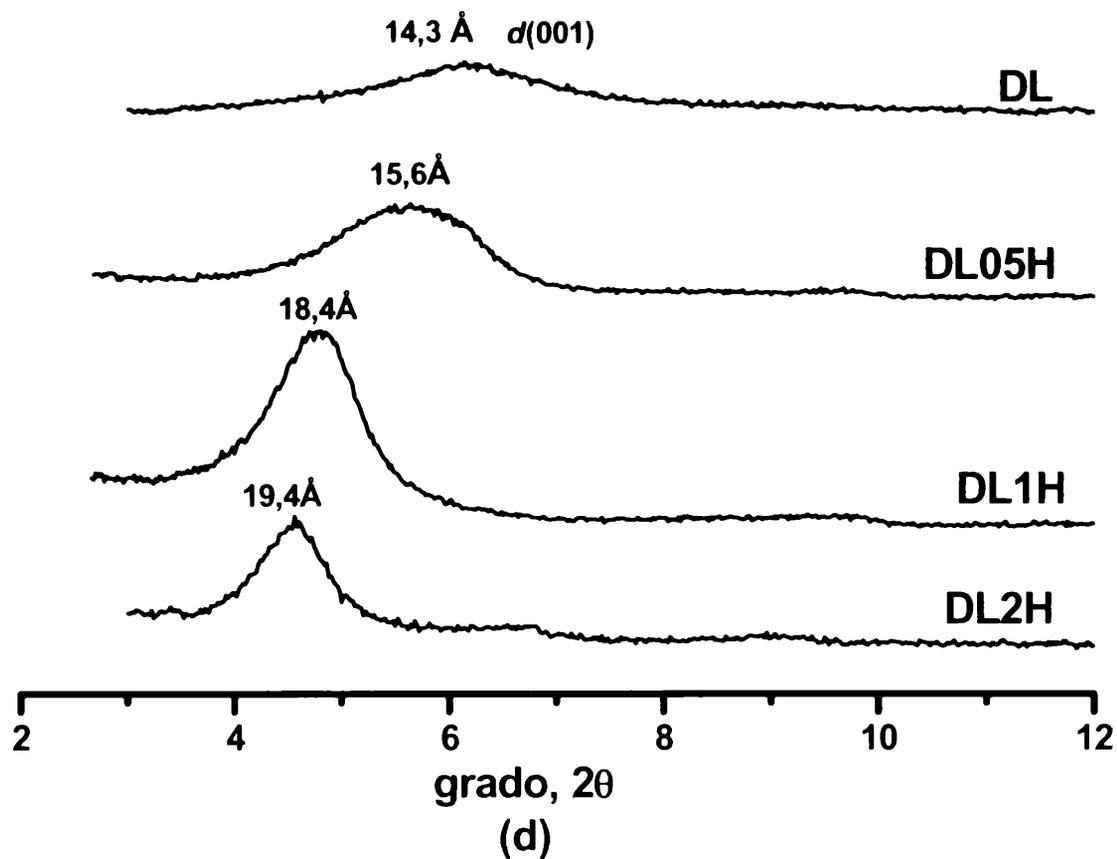


Figura 6.7. Difracción de rayos X de las diferentes series HDTMA-arcillas. a) Serie B1-HDTMA, b) Serie Ja-HDTMA, c) Serie B2-HDTMA y d) Serie DL-HDTMA.

6.2.3. Caracterización térmica de las HDTMA-arcillas. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

En este ítem se analizaron las arcillas tratadas con el catión HDTMA⁺ agregando una vez la capacidad de intercambio de la arcilla (B11H, B21H, Ja1H, DL1H). Estas muestras son representativas de la serie HDTMA-arcillas y se utilizarán para realizar los estudios de retención de tolueno en solución acuosa. En la Figura 6.8 a y b se presentan los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos de las HDTMA-arcillas.

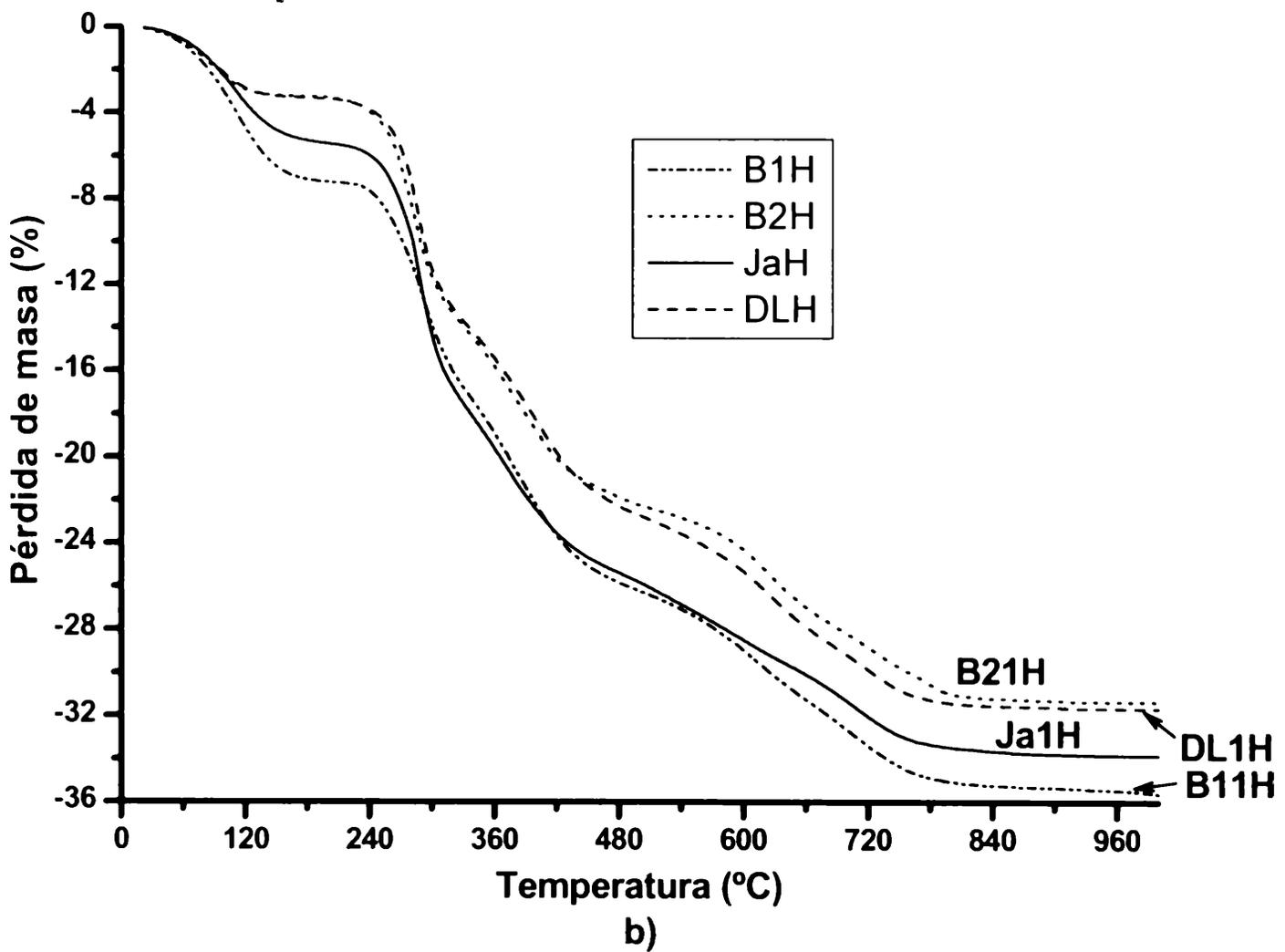
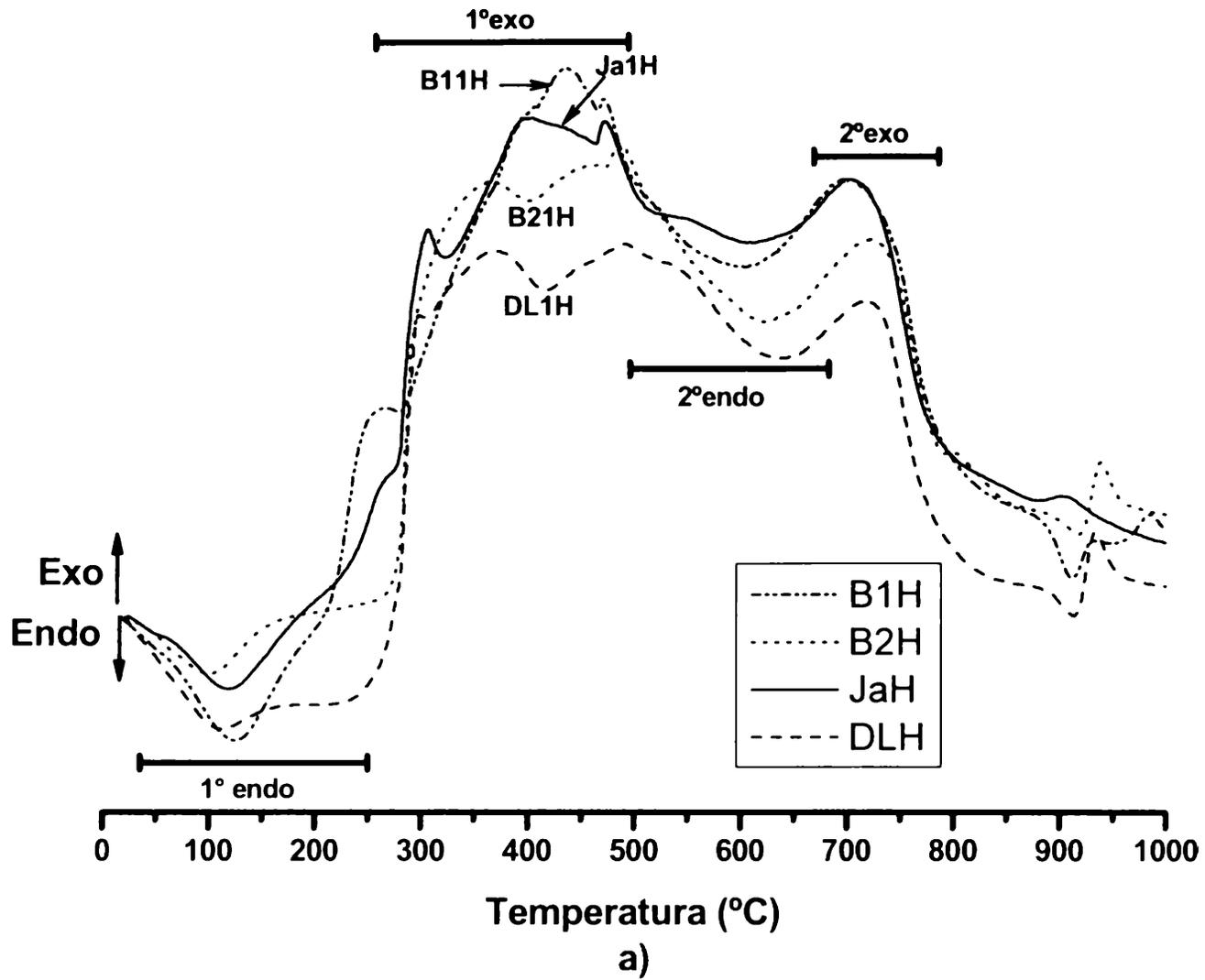


Figura 6.8. Análisis térmico de HDTMA-esmectitas. a) análisis térmico diferencial (ATD), b) análisis termogravimétrico.

El ATD para las arcillas naturales registra dos sectores caracterizados por picos endotérmicos. El primer pico endotérmico está relacionado al proceso de deshidratación o pérdida de agua interlaminar. En las HDTMA-arcillas también se observó la presencia del primer pico endotérmico en el rango de 25°C- 240°C. El segundo pico endotérmico se encuentra en el rango de 440°C-650°C y está relacionado al proceso de pérdida de oxidrilos de la estructura de la arcilla.

El rango de temperatura para los dos picos endotérmicos en las HDTMA-arcillas (Figura 6.8, Tabla 6.6) es menor que para las arcillas naturales (Figura 6.3, Tabla 6.3). La Tabla 6.6 indica que para ambos picos endotérmicos las arcillas orgánicas B11H y Ja1H poseen valores de temperaturas menores que para B21H y DL1H.

Las organoarcillas presentan dos picos exotérmicos que se encuentran ausentes en las arcillas naturales (Figura 6.3 a; 6.8 a y 6.13 a).

El primero pico exotérmico en el rango de 240°C- 440°C atribuido a la descomposición y combustión inicial del organocátion para producir amoníaco, agua, hidrocarburos saturados e insaturados y pequeñas cantidades de dióxido de carbono (CO₂) (Yariv, 2004). Según la Tabla 6.6 los valores de temperatura del primer exotérmico para HDTMA-arcillas B11H y Ja1H son mayores que la B21H y DL1H.

El segundo pico exotérmico se observó en el rango de 650°C - 750°C y está relacionado a la formación de CO₂ por descomposición final del catión orgánico y a la combustión del residuo carbonoso de la etapa anterior (Moronta *et al.*, 2003; He *et al.*, 2006 b; Hedley *et al.*, 2006). La temperatura para este segundo pico exotérmico fue menor para B11H y Ja1H que para B21H y DL1H (Tabla 6.6)

Las curvas termogravimétricas para las HDTMA-arcillas fueron bastante distintas a la de las arcillas naturales (Figuras 6.3 b; 6.8 b) y a diferencia de las arcillas naturales, las arcillas orgánicas inicialmente no tienen una pendiente pronunciada a temperaturas menores a 240°C, aunque si son visibles nuevos escalones correspondientes al proceso de descomposición y transformación del orgánico HDTMA⁺ (Figura 6.8 b).

En la Figura 6.8 b se presentan las curvas termogravimétricas de las HDTMA-arcillas. Estas arcillas orgánicas comparadas con las arcillas naturales poseen menor pérdida de masa hasta los 240°C.

Para analizar la importancia de la pérdida de masa asociada a los procesos propios de la arcilla y los que corresponden al organocación se confeccionó la Tabla 6.7 en tres rangos de temperatura para las diferentes HDTMA-arcillas y para las arcillas sin HDTMA⁺.

Para saber la importancia y contribución a la pérdida de masa de los procesos de deshidratación/ deshidroxilación/ transformación del organocación en la Tabla 6.7 se incluye la columna *(HDTMA/arcilla)-arcilla natural* para cada rango de temperatura. En el rango 25°C a 240°C (deshidratación) se encontró que para las arcillas orgánicas la pérdida de agua es mucho menor que para las arcillas sin modificar, en donde se observó que el catión orgánico desplazó mayor cantidad de agua en valor absoluto para B11H y Ja1H (12,5% y 11,5%, respectivamente) que para B21H y DL1H (6,6% y 10,8%, respectivamente).

La pérdida de masa asociada al rango 240°C- 440°C esta relacionada directamente a la transformación/descomposición del organocación, por ende, en este sector la pérdida de masa asociada a la arcilla sin HDTMA⁺ es casi nula pero la asociada a las arcillas con HDTMA⁺ es notablemente mayor (entre 17,1% y 18,5%), siendo estos valores comparables con los determinados para Carbono Orgánico Total (Tabla 6.5)

En el rango de 440°C-1000°C la pérdida de masa es debida a la descomposición final del residuo orgánico y a la deshidroxilación de la arcilla. Si se observa la columna arcilla natural con respecto a la columna diferencia, *(HDTMA/arcilla)-arcilla* se puede ver que en todos los caso el proceso de descomposición del organocación es considerablemente más importante que la deshidroxilación.

Análogo a las arcillas naturales (B1, B2, Ja y DL) la pérdida de masa total en las HDTMA-arcillas es mayor para B11H y Ja1H respecto de las B21H y DL1H (Tabla 6.7).

Tabla 6.6. Temperaturas de los picos endotérmicos y exotérmicos de las HDTMA-arcillas.

Muestras	Temperatura (°C)			
	Primer endotérmico	Segundo endotérmico	Primer exotérmico	Segundo exotérmico
B11H	126	602	435	704
Ja1H	119	602	395	704
B21H	99	623	358	723
DL1H	112	635	366	721

Tabla 6.7. Pérdida de masa de HDTMA-arcillas comparado con las arcillas naturales, en diferentes rangos de temperatura.

T°C	Pérdida de masa (%)		
	Arcilla B1	HDTMA-arcilla B1H	(HDTMA-arcilla)-(arcilla) B1H-B1
25-240	19,5	7,2	-12,5
240-440	0,8	17,3	16,5
440-1000	4,3	10,8	6,5
Total	24,6	35,3	
T°C	Pérdida de masa (%)		
	Arcilla Ja	HDTMA-arcilla JaH	(HDTMA-arcilla)-(arcilla) JaH-Ja
25-240	17,3	5,8	-11,5
240-440	0,8	18,5	17,7
440-1000	5,1	9,4	4,3
Total	23,2	33,7	
T°C	Pérdida de masa (%)		
	Arcilla B2	HDTMA-arcilla B2H	(HDTMA-arcilla)-(arcilla) B2H-B2
25-240	10,4	3,8	-6,6
240-440	0,5	17,1	16,6
440-1000	4,6	10,4	5,6
Total	15,5	31,2	
T°C	Pérdida de masa (%)		
	Arcilla DL	HDTMA-arcilla DLH	(HDTMA-arcilla)-(arcilla) DLH-DL
25-240	13	3,8	-10,8
240-440	0,4	17,1	16,7
440-1000	4,2	10,7	6,5
Total	17,6	31,6	

6.2.4. Espectroscopia en el Infrarrojo

Las Figuras 6.9 y 6.10 muestran dos rangos diferentes ($4000-2600\text{ cm}^{-1}$ y $1800-380\text{ cm}^{-1}$) en el espectro IR de las HDTMA-arcillas. Las posiciones de las bandas correspondientes a los diferentes tipos de uniones en el espectro IR de las arcillas tratadas con una vez la capacidad de intercambio (a modo de ejemplo) se muestran en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Detalles de bandas de adsorción y grupos asociados a las HDTMA-esmectitas

Bandas	B11H	Ja1H	B21H	DL1H
1) OH stretching del grupo Al ₂ OH o Al-Mg-OH	3628	3629	3628	3626
2) H-O-H stretching del agua	3427	3435	3428	3438
3) H-O-H bending del agua de hidratación de cationes (hombro)	3229	3221	3221	3228
4) CH ₃ -N stretching simétrico de la cabeza trimetilamonio	3021	3022	3020	3020
5) C-H stretching del grupo metil (-CH ₃) asimétrico	2960	2962	2961	2958
6) C-H stretching asimétrico del grupo metileno (=CH ₂)	2921	2920	2925	2922
7) C-H stretching del grupo metil (-CH ₃) simétrico	2875	2871	2875	2875
8) C-H stretching simétrico del grupo metileno (=CH ₂)	2853	2850	2851	2852
9) H-O-H bending del agua	1641	1640	1640	1640
10) N-H bending (scissoring)	1617	-	1619	1620
11) C-H bending asimétrico del grupo metil (-CH ₃)	1490	1489	1489	1490
12) C-H vibración scissoring del grupo metileno (=CH ₂)	1470	1468	1472	1471
13) Si-CH ₃	1420	1420	1420	1418
14) C-H scissoring simétrico del grupo metil (-CH ₃)	1384	1380	1383	1380
15) Si-O vibración stretching longitudinal	1117	1117	1122	1122
16) Interacción orgánico- superficie siloxano	1087	1087	Solapado por 15	Solapado por 15
17) N-C vibración stretching asimétrico	-	936	958	951
18) C-H rocking del grupo metileno (=CH ₂)	721	721	720	721

6.2.4.1. Influencia de HDTMA⁺ en las bandas de absorción de infrarrojo de la montmorillonita

La adición del organocación HDTMA⁺ originó en la arcilla B2 un leve desplazamiento de la banda Al₂OH o Al-Mg-OH hacia menores números de onda (de 3636 cm⁻¹ a 3624 cm⁻¹), no siendo visible este comportamiento en las arcillas B1, Ja y DL. Esto indicaría que en la arcilla B2 la unión que se establece con el catión HDTMA⁺ es de mayor energía con respecto a las muestras B1, Ja y DL. Para la banda asociada al agua (H-O-H stretching) no se observaron desplazamientos en ninguna de las arcillas. Con el incremento de la cantidad agregada de HDTMA⁺, la relación de bandas de las uniones Al₂OH o Al-Mg-OH y agua modo de vibración stretching aumentó levemente para B1 y Ja, registrándose el comportamiento inverso para DL y B2 (Figura 6.9). Este comportamiento, debido al reemplazo de los cationes inorgánicos de intercambio por cantidades adicionales crecientes del catión HDTMA⁺, generó cambios asociados a una disminución en la intensidad de la banda del agua stretching, relacionado a una disminución en el contenido de agua vinculada a los cationes inorgánicos y al agua interlaminar inicial, indicando un cambio de afinidad de la superficie de la arcilla (hidrofílica a hidrofóbica).

La banda a 1640 cm⁻¹, en la Figura 6.10, muestra los cambios relacionados a la banda de absorción relacionada a H-O-H vibración bending de las moléculas de agua adsorbidas en la montmorillonita. La posición de esta banda se mantiene, aunque se observa un decrecimiento de intensidad en comparación con la intensidad registrada en la banda de la unión Si-O-Si vibración stretching (~ 1030-1040 cm⁻¹) de las arcillas. El decrecimiento de la intensidad de esta banda refleja que la cantidad de las uniones de hidrogeno de las moléculas de agua presentes en la arcilla orgánica con altas concentraciones de HDTMA⁺ son menores que las uniones presentes en las arcillas orgánicas con bajas concentraciones del catión orgánico. Esto podría ser explicado porque la cantidad de agua es desplazada con la sustitución de los cationes inorgánicos hidratados por iones HDTMA⁺, dato que sería confirmado con los resultados del análisis termogravimétrico de las HDTMA-arcillas (1CEC) (Tabla 6.7). Con la intercalación de este catión orgánico las propiedades de la arcilla natural se modifican, por ejemplo la superficie hidrofílica de la arcilla pasa a hidrofóbica en las arcillas orgánicas (He *et al*, 2004; Li *et al*, 2008).

Con el aumento de HDTMA⁺ una nueva banda muy cercana a 1618 cm⁻¹ es observada y según Carrizosa *et al* (2004) corresponde con la unión N-H vibración bending. Esta banda sólo está presente en la arcilla orgánica y no es una banda característica de la arcilla natural o del catión

orgánico. En la serie Ja-HDTMA es casi imperceptible posiblemente por estar solapada por la banda correspondiente al agua bending (Figura 6.10).

Una nueva banda a $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ asociada al HDTMA⁺ correspondería a la especie Si-CH₃. Esta banda indicaría una interacción existente entre silicio de la superficie siloxano de la montmorillonita con el grupo -CH₃ terminal del catión hexadeciltrimetilamonio (Silverstein y Websterin, 1997, Vidal y Volzone, 2009).

Cuando se incrementa la cantidad de HDTMA⁺ agregado, la banda de Si-O-Si stretching longitudinal ($\sim 1112 \text{ cm}^{-1}$) se hace más distintiva que la banda Si-O-Si stretching (1030 cm^{-1}) para las cuatro series de arcillas orgánicas. La presencia de un pequeño hombro a 1090 cm^{-1} también revelaría una interacción existente entre los átomos de sílice de la superficie siloxano interactuando con la molécula orgánica, cuya banda aumenta de intensidad con el aumento en el agregado de HDTMA⁺ a la arcilla. Esta pequeña banda es sólo visible en las series B1-HDTMA y Ja-HDTMA y queda solapada en las series B2-HDTMA y DL-HDTMA (Coates, 2000; Xi *et al.*, 2005; Ma *et al.*, 2010).

6.2.4.2. Presencia de bandas características de catión HDTMA⁺

En la Figura 6.9, para las HDTMA-arcillas, las bandas de adsorción cercanas a los números de onda 2920 y 2850 cm^{-1} se corresponderían con los grupos metileno ($=\text{CH}_2$) de la cola carbonada de la amina cuaternaria, modos de vibración C-H stretching asimétrico y simétricos, respectivamente. Las intensidades de estas bandas se incrementan gradualmente con el incremento de la cantidad de HDTMA⁺ y la densidad de empaquetamiento de las cadenas carbonadas del catión orgánico en la montmorillonita.

Los valores de número de onda de estas bandas de vibración del grupo C-H metileno stretching ($=\text{CH}_2$) son extremadamente sensibles al grado de ordenamiento que adoptan las cadenas carbonadas del catión orgánico en cada tipo de disposición (He *et al.*, 2004, Li *et al.*, 2008) y cuando las cadenas están altamente ordenadas (*all trans*) y con alta densidad de empaquetamiento, las bandas de absorción se circunscriben a los valores del HDTMA⁺ puro (2918 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} , respectivamente). He *et al.*, (2004) demostraron que la C-H metileno stretching simétrico es menos sensible a los cambios de conformación de la cadena carbonada del HDTMA⁺ que el modo de vibración stretching asimétrico del grupo C-H metileno y si esta banda se desplaza hacia mayores números de onda y se ensancha, esto indicaría una tendencia al desorden (*gauche*) en la disposición de las cadenas carbonadas del catión

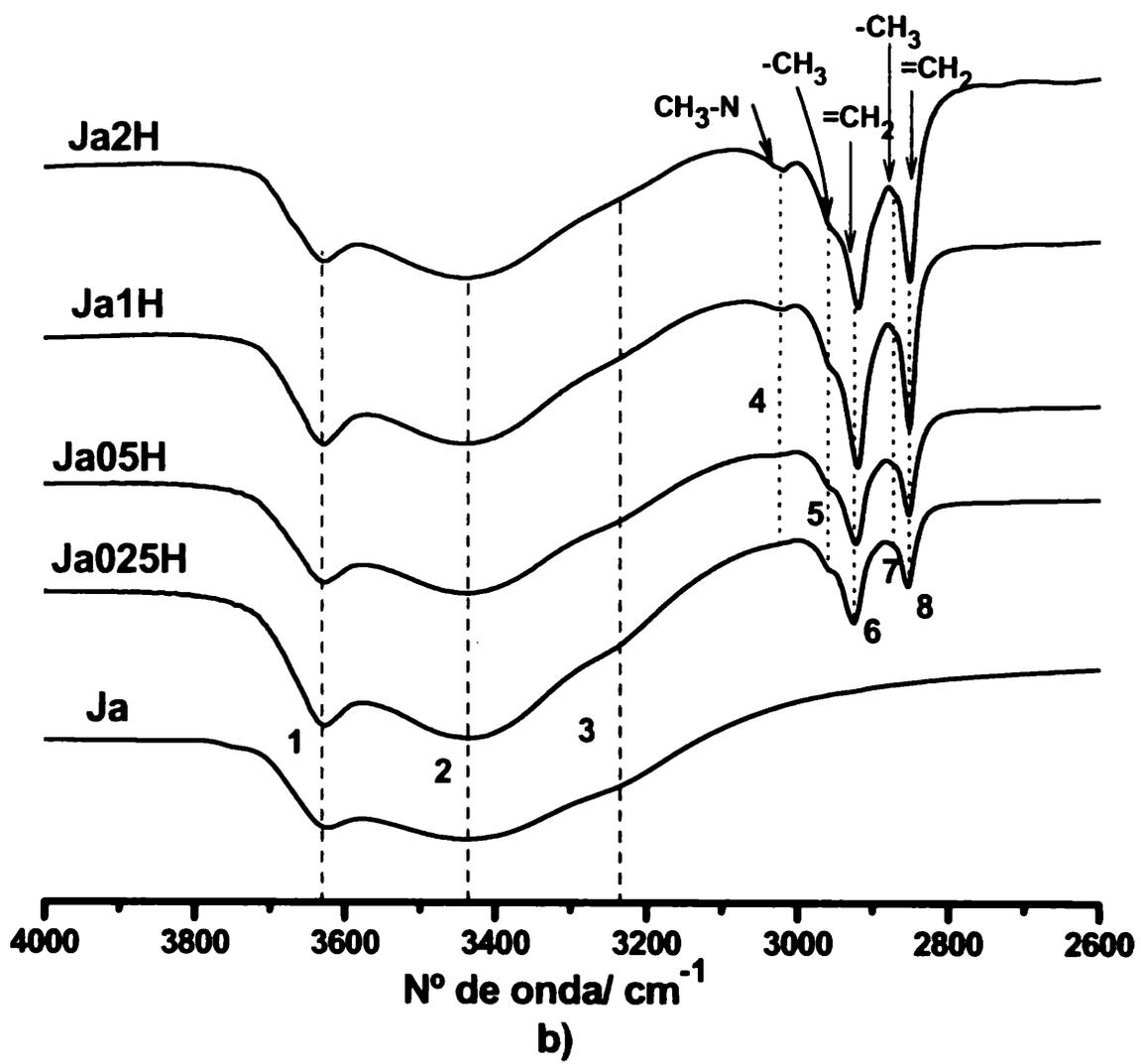
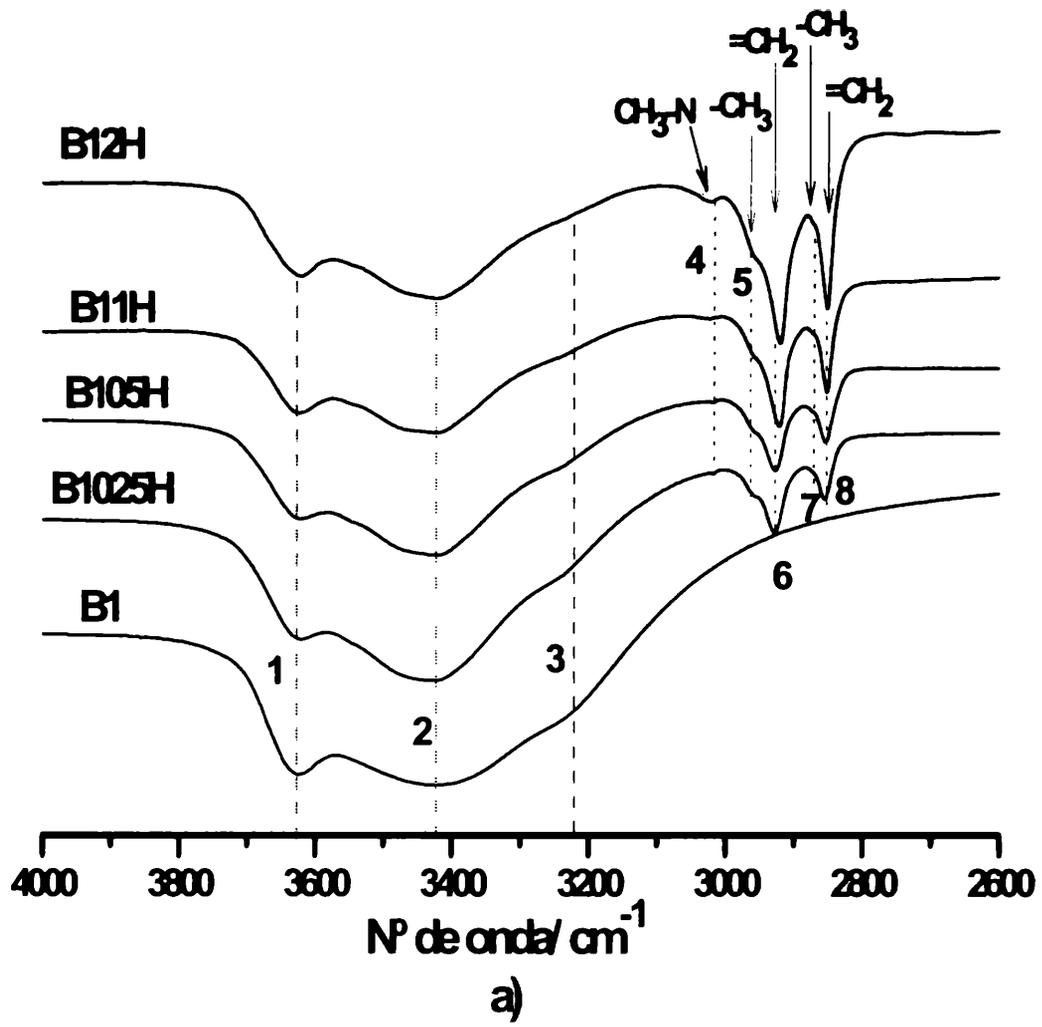
orgánico. De acuerdo a esto, se observó que la serie con mayor ordenamiento sería la Ja-HDTMA, seguida por B1-HDTMA, DL-HDTMA y B2-HDTMA (Tabla 6.8).

Otro grupo está relacionado a la cabeza del HDTMA⁺ y la banda de absorción está alrededor 3020 cm⁻¹ y 3040 cm⁻¹ que fueron asignadas a la vibración stretching simétrico y asimétrico del grupo CH₃-N del trimetilamonio, respectivamente (Li *et al.*, 2008). Este grupo es claramente visible a altos agregados del catión orgánico, indicando que el ambiente posee menos cantidad de agua (Zhu *et al.*, 2007a).

Otro grupo es el que corresponde al grupo metil terminal (-CH₃) de la cola carbonada que para el HDTMA⁺ puro se ubica a 2944 cm⁻¹ (stretching asimétrico) y 2872 cm⁻¹ (stretching simétrico), identificable en las arcillas orgánicas por las bandas con valores en número de onda cercanos a 2875cm⁻¹ y ~2960 cm⁻¹ (C-H vibraciones stretching asimétricas y simétricas, respectivamente (Silverstein y Websterin, 1997).

El IR de las bandas de absorción entre 1450-1480cm⁻¹ y 710-740 cm⁻¹ (Figura 6.10 a, b, c, d) corresponde a las vibraciones scissoring y rocking del grupo metileno, respectivamente. La presencia de los dobletes de ambas bandas indicarían un marcado ordenamiento de la cadena carbonada y alta cantidad de moléculas de HDTMA⁺ en el espacio interlaminar de la montmorillonita. La aparición de este tipo de espectros se le atribuye a la interacción de los grupos C-H metilenos de las cadenas contiguas de hexadeciltrimetilamonio (He *et al.*, 2004). En este caso el valor del número de onda no está asociado a la cantidad de catión orgánico agregado, pero sí está asociado a este factor la intensidad de estas bandas. Para las muestras en estudio se observó sólo la existencia de una banda simple alrededor de 1470cm⁻¹ y a 720 cm⁻¹ para metileno scissoring y rocking, indicando un menor ordenamiento de las cadenas carbonadas una con respecto a la otra.

Li, *et al.*, (2008) asignaron la banda de 1490 cm⁻¹ al modo de vibración bending simétrico/asimétrico del grupo metil de la cabeza ((CH₃)₃N⁺). Esta banda es sensible al ordenamiento y disposición del grupo (CH₃)₃N⁺ en el espaciado interlaminar y la banda alrededor de 1380 cm⁻¹ fue asignada al modo de vibración scissoring simétrico del grupo metil (-CH₃) terminal de la cola carbonada.



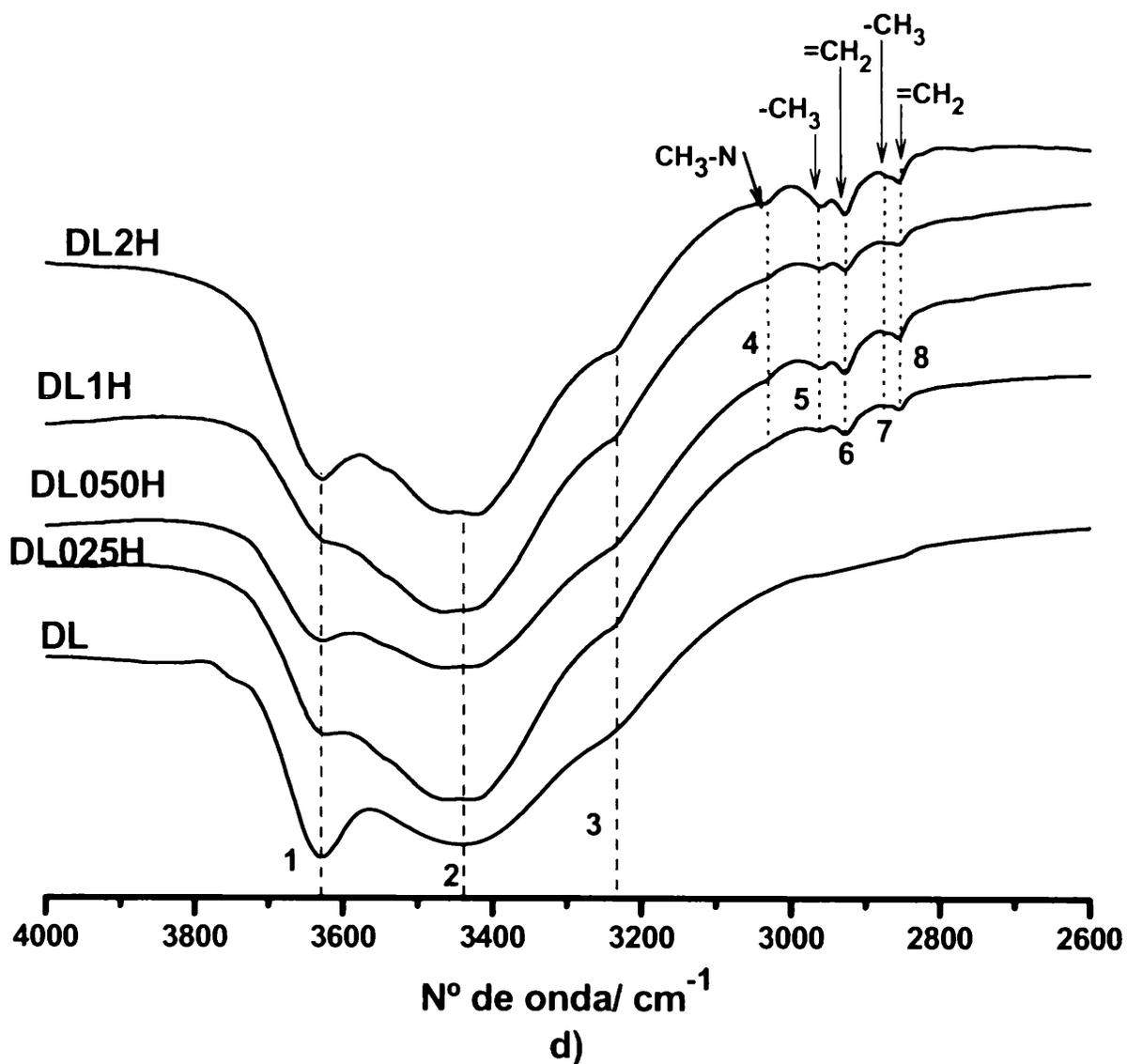
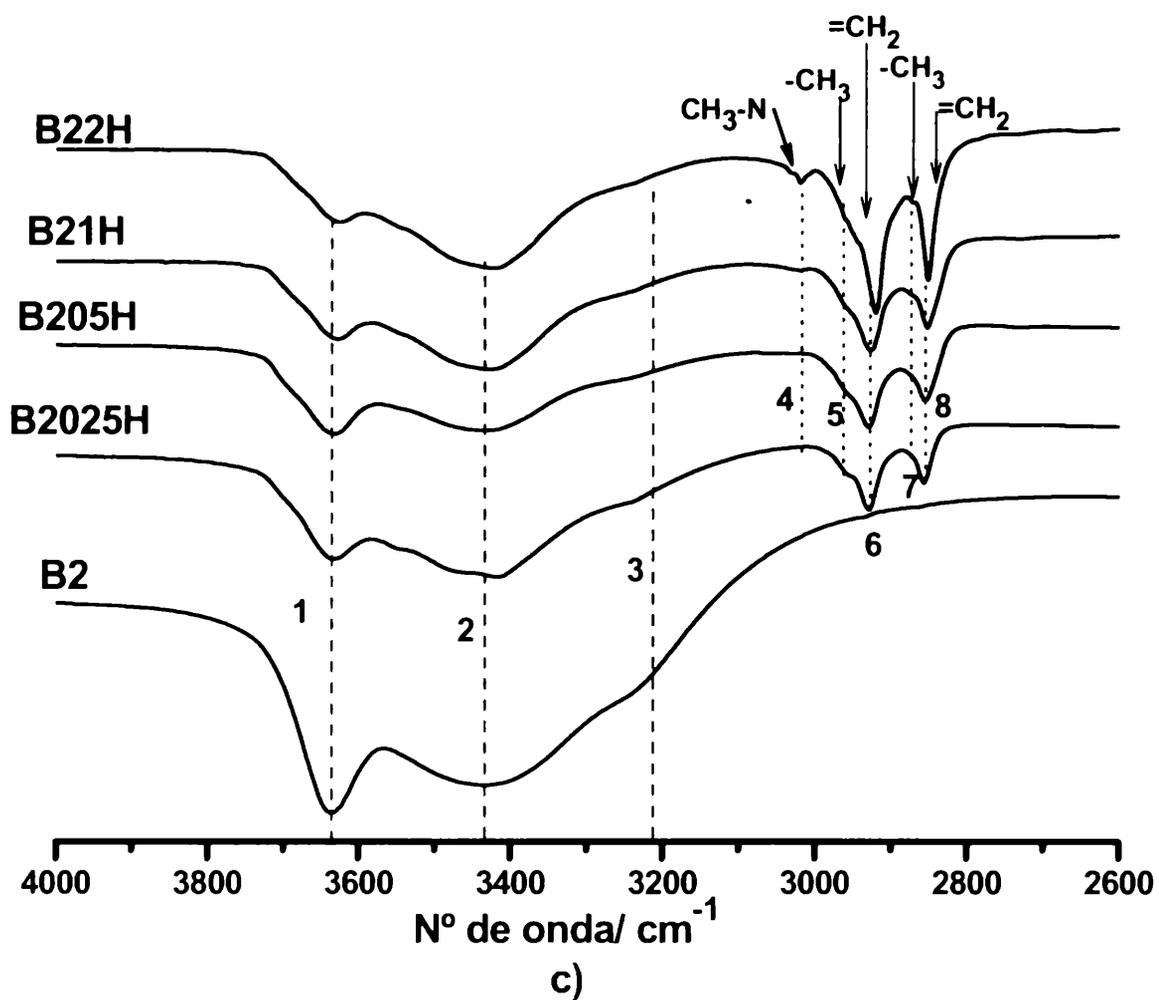
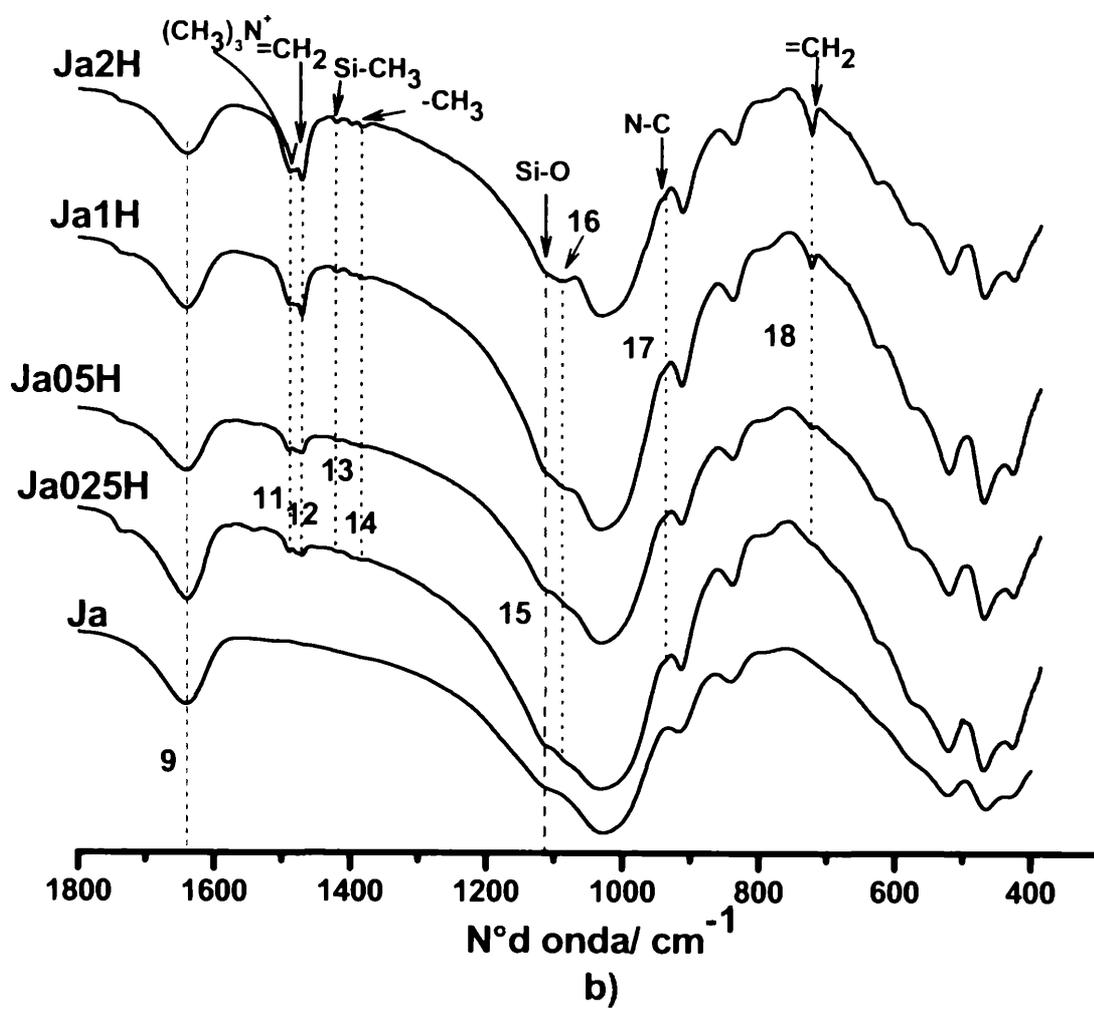
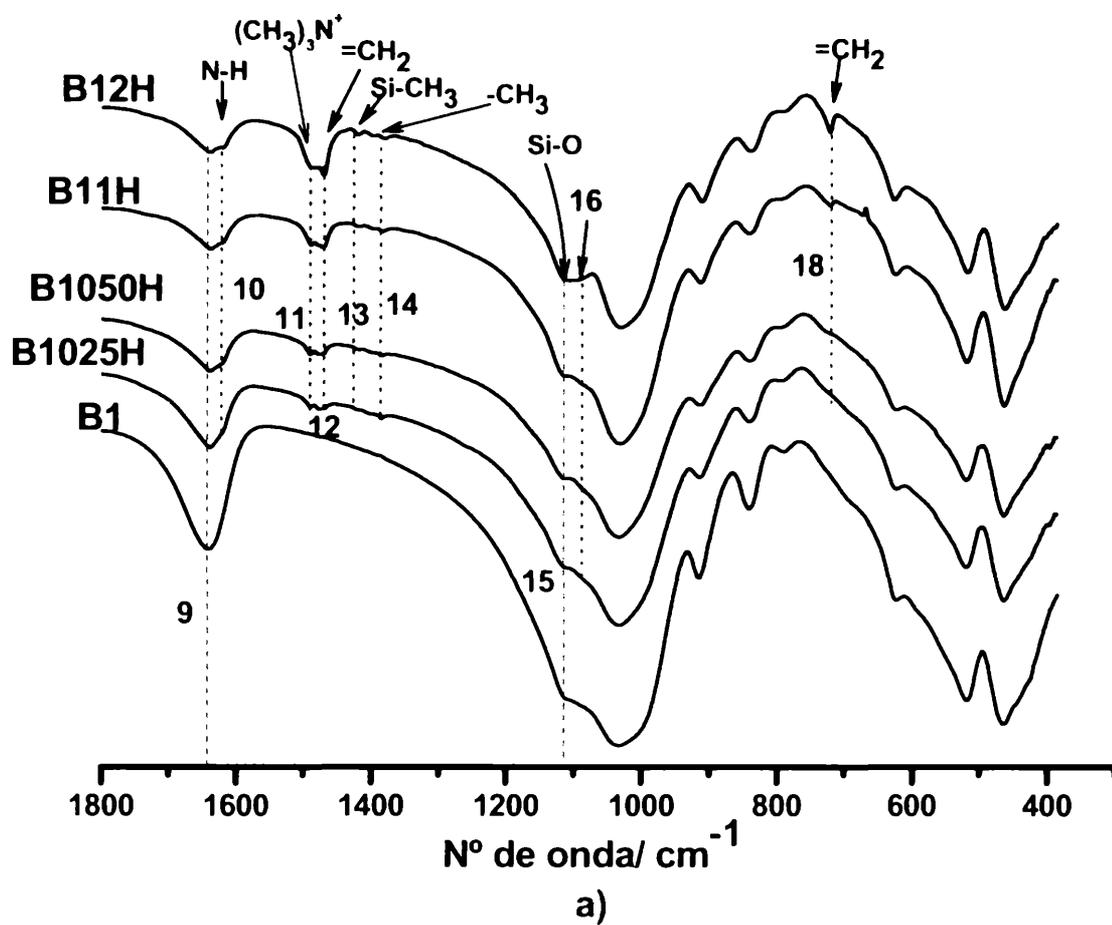


Figura 6.9. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango de 4000 cm^{-1} a 2600 cm^{-1} . a) Serie B1-HDTMA, b) Serie Ja-HDTMA, c) Serie B2-HDTMA y d) Serie DL-HDTMA.



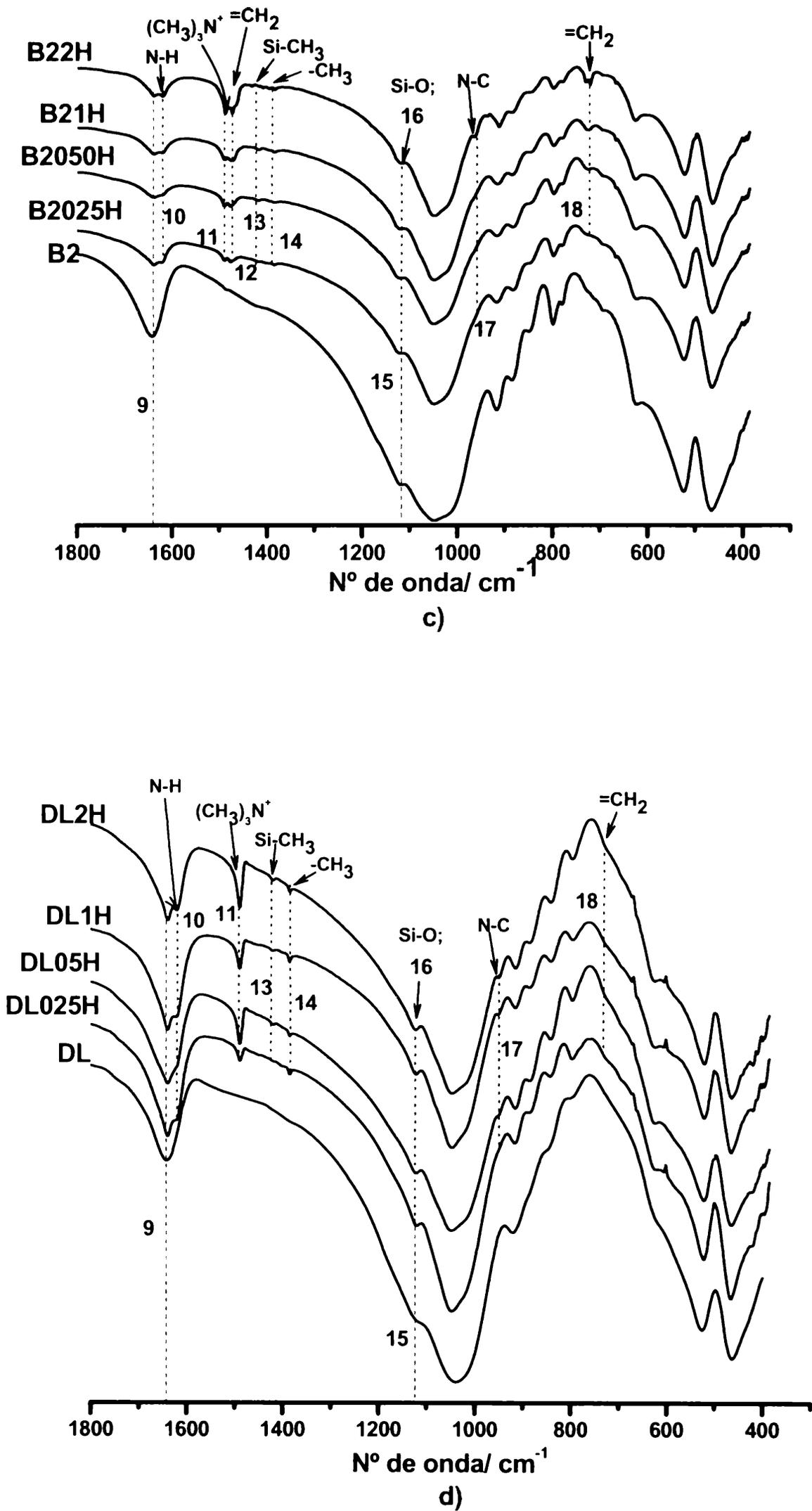


Figura 6.10. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango de 1800 cm^{-1} a 300 cm^{-1} . a) Serie B1-HDTMA, b) Serie Ja-HDTMA, c) Serie B2-HDTMA y d) Serie DL-HDTMA.

6.2.5. Comentarios del ítem

Se observó que la cantidad de carbono retenida por cada arcilla no siguió una relación lineal con respecto a la cantidad agregada.

El agregado creciente del catión HDTMA⁺ a la montmorillonita generó cambios en la disposición del catión entre las láminas de la montmorillonita en forma paralela o con cierto ángulo respecto a la superficie de la arcilla.

Los dos grupos de montmorillonitas (tipo Cheto y Wyoming) responden en forma diferente a la disposición del catión HDTMA⁺ entre las láminas del mineral de arcilla. Para el caso de la Wyoming la máxima disposición alcanzada no supera a la pseudotrilaminar con el máximo de HDTMA⁺ agregado. En tanto que para las montmorillonitas tipo Cheto la disposición alcanzada para el máximo de HDTMA⁺ agregado es parafina-bilaminar.

El agregado de HDTMA⁺ provocó el desplazamiento de agua y generó un aumento del 50 y 100% para B1- Ja y B2- DL para los valores de pérdida de peso total con respecto a la arcilla natural.

También pudo observarse la interacción del catión HDTMA⁺ con la superficie de la arcilla expresada por la presencia de la unión Si-CH₃ y el hombro a 1090 cm⁻¹.

En base a las similitudes estructurales (valores de espaciado interlaminares, disposición del catión orgánico entre las láminas de la montmorillonita, temperatura de picos térmicos, porcentaje de pérdida de masa total, cantidad retenida de carbono orgánico) las HDTMA-arcillas se agruparon en Serie B1H – Serie JaH y Serie B2H – Serie DLH.

6.3. Caracterización de TMA-arcillas

6.3.1. Retención de Carbono Orgánico

La característica principal de una arcilla orgánica es poseer cierta cantidad de carbono en su composición. En la Tabla 6.9 se muestra la cantidad agregada de carbono por medio del TMA⁺ de acuerdo a la capacidad de intercambio de la arcilla montmorillonítica y la cantidad de Carbono orgánico Total retenido, ambos expresados en miligramos de Carbono por gramo de muestra (mg/g). En la Tabla 6.9 se observan diferentes TMA-arcillas preparadas con distintos agregados del catión tetrametilamonio (TMA⁺) (0.25; 0.5; 1 y 2 veces la capacidad de intercambio de cada arcilla).

Tabla 6.9. Determinación de Carbono orgánico total (COT) vs. carbono agregado para TMA-arcillas

Muestras	Carbono agregado (mgC/g muestra)	Carbono Orgánico Total (COT's) (mgC/g muestra)	Muestras	Carbono agregado (mgC/g muestra)	Carbono Orgánico Total (COT's) (mgC/g muestra)
B1			Ja		
B1025T	18	1,0	Ja025T	18	10,9
B105T	36	19,0	Ja05T	36	19,8
B11T	71	25,0	Ja1T	71	32,0
B12T	142	36,4	Ja2T	142	84,0
B2			DL		
B2025T	18	0,5	DL025T	18	0,5
B205T	36	1,8	DL05T	36	1,3
B21T	71	13,3	DL1T	71	11,0
B22T	142	37,0	DL2T	142	n.d

De acuerdo a la Tabla 6.9 el comportamiento de cada arcilla es diferente frente a la misma cantidad agregada de carbono por medio del organocación TMA⁺ y la relación con la cantidad de carbono orgánico retenido no mantiene una linealidad (Tabla 6.9).

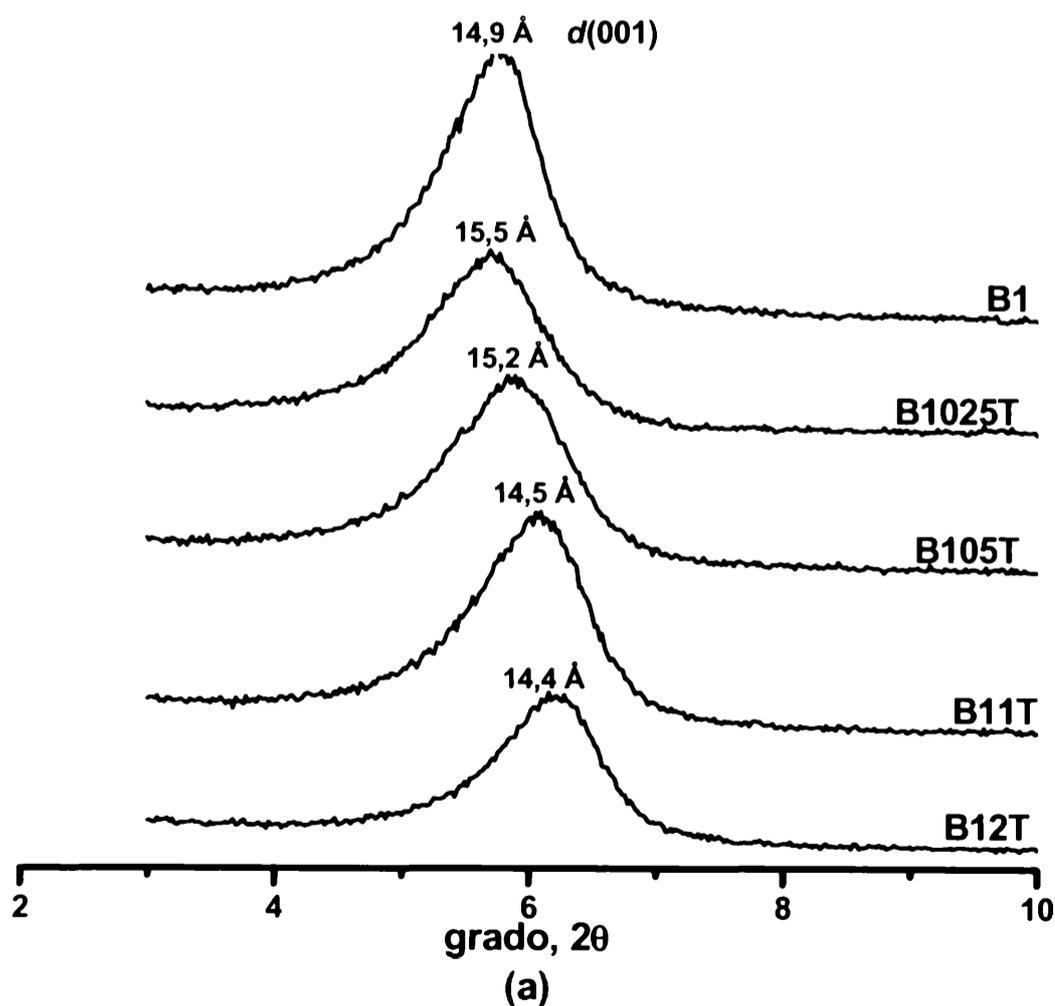
6.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

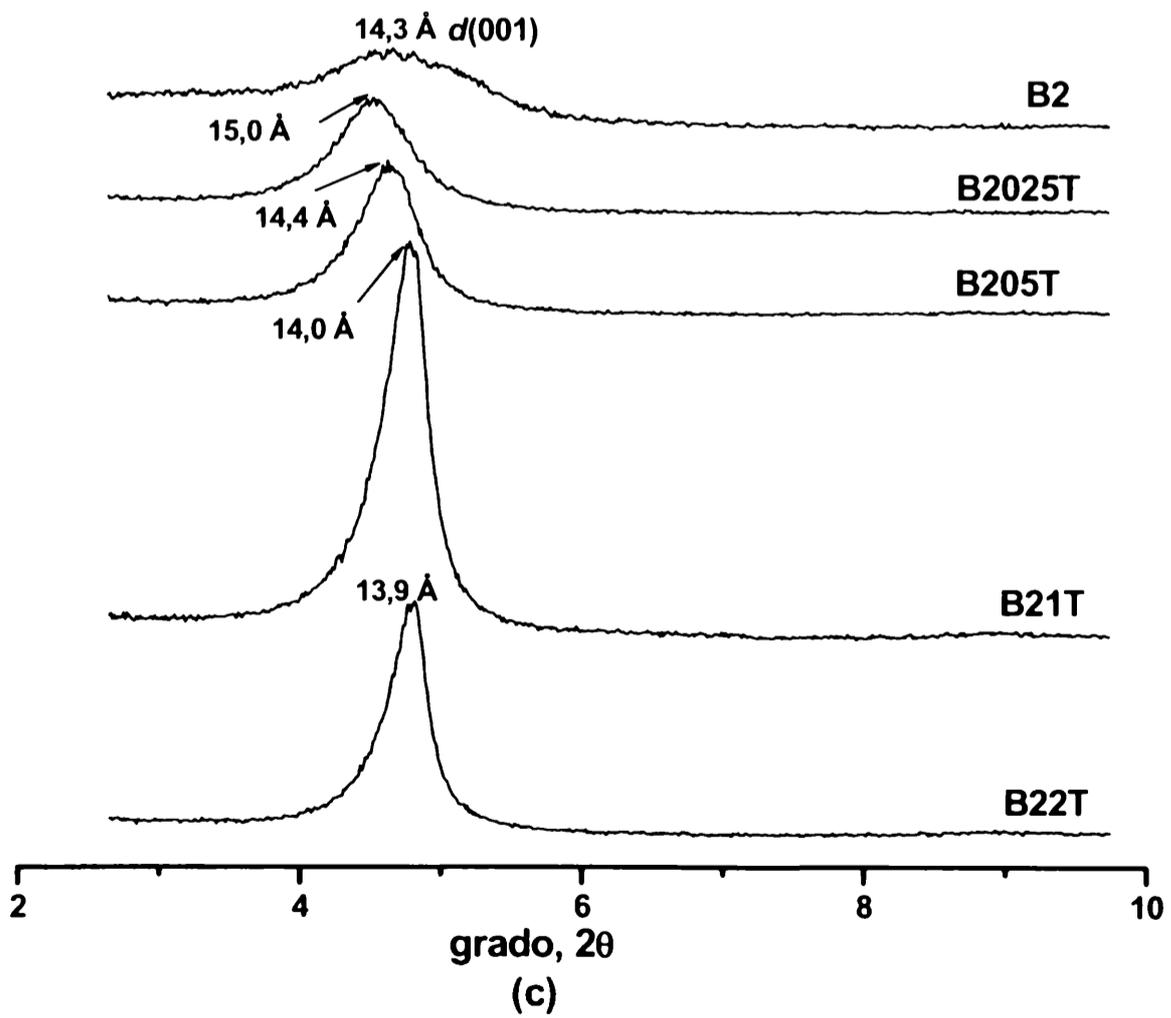
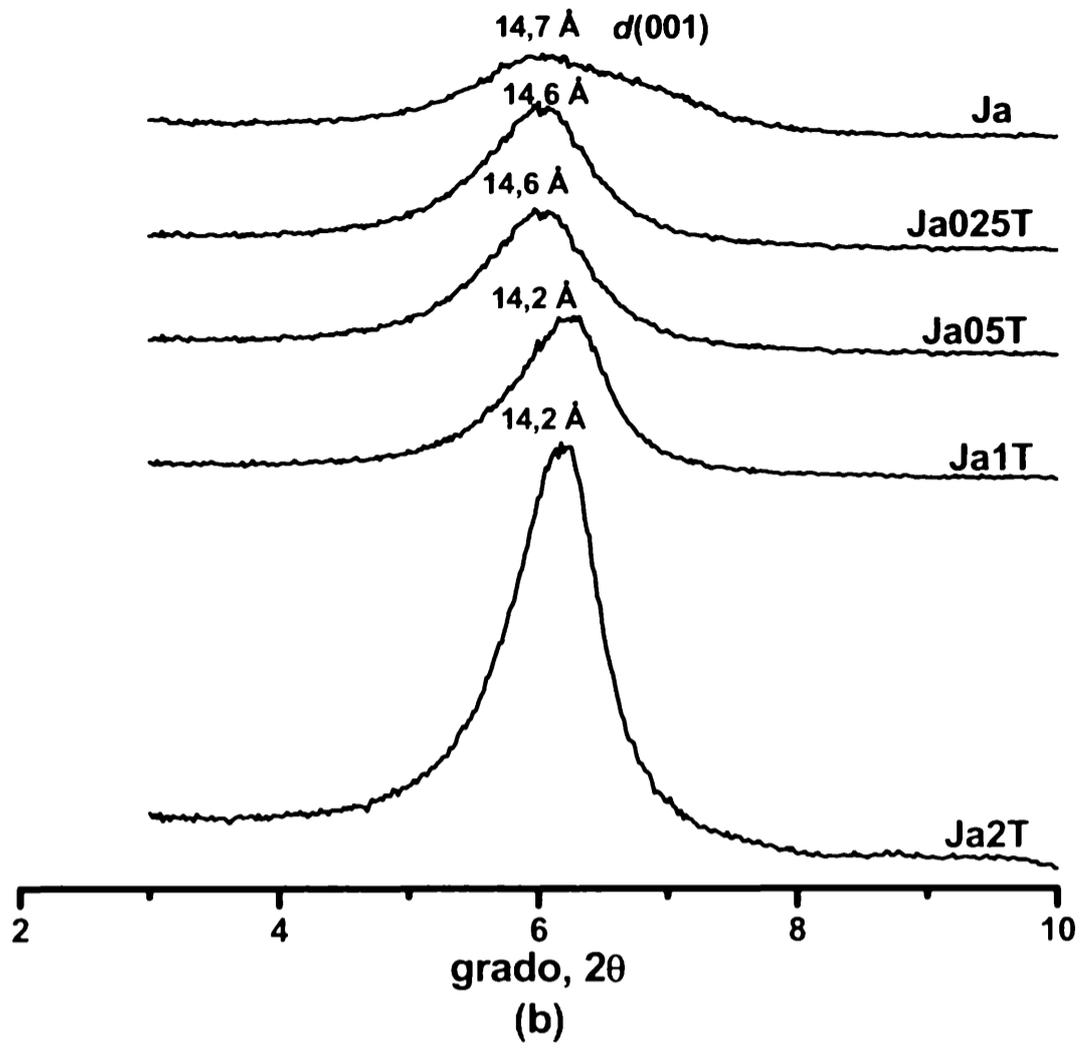
Los difractogramas de las arcillas naturales y tratadas con diferentes agregados de TMA⁺ se muestran en la Figura 6.11. Estos proporcionan información de los cambios del espaciado $d(001)$ de la fase montmorillonítica en cada una de ellas.

Como se mencionara en el ítem 6.1, los espaciados interlaminares de las arcillas naturales son: B1: 14,9 Å; B2: 14,4 Å; Ja: 14,7 Å y DL: 14,2 Å. Con el agregado de diferentes cantidades de del catión orgánico TMA⁺, estos valores de $d(001)$ se modifican en un rango de 13,7 Å a 15,5 Å

(Figura 6.12). Valores similares de espaciados interlaminares fueron encontrados por Kukkadapu y Boyd (1995) y Wang *et al.* (2004) agregando TMA⁺ a montmorillonitas en una cantidad equivalente a una vez su capacidad de intercambio. Lagaly *et al.* (1975), Čapková *et al.* (2000), Chun *et al.* (2003), Lee *et al.* (2005) y Vidal y Volzone (2009), proponen que la intercalación de iones como el TMA⁺ (tetraedro con grupos metil en los vértices y un átomo de nitrógeno en el centro), reemplaza a los cationes de intercambio y se disponen en forma paralela a la superficie del mineral de arcilla adoptando una disposición tipo *monolamina* en el espaciado interlaminar. Janeba *et al.* (1998) analizó espaciados interlaminares de esmectitas intercaladas con el catión TMA⁺ por simulación molecular y encontró valores mayores para TMA-montmorillonita (14,0 Å -14,5 Å) que para TMA-beidelita (13,9 Å – 14,3 Å). Las TMA-montmorillonitas analizadas registraron espaciados interlaminares similares al expuesto por estos autores, en los cuales el pequeño catión TMA⁺ presenta una mínima rotación pero manteniendo un lado paralelo y otro perpendicular con respecto a la lámina de la montmorillonita.

En los difractogramas se observó que, en general, las intensidades de las reflexiones (001) se hacen más pronunciadas con el aumento de la cantidad de catión TMA⁺ intercalado, indicando que existe una contribución de espaciados interlaminares más uniforme.





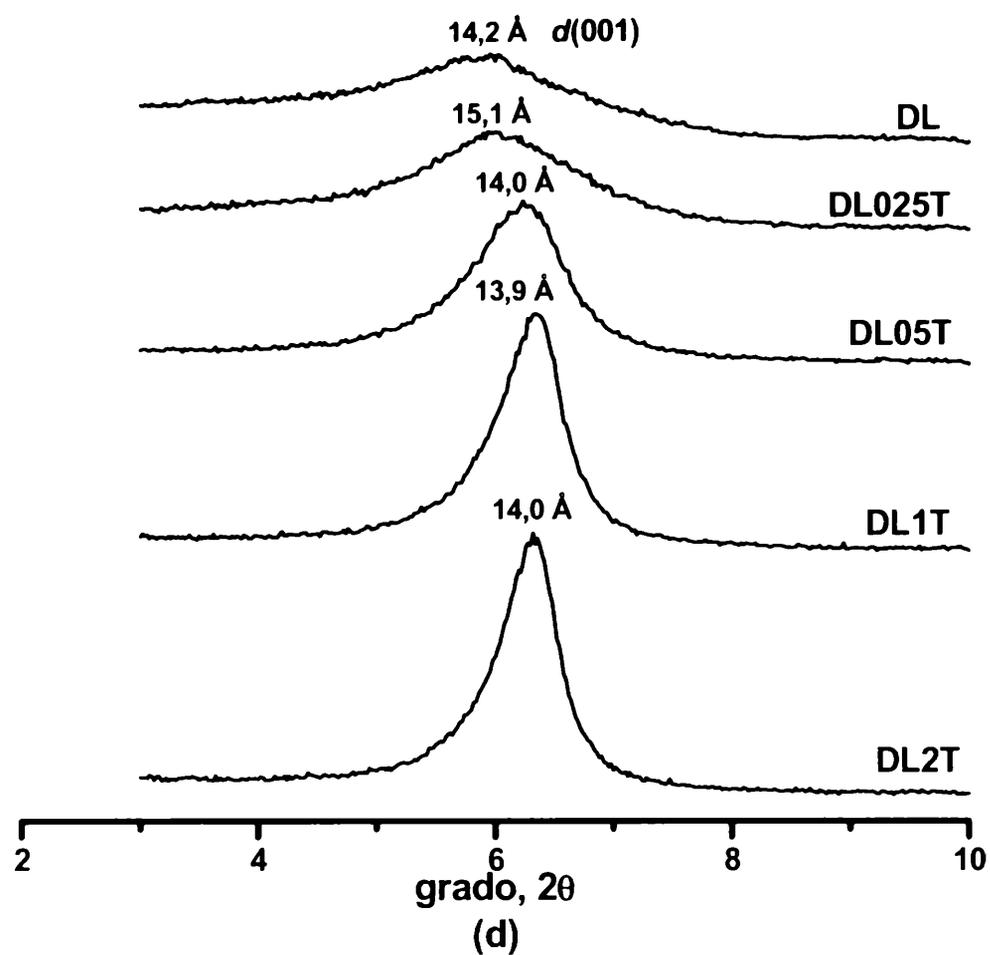


Figura 6.11. Difracción de rayos X de las diferentes series TMA-arcillas. a) Serie B1-TMA, b) Serie Ja-TMA, c) Serie B2-TMA y d) Serie DL-TMA.

6.3.3. Caracterización térmica de las TMA-arcillas. Análisis térmico diferencial (AT) y termogravimétrico (TG)

El análisis térmico de las arcillas naturales fue presentado en el ítem 6.1. En este ítem se analizaron las arcillas tratadas con el catión TMA^+ agregando una vez la capacidad de intercambio de cada arcilla (B11T, B21T, Ja1T, DL1T), debido a que estas muestras son descriptivas de la serie TMA-arcillas, y serán las utilizadas para estudios de retención de tolueno en solución acuosa. La Figura 6.12 a y b, presenta los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos de las mismas, respectivamente.

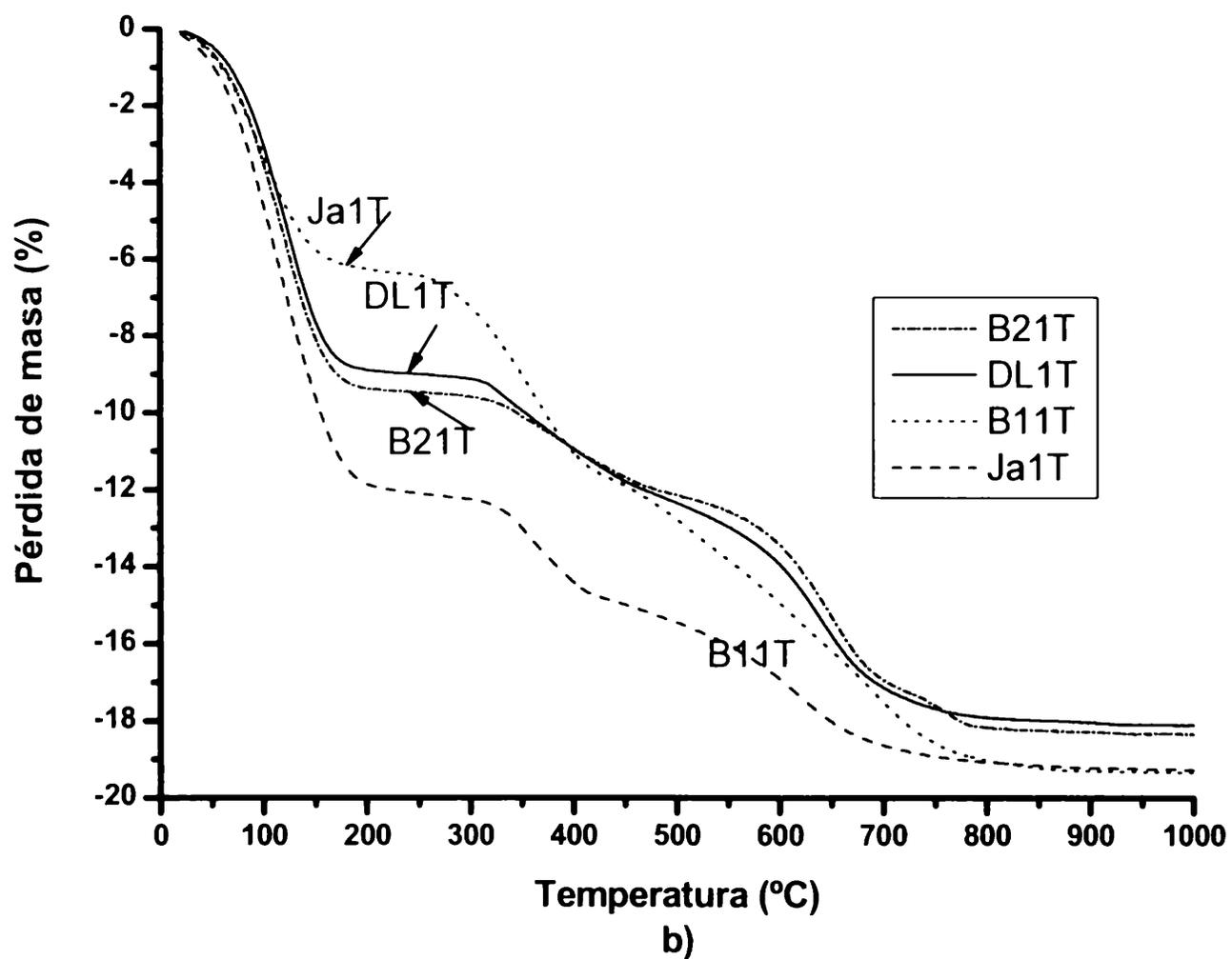
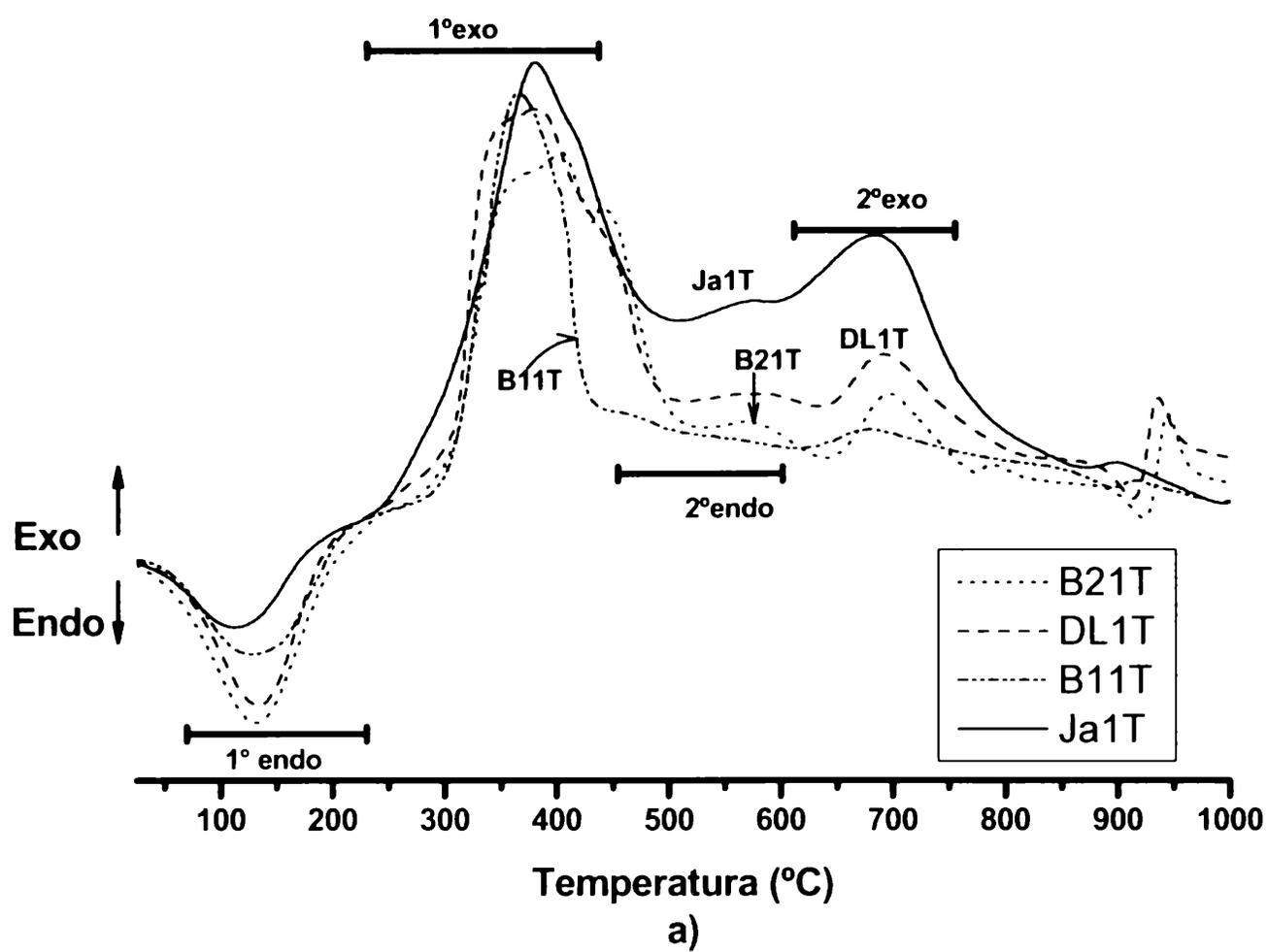


Figura 6.12. Análisis térmico simultáneo de TMA-arcillas. a) análisis térmico diferencial, b) análisis termogravimétrico.

Las TMA-arcillas presentan, al igual que las arcillas naturales, dos picos endotérmicos en el rango aproximado de 25°C-240°C y 440°C-650°C. El primer pico está referido a la pérdida de agua interlaminar y el segundo a la pérdida de los oxidrilos o deshidroxilación de la estructura de la arcilla. El rango de temperatura para estos picos en las TMA-arcillas (Figura 6.12 a, Tabla 6.10) es menor que para las arcillas naturales y levemente superior al rango de las HDTMA-arcillas (Figura 6.3, Tabla 6.3 y Figura 6.8, Tabla 6.6, respectivamente). La Tabla 6.10 indica que para ambos picos endotérmicos las muestras B11T y Ja1T poseen valores menores de temperatura que las muestras B21T y DL1T.

Las TMA-arcillas poseen dos picos exotérmicos (Figura 6.12 a) que se encuentran ausentes en las arcillas naturales (Figura 6.3 a). El primer pico exotérmico se ubica en el rango de 240°C-440°C atribuido a la descomposición y combustión inicial del organocatión para producir amoníaco, agua, hidrocarburos saturados e insaturados y pequeñas cantidades de dióxido de carbono (CO₂) y el segundo pico exotérmico se observó en el rango de 650°C-750°C. Este pico corresponde a la formación de CO₂ por descomposición final del catión orgánico, a la combustión del residuo carbonoso de la etapa anterior (Moronta *et al.*, 2003). La temperatura de ambos picos exotérmicos para las muestras B11T y Ja1T también son menores con respecto a las muestras B21T y DL1T (Tabla 6.10).

En la Figura 6.13 b se presentan las curvas termogravimétricas de las TMA-arcillas y estas curvas son algo diferentes con respecto a HDTMA-arcillas pero bastante diferentes a las arcillas naturales (Figuras 6.3 b; 6.8 b; 6.12 b). Las organoarcillas comparadas con las arcillas naturales, tienen una menor pérdida de masa hasta los 240°C, pero para comparadas con las HDTMA-arcillas la pérdida de masa es levemente superior para las TMA-arcillas (Figura 6.12 b). Puede observarse que la forma de los termogramas de estas arcillas orgánicas difieren de las correspondientes arcillas naturales (Figura 6.3 b) siendo perceptibles nuevos escalones que corresponden a los picos exotérmicos de las arcillas orgánicas (Figura 6.12 b).

En la Tabla 6.11 se detallan los valores de pérdida de masa correspondientes a los cambios descritos anteriormente, incluyendo las arcillas naturales (sin TMA⁺) para un análisis comparativo. La columna diferencia (TMA-arcilla)-(arcilla) se incluye para analizar las contribuciones a la pérdida de masa debida a la deshidratación / deshidroxilación / pérdida de orgánicos. Se encontró que la pérdida de masa debida a la deshidratación (rango 25°C-240°C) es menor para las arcillas orgánicas que para las arcillas montmorilloníticas, indicando que el catión orgánico desplazó parte del agua interlaminar de la arcilla natural, siendo mayor en valor absoluto para las arcillas B1 y Ja (7,4% y 10,9%, respectivamente) respecto de la B2 y DL (1,2% y 4,1%, respectivamente) observado en la columna (TMA-arcilla)-(arcilla).

La pérdida de masa asociada al rango de 240°C-440°C es casi nula en las arcillas naturales (0,4% - 0,8%) y el valor encontrado para las TMA-arcillas es debida netamente a la descomposición y transformación del catión orgánico (2,1%- 5,5%).

Al comparar las *columnas diferencia* de las Tablas 6.7 y 6.11 se observó que el desplazamiento de agua que produjo el catión HDTMA⁺ es mayor con respecto al que produjo el catión TMA⁺ y se advirtió que para las muestras B11T, Ja1T con respecto a B11H, Ja11H los valores son casi similares. Sin embargo, al comparar las muestras B21T, DL1T con B21H y DL1H el desplazamiento de agua que produce el catión HDTMA⁺ es de 2 a 5 veces mayor.

El rango de 440°C-1000°C refleja la deshidroxilación de la arcilla y la descomposición final del residuo orgánico (dióxido de carbono). Si se observa la columna arcilla natural y la columna diferencia (TMA-arcilla)-(arcilla), se puede distinguir que la pérdida de masa asociada a la descomposición del orgánico podría ser imperceptible con respecto a la pérdida de masa por deshidroxilación.

Al igual que las arcillas naturales (B1, B2, Ja, DL) la pérdida de masa total de las TMA-arcillas es mayor para B11T y Ja11T respecto de las B21T y DL1T (Tabla 6.11). Para las TMA-arcillas B1 y Ja la pérdida de masa total registro valores cercano a 19,5% y para las muestras B2T y DLT la pérdida de masa total denotó valores cercanos a 17,7%.

Tabla 6.10. Temperaturas de los picos endotérmicos y exotérmicos de las TMA-arcillas

Muestras	Temperatura (°C)			
	Primer endotérmico	Segundo endotérmico	Primer exotérmico	Segundo exotérmico
B11T	127	618	364	680
Ja1T	122	606	379	683
B21T	133	642	405	697
DL1T	134	639	384	692

Tabla 6.11. Pérdida de masa de TMA-arcillas comparado con las arcillas naturales, en diferentes rangos de temperatura.

T°C	Pérdida de masa (%)		
	Arcilla	TMA-arcilla	(TMA-arcilla)-(arcilla)
	B1	B11T	B11T-B1
25-240	19,5	12,1	-7,4
240-440	0,8	2,9	2,1
440-1000	4,3	4,4	0,2
Total	24,6	19,5	-
	Ja	Ja1T	Ja1T-Ja
25-240	17,3	6,4	-10,9
240-440	0,8	5,5	4,7
440-1000	5,1	7,6	2,5
Total	23,2	19,5	-
	B2	B21T	B21T-B2
25-240	10,4	9,2	-1,2
240-440	0,5	2,1	1,6
440-1000	4,6	6,5	1,9
Total	15,5	17,8	-
	DL	DL1T	DL1T-DL
25-240	13	8,9	-4,1
240-440	0,4	2,8	2,4
440-1000	4,2	6,0	1,8
Total	17,6	17,7	-

6.3.4. Espectroscopia en el Infrarrojo

En la Figura 6.13 y 6.14 se observan las bandas en el Infrarrojo (IR) de la serie de arcillas naturales e intercaladas con diferentes cantidades del organocación TMA⁺. Los IR de las arcillas naturales se incluyen para un análisis comparativo con las TMA-arcillas.

6.3.4.1. Influencia de TMA⁺ en las bandas de absorción de infrarrojo de la montmorillonita.

La Tabla 6.12 muestra los valores de las bandas de vibración de los grupos encontrados en IR. A modo de ejemplo se describen las muestras TMA-arcillas, correspondientes a agregados de una vez la capacidad de intercambio catiónico de cada arcilla (B11T, B21T, Ja1T, DL1T).

El reemplazo de los cationes de intercambio por TMA^+ originó en la muestra B1 y Ja un leve desplazamiento en la zona de 3630 cm^{-1} , hacia mayor valor de número de onda. Esto sugeriría que los cationes TMA^+ que reemplazan a los cationes inorgánicos interlaminares tendrían algún efecto sobre el grupo OH de la unión Al_2OH o Al-Mg-OH de la capa octaédrica. En tanto que, para las TMA-arcillas B2 y DL el reemplazo de los cationes de intercambio por tetrametilamonio no origina desplazamiento (Figura 6.13, Tabla 6.4 y 6.12). El desplazamiento de la banda Al_2OH o Al-Mg-OH ocurre en las montmorillonitas tipo Cheto, que son las que poseen mayor cantidad de Mg (Grim y Kulbicki, 1961).

Con respecto a la banda de vibración a $\sim 3430\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$ asociada al agua interlaminar (H-O-H stretching) se advierten desplazamientos hacia mayores número de onda con el agregado de TMA^+ y a medida que aumenta la cantidad agregada de este organocación (Tabla 6.4 y 6.12). El desplazamiento de esta banda hacia altos número de onda estaría indicando un decrecimiento en la fuerza de unión de la especie OH del agua interlaminar con la superficie de la montmorillonita., sugiriendo también un cambio de la superficie de hidrofílica a hidrofóbica.

La banda de vibración a 1640 cm^{-1} corresponde al modo de vibración bending del grupo H-O-H, es de esperar que con el agregado de tetrametilamonio disminuya su intensidad, porque de acuerdo al análisis termogravimétrico de las TMA-arcillas, la presencia del catión orgánico genera un desplazamiento de agua en las arcillas (Tabla 6.11), esto no es evidenciable ya que la banda de vibración característica de la arcilla orgánica alrededor de los 1618 cm^{-1} se solapa con la banda de vibración bending de la molécula de agua. Si embargo, en la serie DL-TMA se diferencian dos bandas, observándose que la relación de bandas $1618\text{cm}^{-1}/1640\text{cm}^{-1}$ aumenta con la cantidad de TMA^+ adicionado, indicando que la hidrofobicidad del material resultante se incrementa con el incremento del TMA^+ agregado.

La banda a 1618 cm^{-1} correspondería a la unión N-H modo de vibración bending. Sólo esta presente en la arcilla orgánica y no es una banda característica de la arcilla natural o del catión orgánico (Carrizosa *et al.*, 2004).

Una nueva banda no proveniente de la montmorillonita o del TMA^+ es la que aparece $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la especie Si-CH_3 , indicando que el silicio de la superficie siloxano de la montmorillonita puede estar interactuando con el grupo $-\text{CH}_3$ del catión tetrametilamonio (Silverstein y Websterin, 1997, Vidal y Volzone, 2009). La interacción con la superficie siloxano de la arcilla con la molécula TMA^+ también pudo ser observada por la acentuación de la banda a ~ 1119 (Si-O vibración stretching longitudinal) con el aumento de la cantidad agregada de TMA^+ y notable en las cuatro series de arcillas orgánicas. En las series B1-TMA y Ja-TMA se

observa una banda alrededor de 1090 cm^{-1} que corresponde a la interacción orgánico-superficie siloxano de la arcilla, esta banda estaría solapada en las series B2-TMA y DL-TMA.

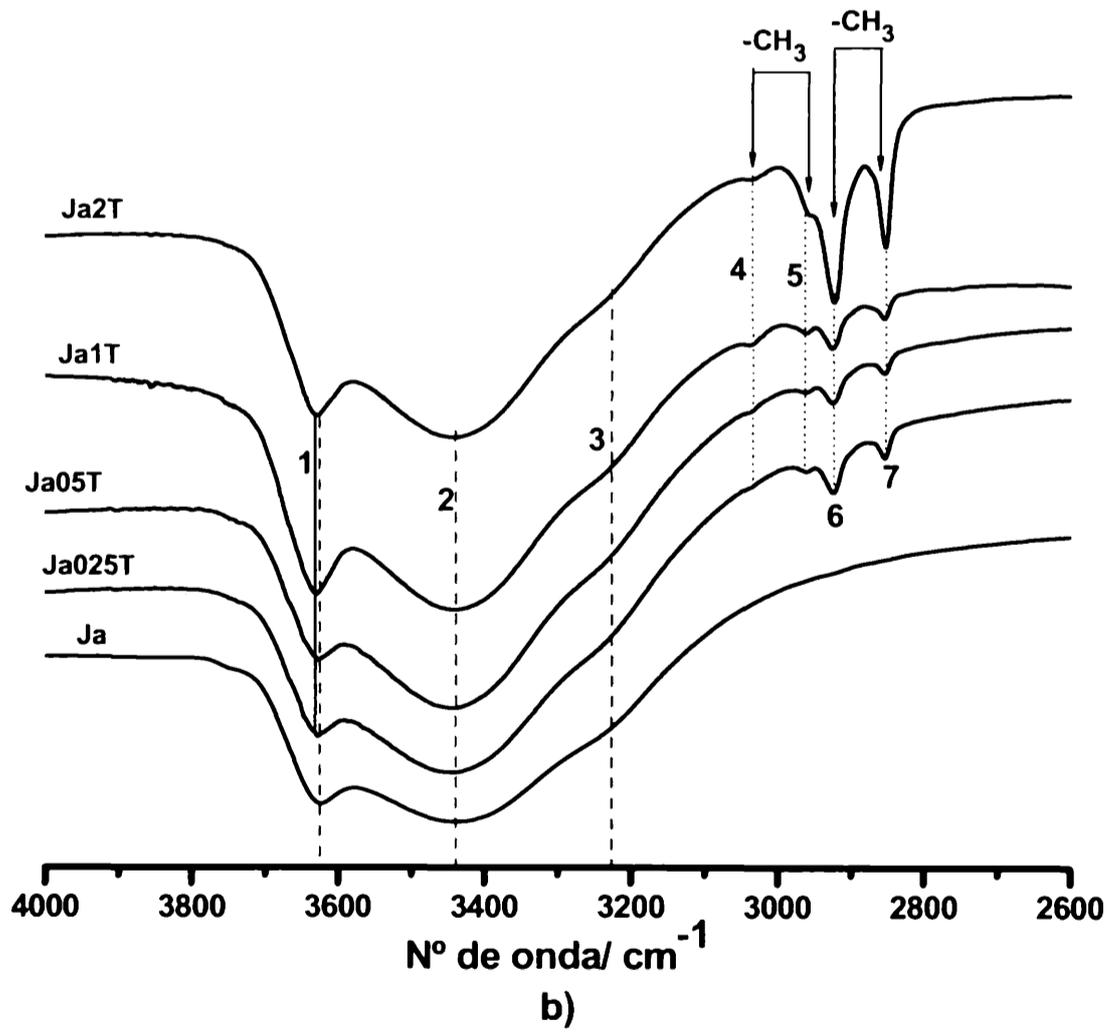
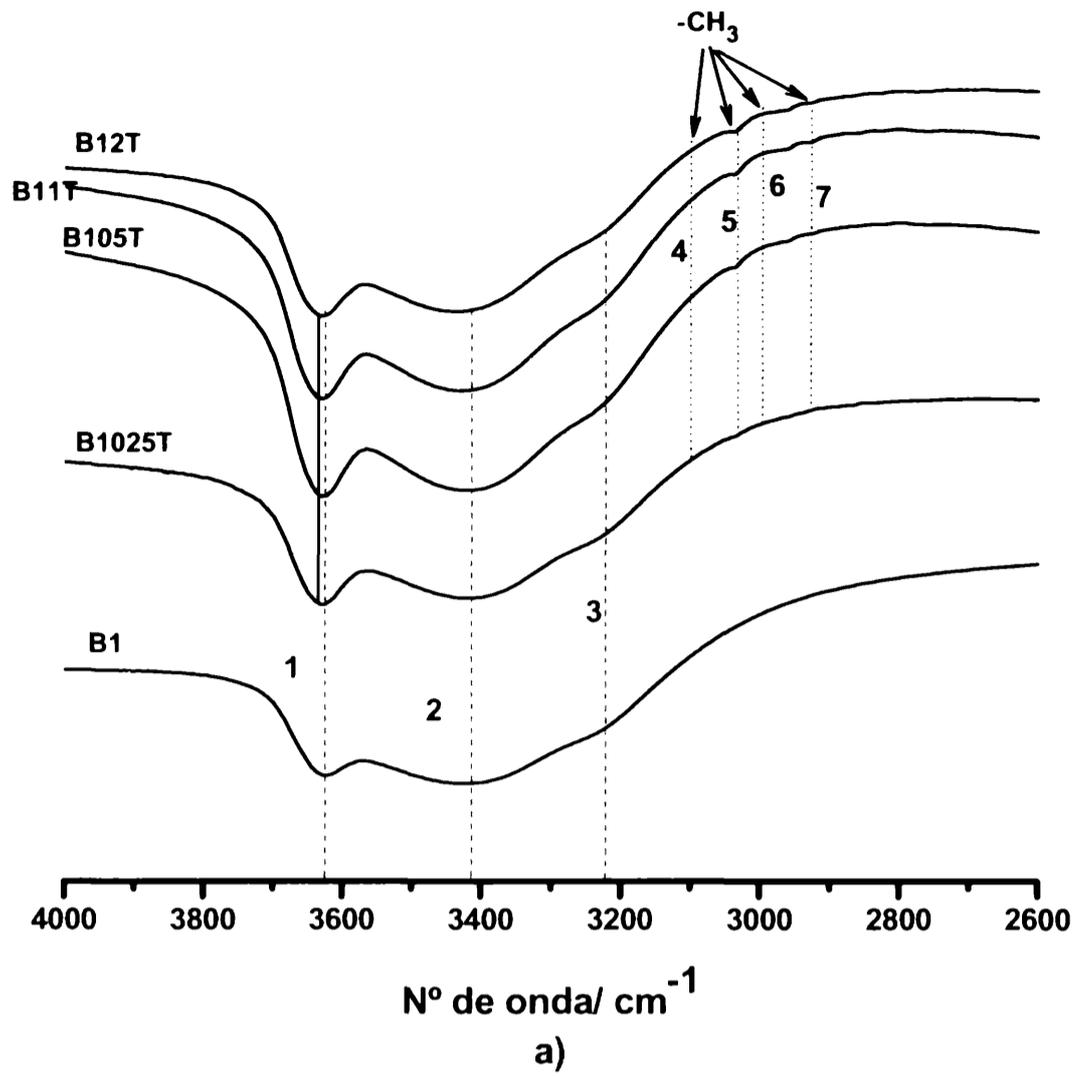
6.3.4.2. Presencia de bandas características de catión TMA⁺

En el espectro IR, Figuras 6.13 y 6.14, de las cuatro arcillas modificadas con tetrametilamonio (TMA⁺), se observaron bandas que corresponden al orgánico TMA⁺ en la montmorillonita: (1) C-H vibración stretching del grupo metil (-CH₃), asimétrico alrededor de 3015 cm^{-1} y simétrico alrededor de 2960 cm^{-1} (2) banda a $\sim 2925\text{ cm}^{-1}$ es C-H vibración stretching simétrico solapamiento Fermi de -CH₃ simétrico por C-H metileno simétrico a 2852 cm^{-1} (Gan *et al.*, 2006), atribuyendo esta banda a -CH₃ stretching simétrico, (3) la unión C-H vibración bending asimétrico del grupo metil (-CH₃) se ubica a $\sim 1489\text{ cm}^{-1}$, (4) la banda a los 1382 cm^{-1} de la serie TMA-DL fue asignada al modo de vibración scissoring simétrico del grupo metil (-CH₃), y (5) una nueva y pequeña banda a ~ 948 atribuido a la unión N-C vibración stretching asimétrico de la estructura del TMA⁺, que solapa C-H rocking del grupo metil (Čapková *et al.*, 2000).

El área de la banda a 1489 cm^{-1} , en general, mostró cierta proporcionalidad con la cantidad creciente de carbono retenido (Čapková *et al.*, 2000; Vidal y Volzone, 2009).

Tabla 6.12. Detalles de bandas de adsorción y grupos asociados a las TMA-esmeclitas

Bandas	B11T	Ja1T	B21T	DL1T
1) OH stretching del grupo Al_2OH o Al-Mg-OH	3629	3631	3636	3629
2) H-O-H stretching del agua	3428	3440	3445	3445
3) H-O-H bending del agua de hidratación de cationes (hombro)	3215	3218	3221	3230
4) C-H stretching del grupo metil ($-\text{CH}_3$) asimétrico	3031	3025	3025	3028
5) C-H stretching del grupo metil ($-\text{CH}_3$) simétrico	2960	2962	2961	2963
6) C-H stretching simétrico del grupo metil ($-\text{CH}_3$) solapamiento de Fermi	2923	2623	2926	2926
7) C-H stretching simétrico del grupo metil ($-\text{CH}_3$)	2856	2852	2856	2856
8) H-O-H bending del agua	1642	1640	1639	1639
9) N-H vibración bending (scissoring)	-	-	-	1618
10) C-H bending asimétrico del grupo metil ($-\text{CH}_3$)	1488	1487	1487	1488
11) C-H bending del grupo metil banda débil ($-\text{CH}_3$)	-	1467	-	-
12) Si- CH_3 (sílice de siloxano interactuando con $-\text{CH}_3$ del TMA ⁺)	1420	1419	1420	1420
13) C-H vibración scissoring simétrico del grupo metil ($-\text{CH}_3$)	-	1384	1385	1383
14) Si-O vibración stretching	1116	1116	1119	1120
15) Interacción orgánico-superficie siloxano	1094	1084	Solapado por 14	Solapado por 14
16) N-C vibración stretching asimétrico	946	946	947	948



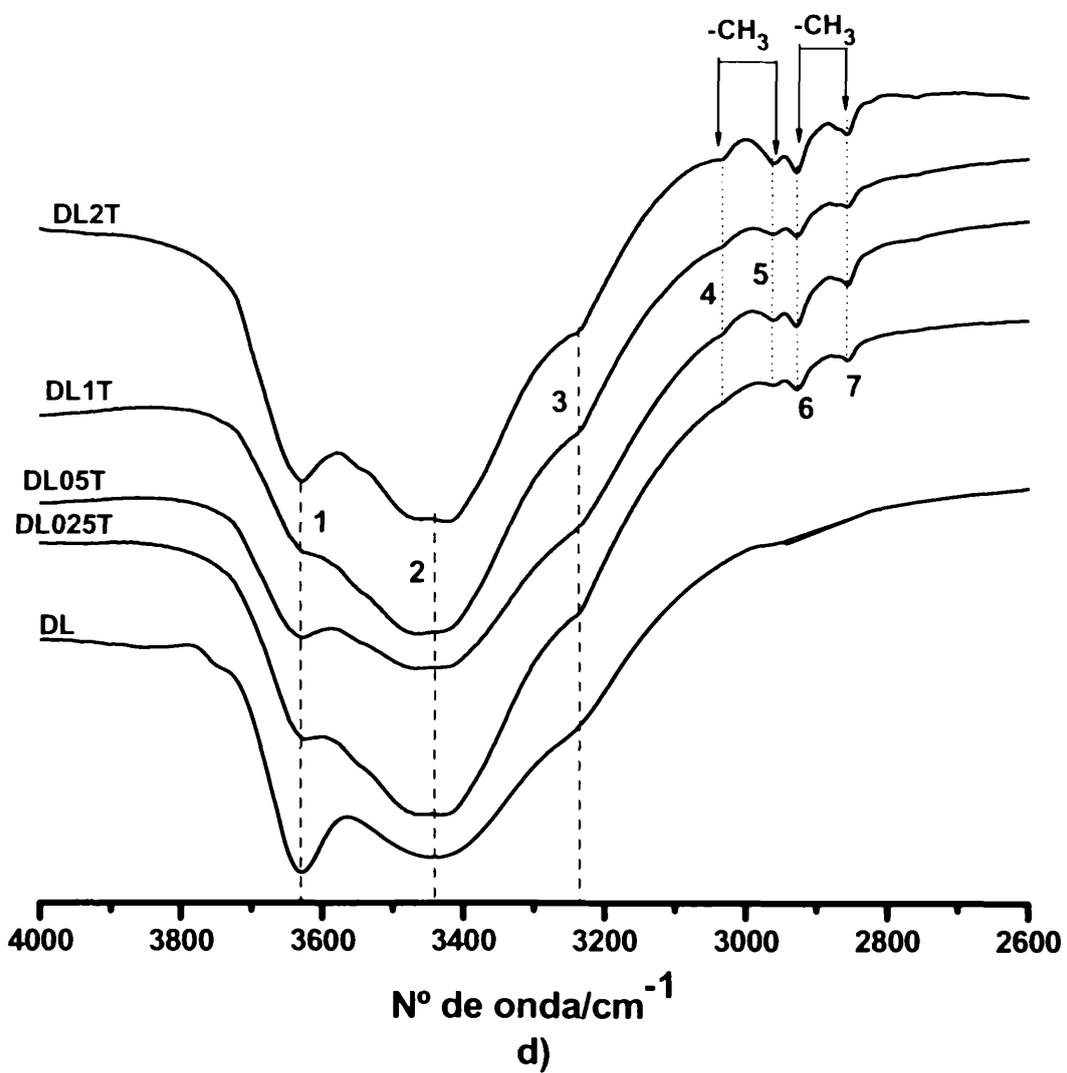
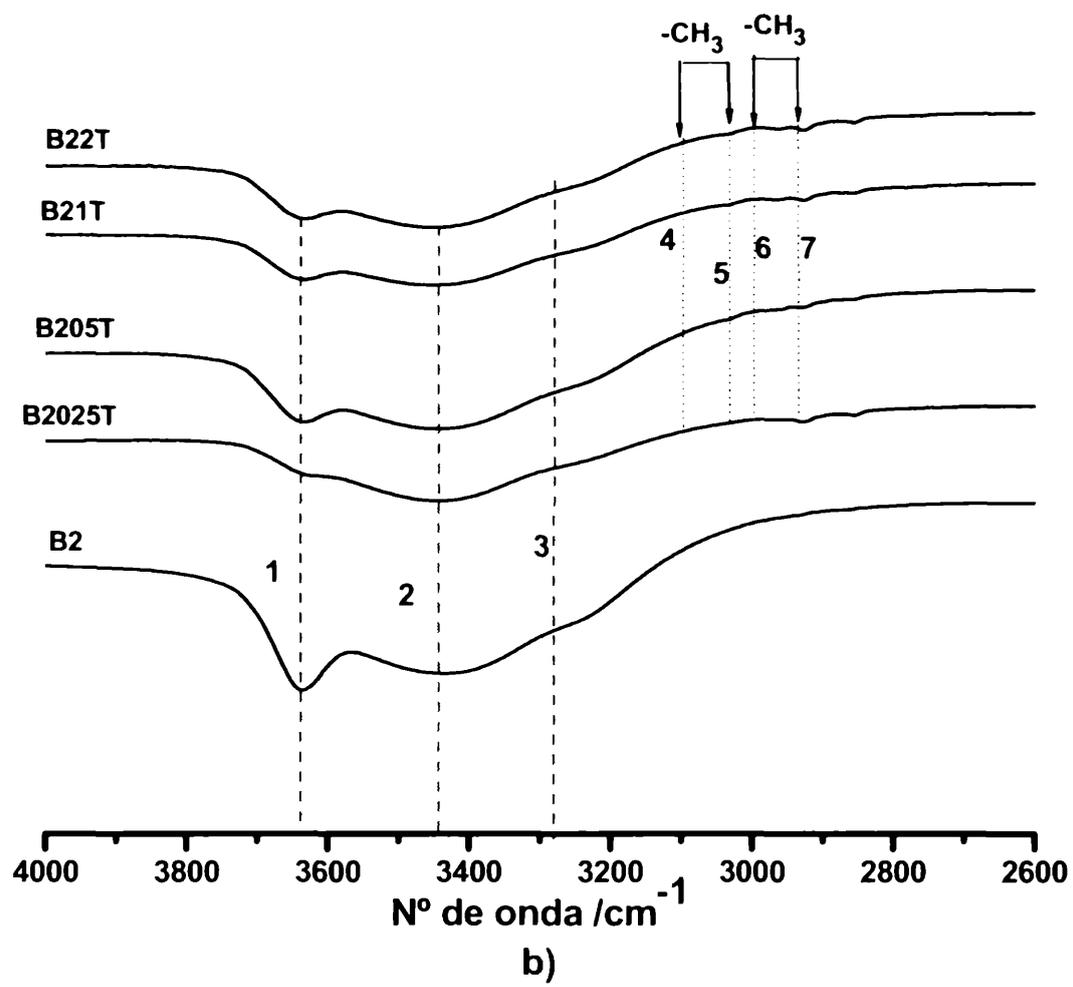
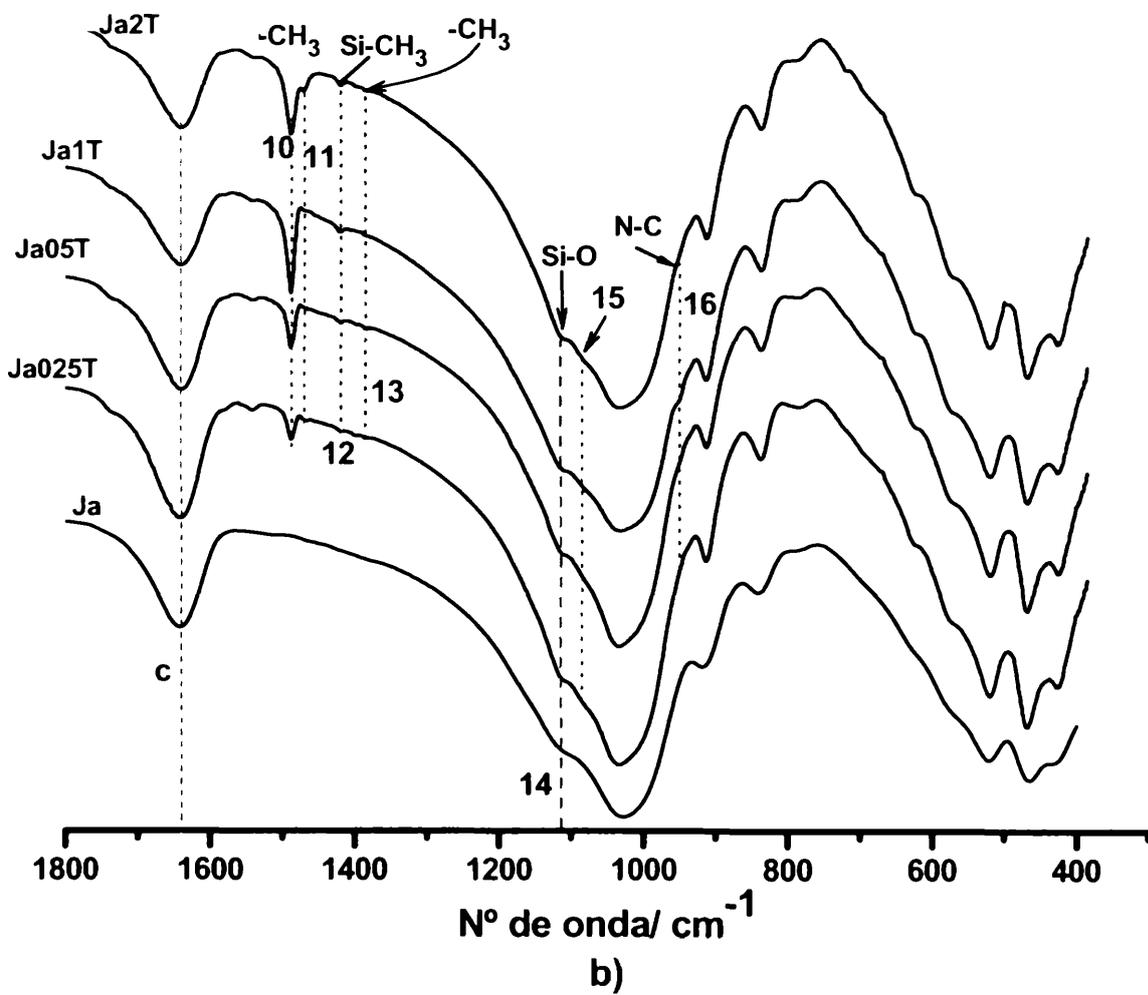
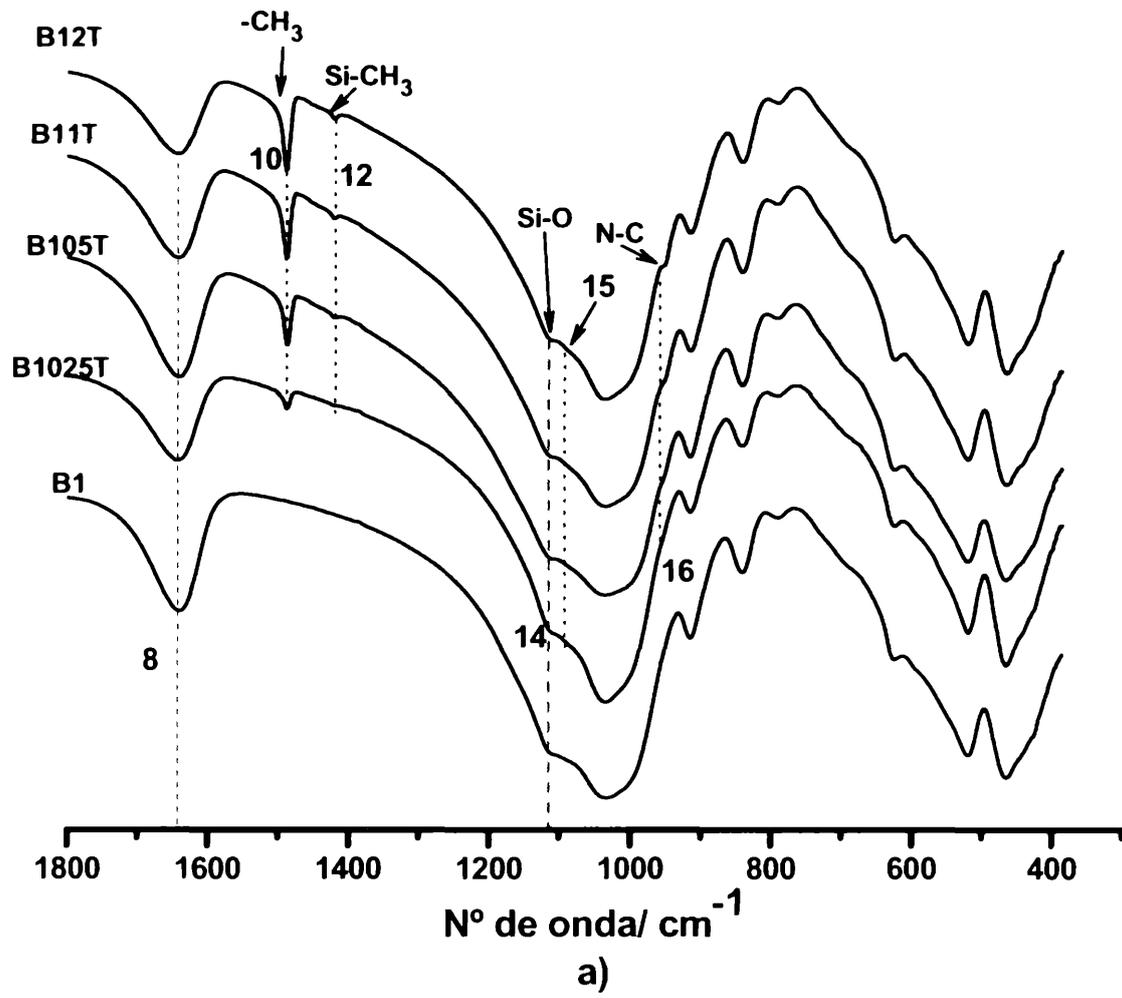


Figura 6.13. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango de IR de 4000 cm^{-1} a 2600 cm^{-1} . a) Serie B1-TMA, b) Serie Ja-TMA, c) Serie B2-TMA y d) Serie DL-TMA



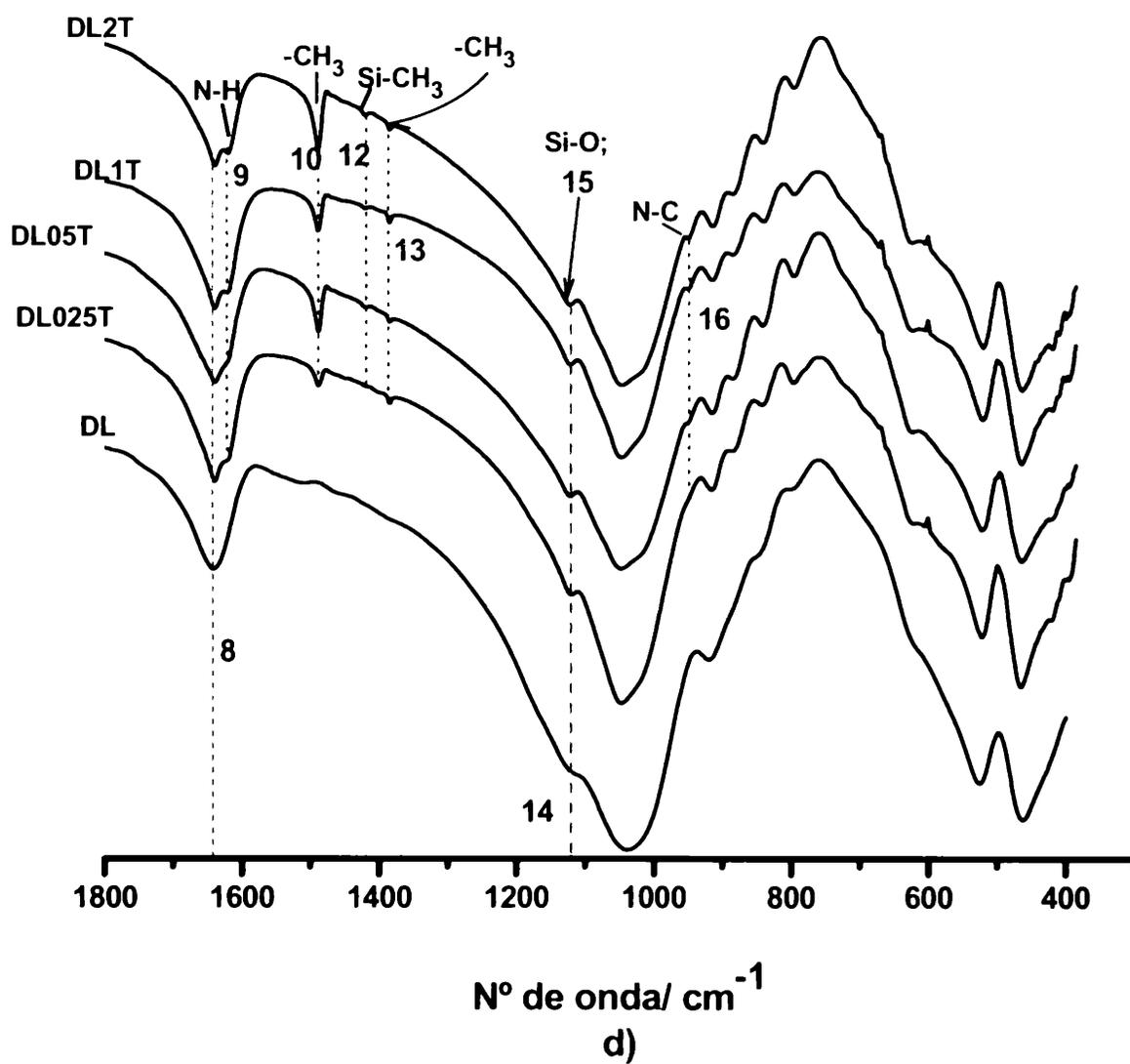
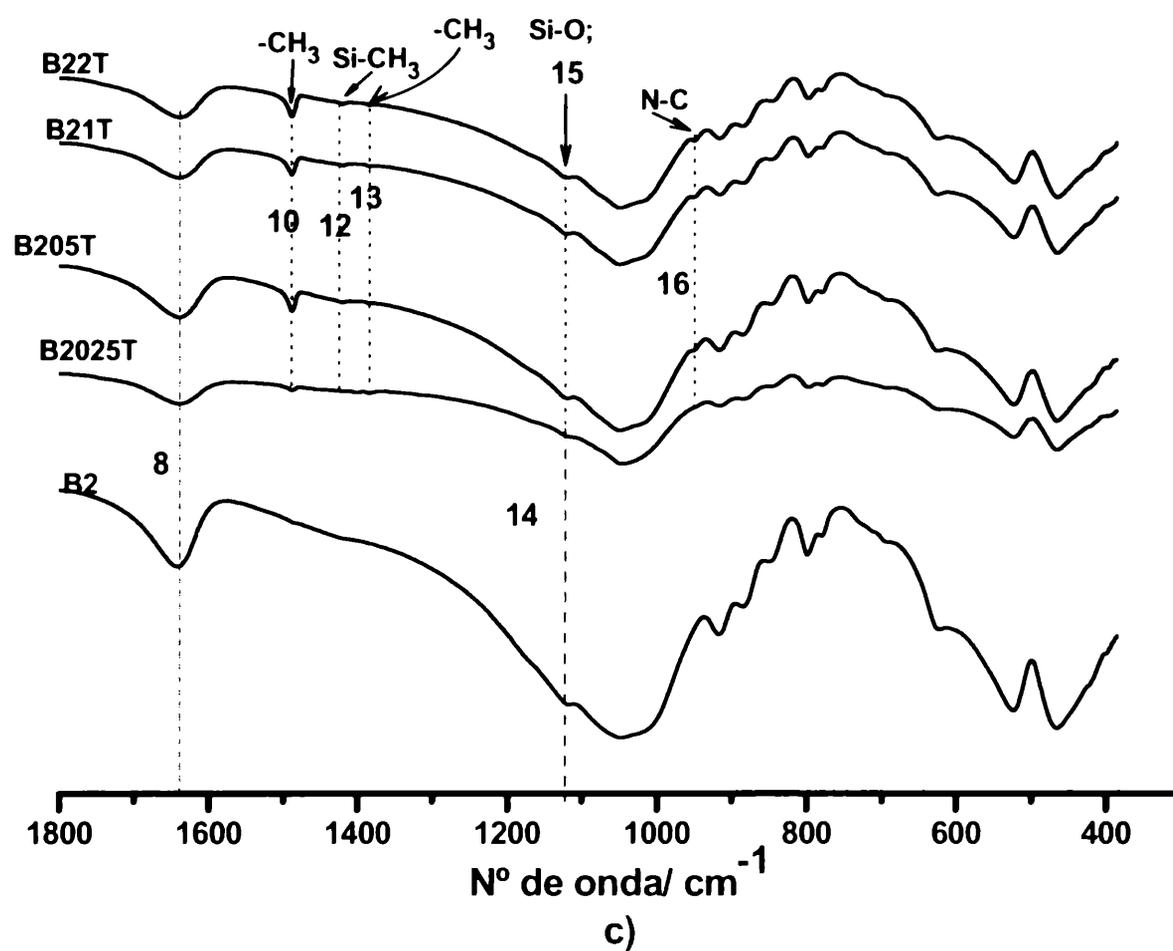


Figura 6.14. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango de IR de 1800 cm^{-1} a 380 cm^{-1} . a) Serie B1-TMA, b) Serie Ja-TMA, c) Serie B2-TMA y d) Serie DL-TMA.

6.3.5. Comentarios del ítem

La relación entre la cantidad agregada y la cantidad retenida de carbono provocada por la adición del TMA⁺ fue no lineal en las TMA-arcillas.

El catión TMA⁺ se dispone en una sola capa y de manera paralela a la superficie de la montmorillonita. Esta configuración se mantiene aún a altos agregados del catión orgánico en todas las muestras.

La presencia del catión TMA⁺ entre las láminas de la montmorillonita originó un desplazamiento parcial del agua entre las láminas, comprobado por el análisis termogravimétrico. De acuerdo a la pérdida de masa total se diferenciaron dos grupos (B11T-Ja11T y B21T-DL1T).

La evidencia de la interacción catión orgánico-arcilla quedó representada por la unión Si-CH₃ y el hombro alrededor de 1090 cm⁻¹.

De acuerdo a la caracterización estructural se agrupó a las muestras en base a semejanzas (temperatura de picos térmicos, porcentaje de pérdida de masa asociado al agua interlaminar presente, porcentaje de pérdida de masa total, cantidad retenida de carbono orgánico), encontrándose por un lado las series Ja-TMA, B1-TMA y por el otro las series B2-TMA, DL-TMA.

6.3.6. Comparación entre HDTMA-arcillas y TMA-arcillas

-La cantidad de carbono orgánico total retenido (COT) fue mucho mayor para las HDTMA-arcillas que para las TMA-arcillas, debido a que la molécula de HDTMA⁺ posee una cola carbonada de 16 átomos de carbono y una cabeza carbonada de 3 átomos de carbono como grupos metil (-CH₃) rodeando a un núcleo de átomo de nitrógeno N⁺, a diferencia del TMA⁺ que posee sólo 4 grupos metil (-CH₃) alrededor de un núcleo de átomo de nitrógeno N⁺.

- A iguales cantidades agregadas de HDTMA⁺ y TMA⁺, expresadas en n veces la capacidad de intercambio catiónico, los valores de espaciados interlaminares en presencia del catión HDTMA⁺ de larga cadena carbonada fueron superiores a los valores que generó la presencia del pequeño catión TMA⁺ entre las láminas de la montmorillonita. El catión HDTMA⁺ mostró diferentes tipos de arreglos de la larga cadena carbonada entre las láminas de la montmorillonita, en comparación con la única disposición manifestada por el catión TMA⁺ en forma de monocapa paralela a la lámina de la montmorillonita.

- Los diferentes estados de ordenamiento de la cola carbonada entre las láminas de la montmorillonita en base a las uniones C-H metileno sólo se pudo establecer para las HDTMA-arcillas, debido a que el catión TMA⁺ carece de esta unión. Esta unión aporta mayor información de la configuración del catión HDTMA⁺ en la montmorillonita.

- La intercalación de ambos orgánicos en la arcilla montmorillonita generó el desplazamiento del agua presente entre sus láminas. La cantidad de agua desplazada por la presencia del catión HDTMA⁺ en las arcillas fue superior de dos a cinco veces con respecto a la desplazada por el catión TMA⁺.

- La pérdida de masa total en una arcilla orgánica intercalada con HDTMA⁺, luego del tratamiento térmico, fue marcadamente mayor respecto a la pérdida de masa total expuesta por las TMA-arcillas.

- La interacción del catión orgánico-arcilla, para ambos sistemas HDTMA-arcillas y TMA-arcillas, se confirmó por la presencia de la unión carbono-superficie siloxano, asociada a los grupos Si-CH₃ y la banda 1090 cm⁻¹; y la banda asociada a la unión N-H, muy cercana y casi solapada por la banda del agua modo de vibración bending.

6.4. Retención de Tolueno por Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA)-arcillas y Tetrametilamonio (TMA)-arcillas

6.4.1. Retención de tolueno por las arcillas seleccionadas

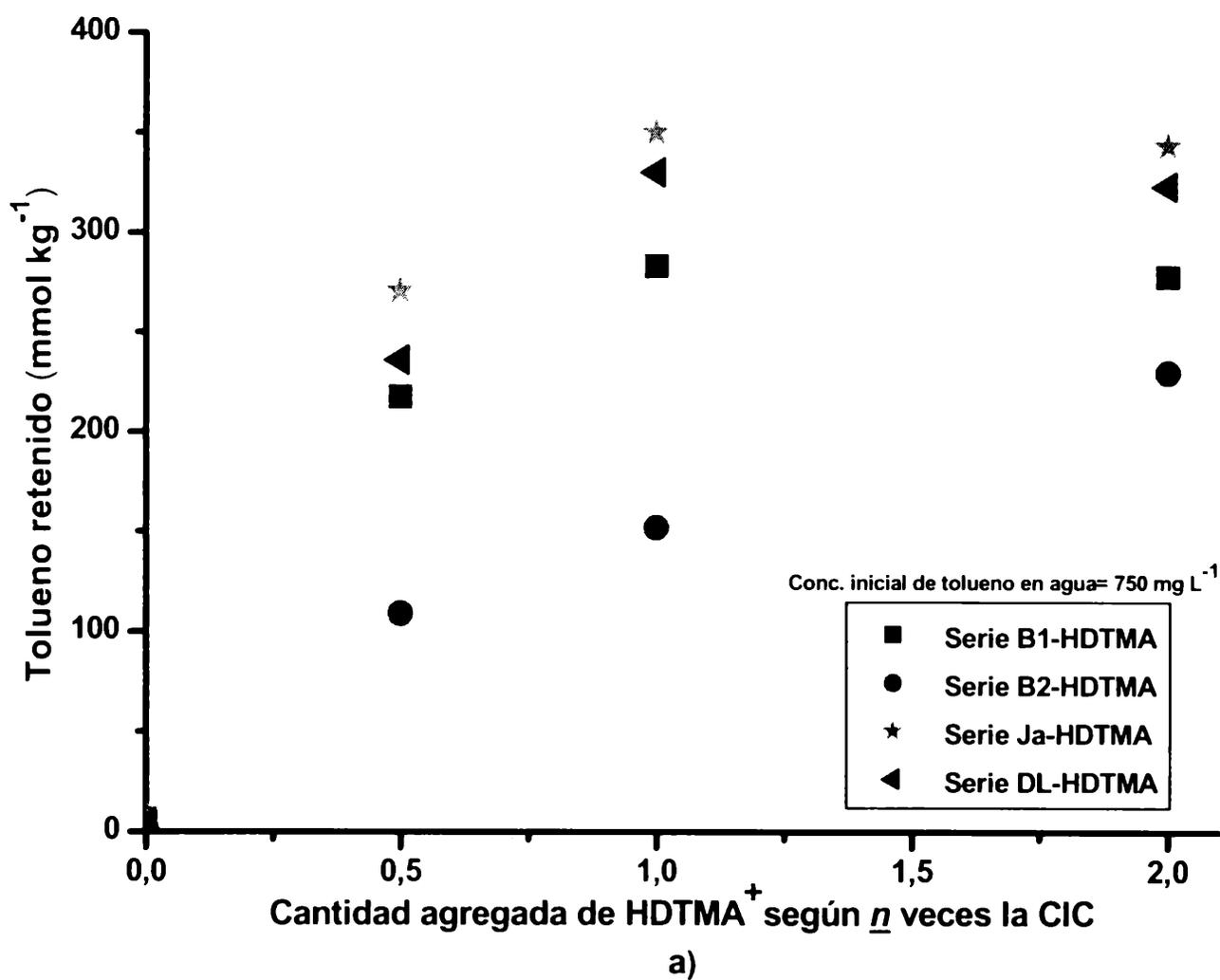
Las arcillas naturales B1, B2, Ja y DL utilizadas en este trabajo retuvieron entre 2 a 7 milimoles de tolueno por gramo de muestra, utilizando una solución de tolueno en agua de concentración de 750 miligramos de tolueno por litro de solución.

Estos valores de retenciones son bajos y dependen de diferentes factores relacionados con las propiedades fisicoquímicas de las arcillas, tales como tipo de cationes metálicos de intercambio que determinan el grado de expansión de las láminas, características internas y externas de las láminas de la esmectita (sitios activos), características fisico-químicas del compuesto orgánico de interés para ser adsorbido (por ej. solubilidad en agua, estructura, etc) (Li y Gupta, 1994; Cosultchi *et al.*, 2004). Como fuera mencionado anteriormente, la transformación a arcilla orgánica favorecería el aumento en la retención de tolueno, objetivo de esta tesis.

El análisis por difracción de rayos X en presencia de tolueno mostró valores de espaciados interlaminares cercanos a 13,8 Å, asociados al espesor de la molécula de tolueno (Figura 1 del Anexo). En los espectros en el infrarrojo de las arcillas naturales en presencia de tolueno las uniones características de la molécula de tolueno fueron claramente apreciables en las arcillas sin catión orgánico agregado. También se distinguió que la interacción del tolueno es con la superficie siloxano de la arcilla, indicada por la aparición de las uniones asociadas al grupo Si-CH₃ y la banda a 1090 cm⁻¹. Por razones de simplicidad los espectros de las arcillas naturales en presencia de tolueno se muestran en el ítem siguiente (ítems 6.4.3.1 y 6.4. 3.2. Figuras 6.14, 6.15 y 6.16).

6.4.2. Efecto de la cantidad agregada de catión orgánico en la retención de tolueno en agua

La Figura 13 indica la cantidad retenida de tolueno en agua (concentración inicial aprox. de 750 mg L^{-1}) por cada grupo de arcillas orgánicas (HDTMA-arcillas y TMA-arcillas) y con diferentes agregados del catión HDTMA⁺ y TMA⁺. En general, se observó que la retención de tolueno se incrementó con el aumento del catión orgánico agregado a cada arcilla y cuando la cantidad del organocación agregado supera la cantidad de una vez la CIC, la cantidad de tolueno retenido fue leve. A partir de este estudio, se seleccionó para realizar los ensayos de retención de tolueno en agua a las arcillas orgánicas con agregados del catión orgánico equivalentes a la capacidad de intercambio.



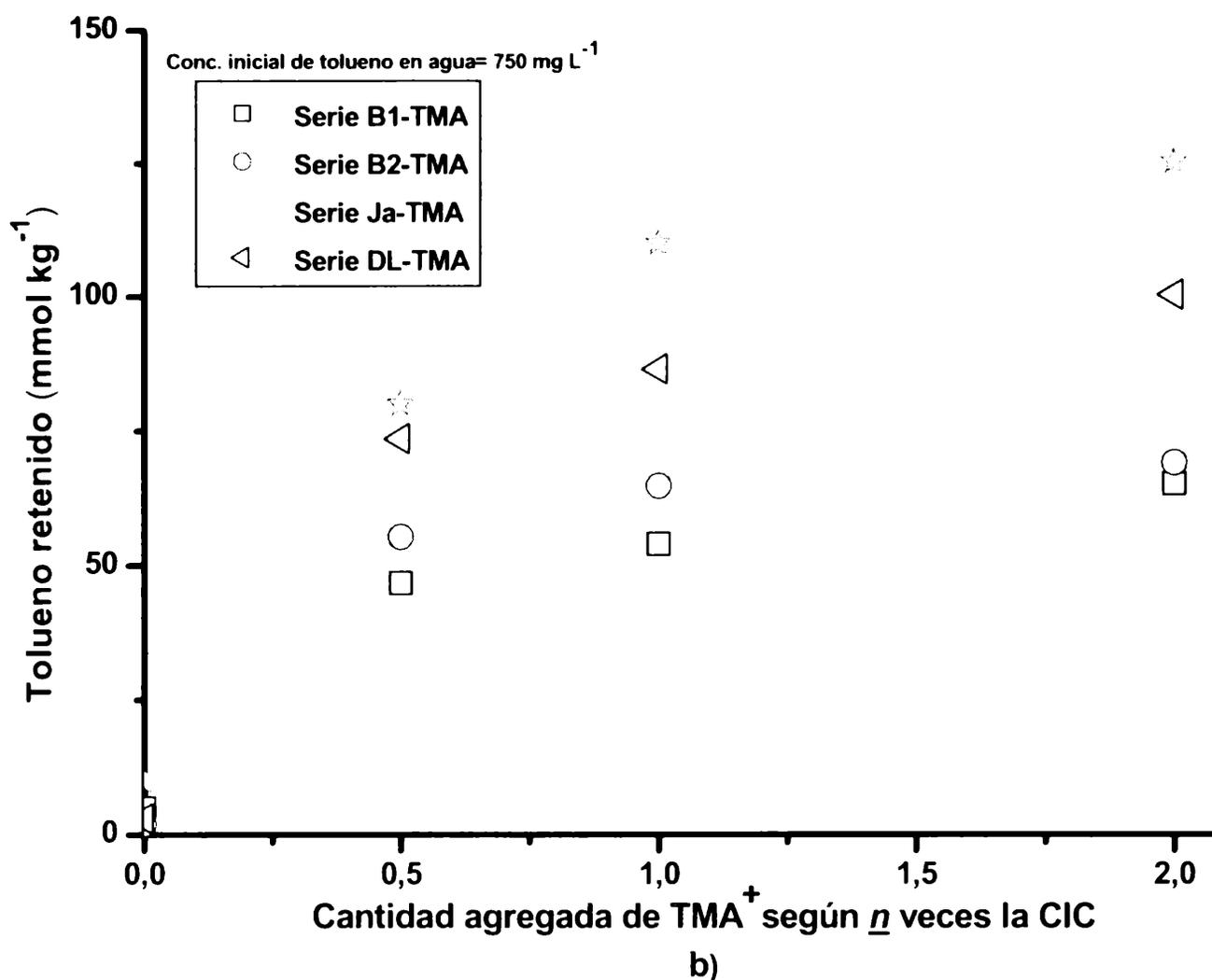


Figura 6 13. Cantidad retenida de tolueno en agua vs cantidad agregada de catión orgánico en n veces la CIC de cada arcilla, a) para HDTMA-arcillas, b) para TMA-arcillas

6.4.3. Caracterización de los sólidos HDTMA-arcillas luego de la retención de tolueno

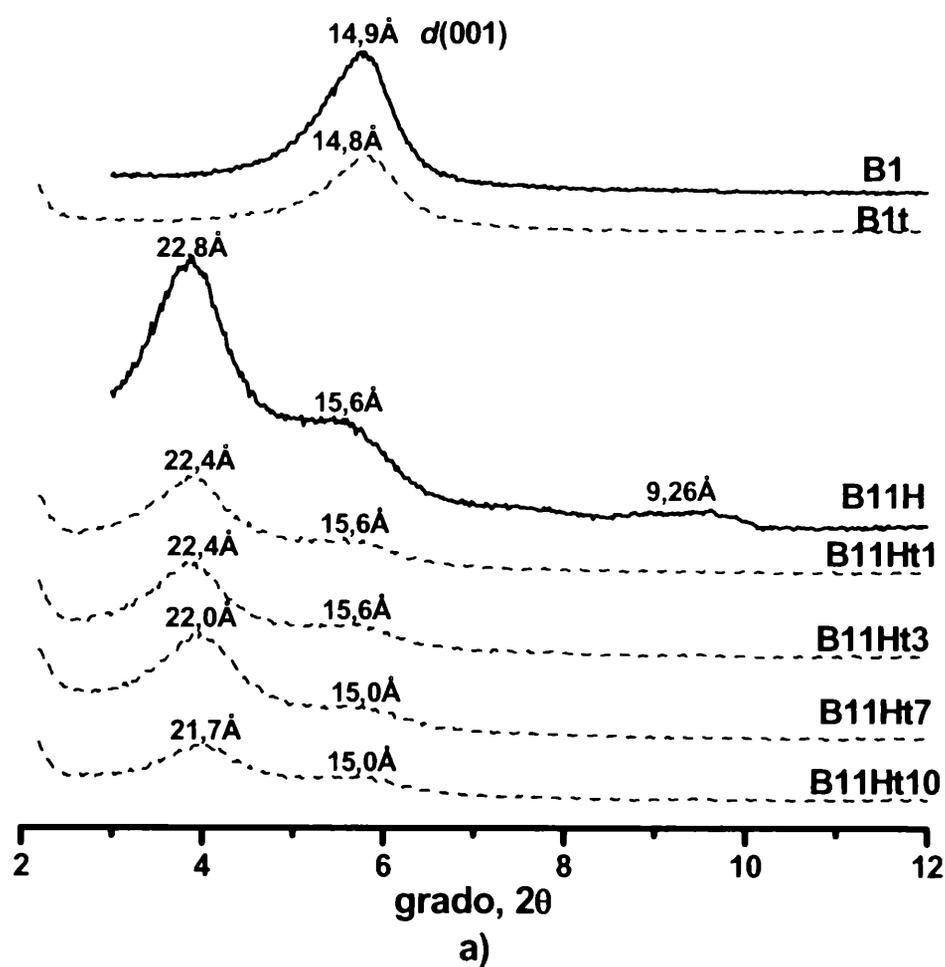
6.4.3.1. Difracción de rayos X para HDTMA-arcillas con tolueno

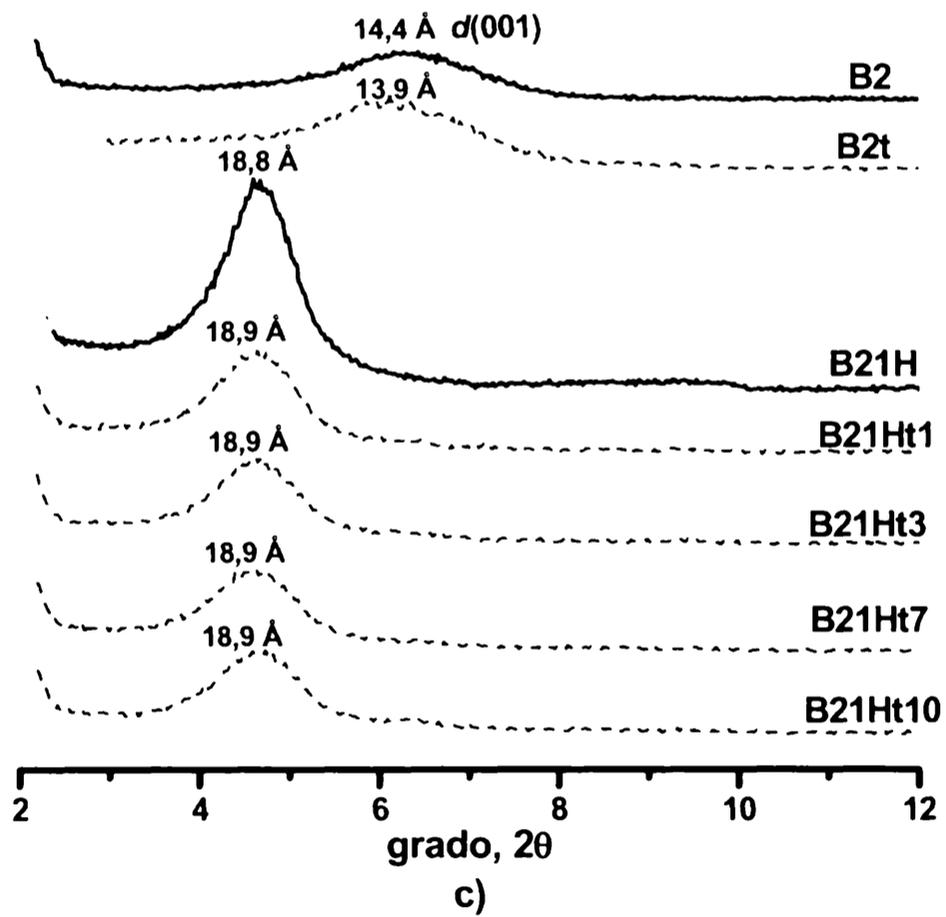
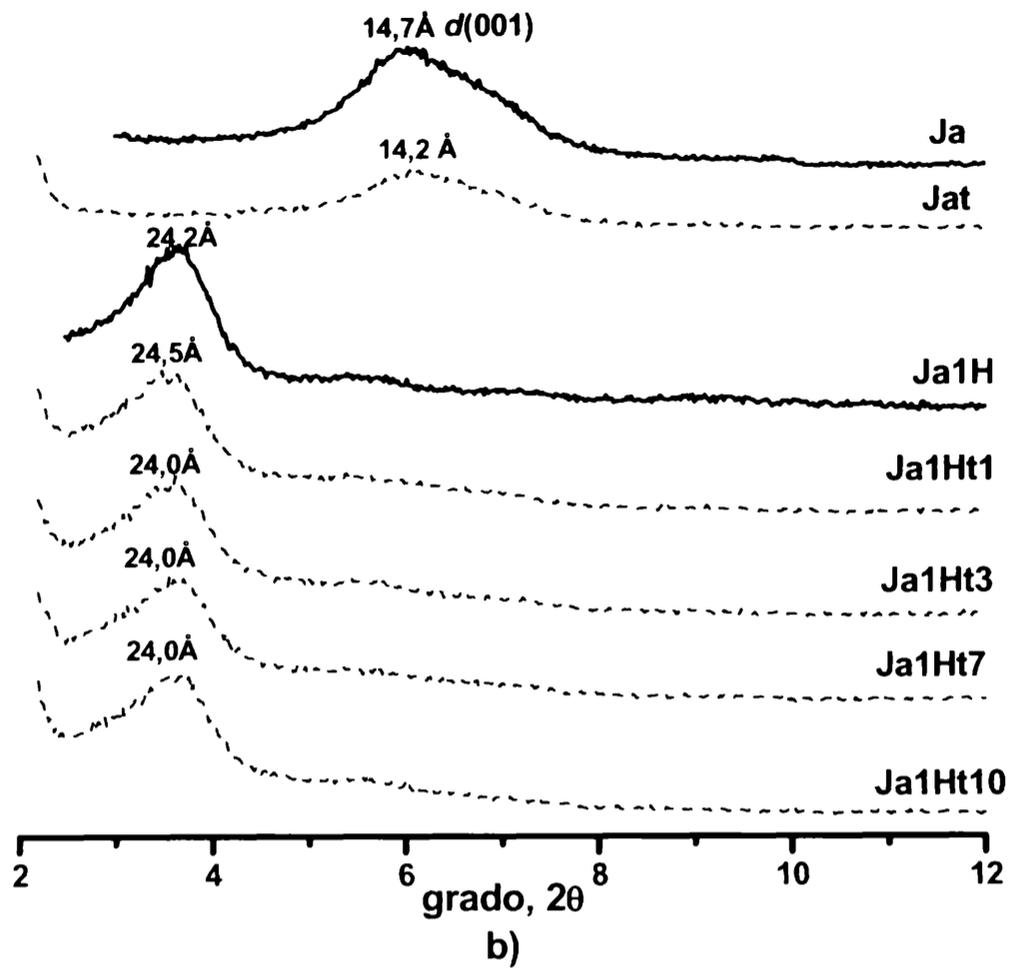
La presencia de tolueno generó cambios en el espaciado interlaminar, $d(001)$, de la fase montmorillonítica de las arcillas naturales (B1, B2, Ja, DL) y de las arcillas orgánicas (B11H, B21H, Ja1H, DL1H), (Figura 6.14 a-d).

De acuerdo a los difractogramas mostrados en la Figura 6.14, el espaciado interlaminar inicial, $d(001)$, de la fase montmorillonítica en la muestra B1 y Ja fue cercano a 14,9 Å. En cambio, para las muestras B2 y DL el espaciado interlaminar fue aproximado a 14,3 Å. Luego del agregado de tolueno el valor del espaciado interlaminar de la montmorillonita en las cuatro muestras se redujo levemente, pasando de 14,9 Å a 14,8 Å y de 14,7 Å a 14,2 Å, para la B1 y Ja respectivamente. En las B2 y DL el espaciado interlaminar cambio de 14,3 Å a 13,9 Å y 14,2 Å a 13,5 Å, respectivamente. De esta manera, los valores de espaciados interlaminares cercanos a 14,5 Å en presencia de tolueno corresponderían a las montmorillonitas con mayor cantidad de agua inicial entre las láminas (B1: 19,5% y Ja: 17,3%) estimada por análisis termogravimétrico (Capítulo 6.1, ítem 6.1.3). En tanto que, las montmorillonitas con menor

cantidad de agua inicial (B2: 10,4% y DL: 13,0%), registraron espaciados interlaminares en el orden de 13,7 Å. Los valores de espaciado interlaminar de las muestras naturales en presencia de tolueno indicarían que la molécula orgánica se dispondría de forma paralela a la lámina de la montmorillonita (espesor de tolueno: 4,3 Å + espesor lámina T-O-T: 9,2 Å) (Figura 1 del Anexo) y la variación en el valor de $d(001)$ entre las muestras podría estar asociado a la cantidad de agua remanente en cada arcilla montmorillonítica.

Como se mencionó en el Capítulo 6.2, la intercalación del catión HDTMA⁺ en las arcillas generó importantes valores de espaciados interlaminares. La presencia de tolueno en diferentes cantidades no modificó la disposición inicial del catión HDTMA⁺ en el espaciado interlaminar, conservándose el arreglo inicial tipo parafina en B11H y Ja1H (22,8 Å y 24,2 Å, respectivamente) y tipo bilaminar en B21H y DL1H (18,8 Å y 18,4 Å, respectivamente) (Figura 6.14).





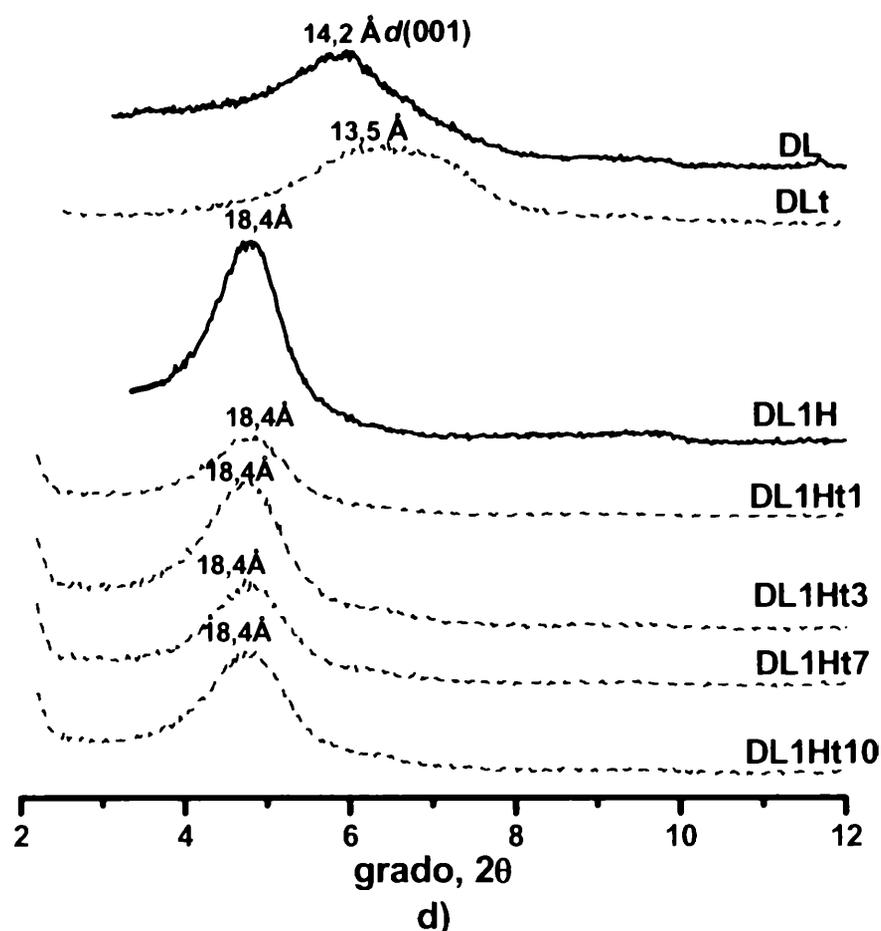


Figura 6.14. Difracción de rayos X. Espaciados $d(001)$ de la arcilla natural y tratada con de HDTMA⁺, antes y después de la retención de tolueno (línea punteada): con una cantidad de tolueno (t) agregado equivalente a 100 (t1), 300 (t3), 700 (t7) y 1000 (t10) mg L⁻¹.

6.4.3.2. Espectroscopia en el Infrarrojo para HDTMA-arcillas con Tolueno

El espectro en el infrarrojo (IR) de las arcillas naturales, HDTMA-arcillas (con agregados de HDTMA⁺ equivalentes a la capacidad de intercambio catiónico) y luego del agregado 1000 mg L⁻¹ de tolueno se presentan en dos rangos (4000-2600 cm⁻¹ y 1800-380 cm⁻¹) en las Figuras 6.15 y 6.16. En la Tabla 6.12 se mencionan las bandas características del tolueno visualizadas en las arcillas naturales y las arcillas orgánicas (Silverstein y Websterin, 1997; Coates, 2000; Chang *et al.*, 2003; Shih y Wu, 2004; Amarasinghe *et al.*, 2009; Serra *et al.*, 2010). El orden en la Tabla 6.12 se corresponde con los números en la Figuras 6.15 y 6.16.

Tabla 6.12. Detalles de bandas y grupos asociados al tolueno y a las modificaciones que produce en las arcillas naturales y HDTMA-arcillas.

Bandas	Valores aproximados
1) =C-H stretching del tolueno	3025 cm ⁻¹
2) En arcillas con HDTMA ⁺ bandas stretching simétrico de la cabeza trimetilamonio (CH ₃ -N).	3022 cm ⁻¹
3) C-H metil del tolueno	2960 cm ⁻¹
4) C-H stretching asimétrico del grupo metil (-CH ₃) del tolueno	2925, 2919 cm ⁻¹
5) C-H stretching simétrico del grupo metil (-CH ₃) del tolueno.	2854 cm ⁻¹
6) Unión C=C del anillo aromático vibración stretching	1614 cm ⁻¹ , 1505 cm ⁻¹ , 1466 cm ⁻¹ .
7) C-H bending simétrico del grupo metil (-CH ₃) del tolueno	1383 cm ⁻¹
8) C-H bending en el plano (in-plane) del anillo aromático del tolueno	1181 cm ⁻¹ , 1128 cm ⁻¹ y 1115 cm ⁻¹
9) Interacción tolueno con la superficie siloxano	1090cm ⁻¹
10) C-H bending fuera del plano (oop) del anillo aromático del tolueno	564 cm ⁻¹

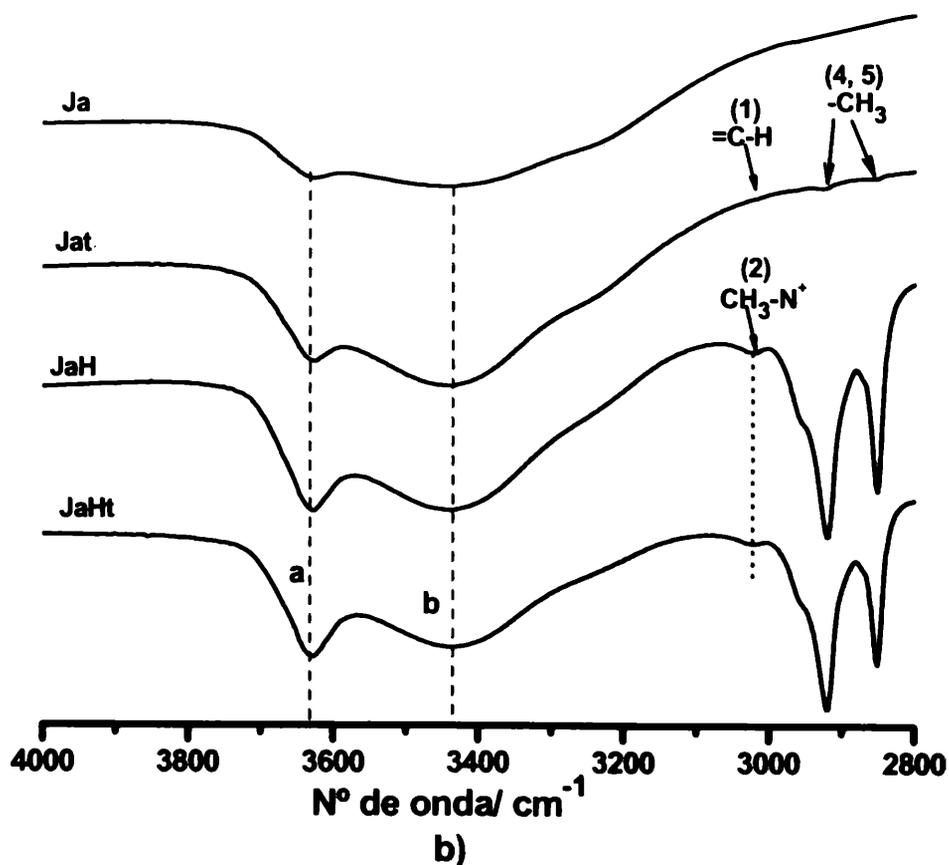
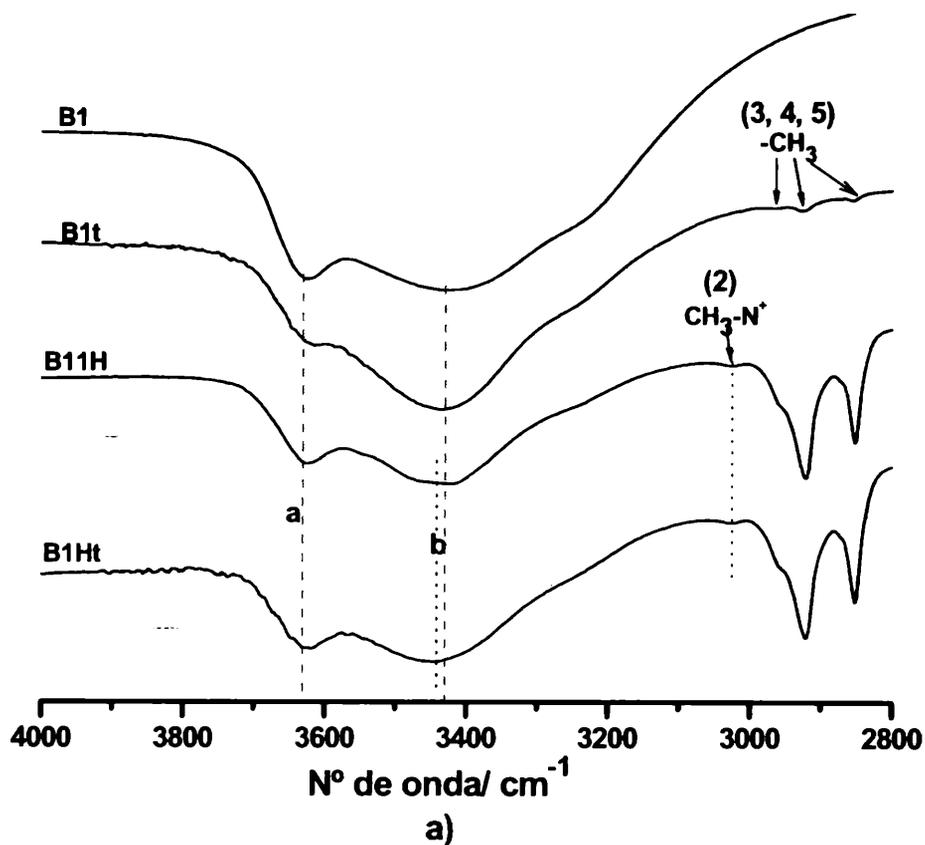
Las bandas características de la montmorillonita en estudio se ubican en el rango 3620-3640 cm⁻¹ y a 3430 cm⁻¹ (Capítulo 6.1). En el caso de las HDTMA-arcillas las bandas características del catión orgánico HDTMA⁺ para este rango se ubican a 3020 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹, 2875 cm⁻¹, 2921 cm⁻¹ y a 2850 cm⁻¹ (Capítulo 6.2).

La presencia del tolueno modificó la relación de intensidad de las bandas en la posición a 3620-3640 cm⁻¹ y/o 3430 cm⁻¹ (a y b en las Figura 6.15) de las muestras naturales con tolueno (B1t Jat, B2t y DLt) respecto de las muestras sin tolueno (B1, Ja, B2 y DL). También se observó una disminución en la mencionada relación que podría deberse a un aumento de intensidad de la banda asociada al agua adsorbida (3430 cm⁻¹). Esto podría estar relacionado a que la molécula de tolueno es adsorbida a través de la unión dipolo-dipolo inducido con las moléculas de agua remanente en el espacio interlamina, unión típica de estos dos solventes juntos (solvente polar-solvente no polar) (Zhou *et al*, 2007).

Simultáneamente, para las HDTMA-arcillas la presencia de tolueno generó que la banda asociada al agua adsorbida (3430 cm⁻¹) disminuyera con respecto a la de las HDTMA-arcillas

sin tolueno. Este fenómeno podría deberse a que la cantidad de agua remanente presente en las arcillas orgánicas sería desplazada por la presencia de tolueno.

La presencia de tolueno no generó cambio en la posición de la banda asociada al C-H metileno ($=CH_2$) stretching asimétrico ($\sim 2920\text{ cm}^{-1}$) en las cuatro HDTMA-arcillas, indicando que la densidad de empaquetamiento inicial de las cadenas carbonadas de los cationes HDTMA⁺ presentes en el espaciado interlaminar no es elevada.



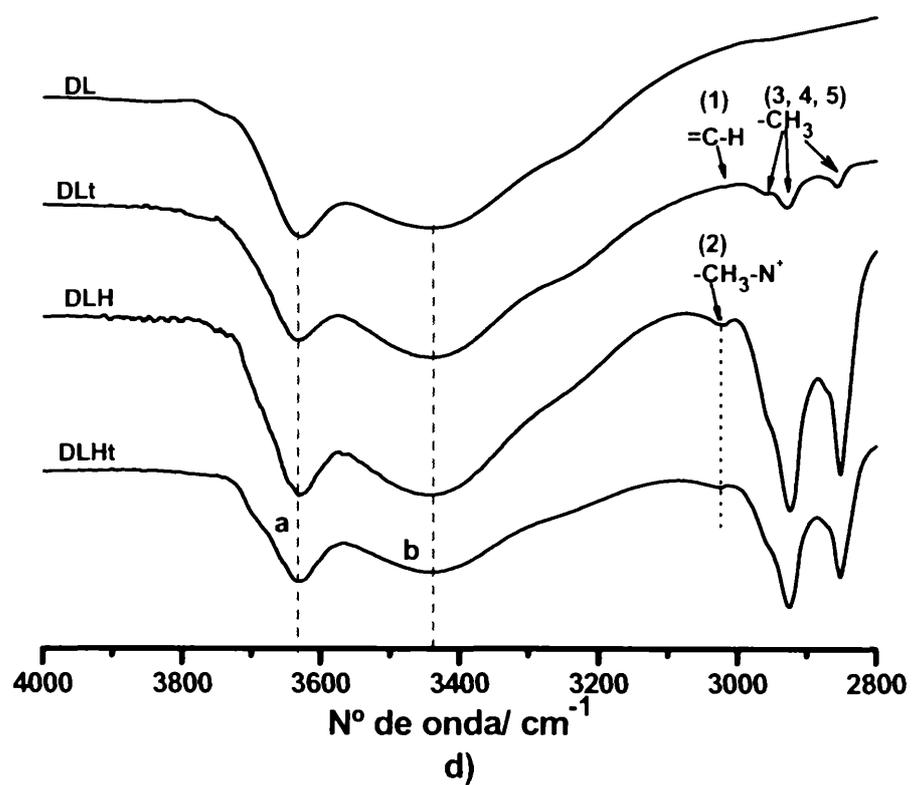
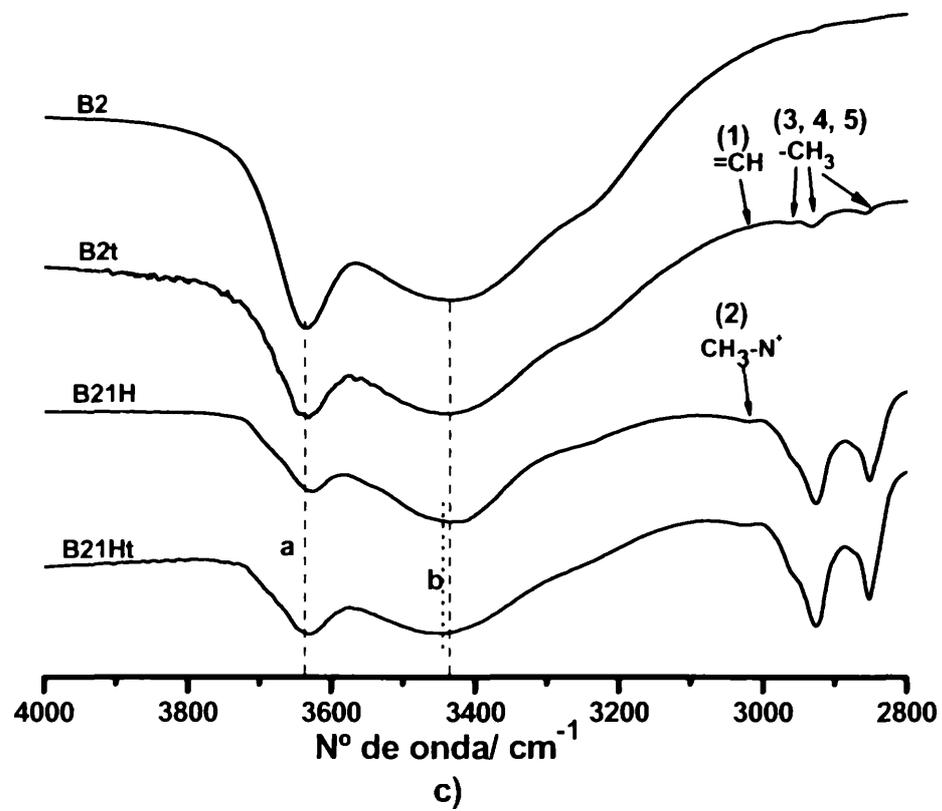


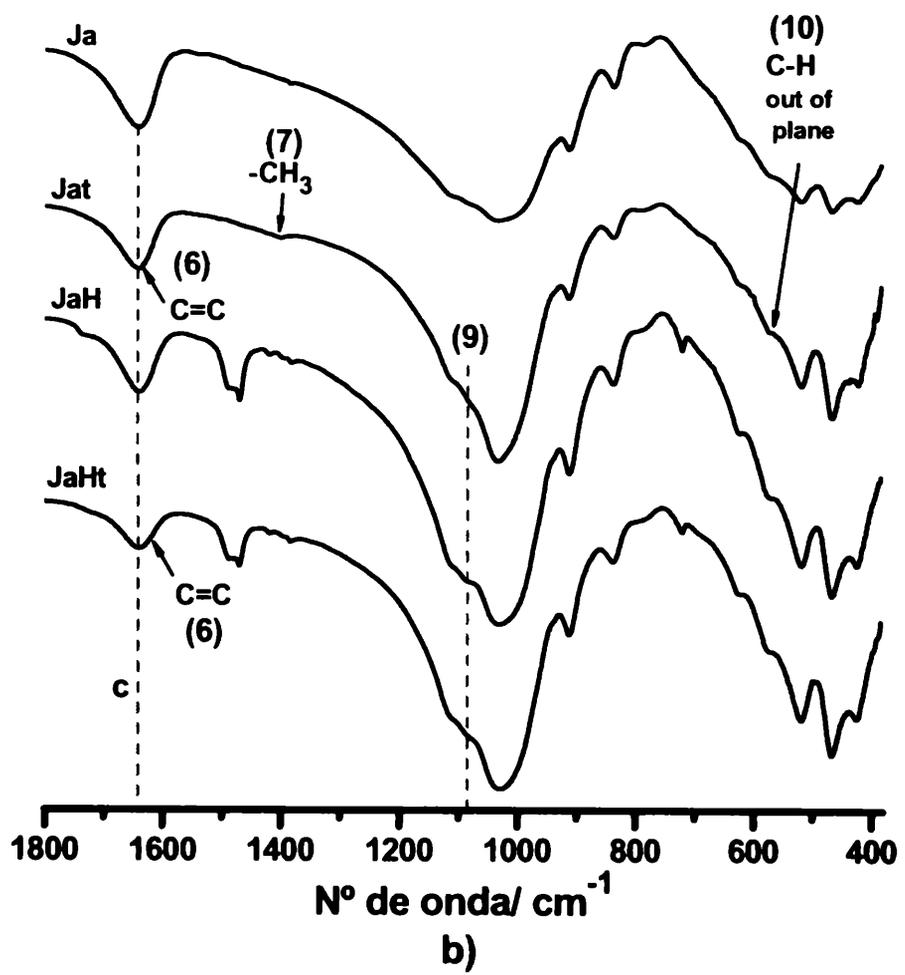
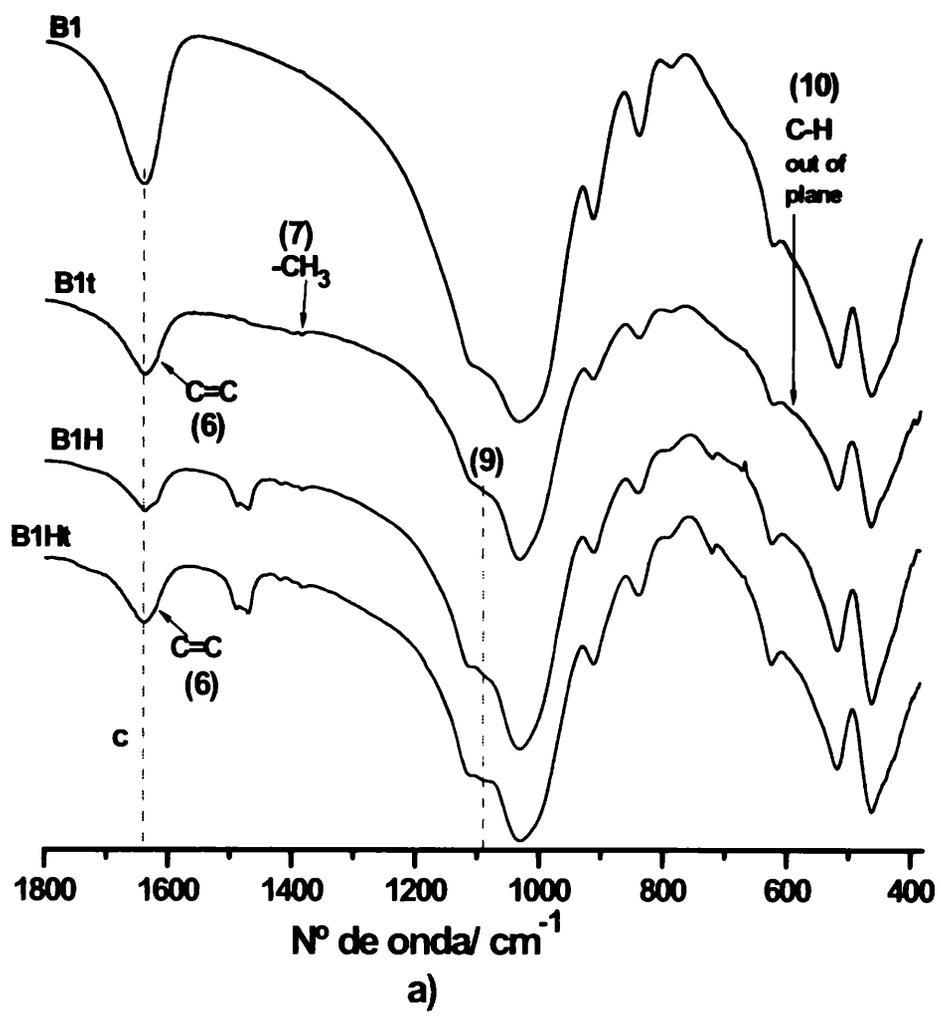
Figura 6.15. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango de 4000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} . Arcilla natural y tratada con de HDTMA⁺, antes y después de la retención de tolueno. a) muestras sin tolueno B1, B11H; muestras con tolueno B1t, B11Ht; b) muestras sin tolueno Ja, Ja1H; muestras con tolueno Jat, Ja1Ht; c) muestras sin tolueno B2, B21H; muestras con tolueno B2t, B21Ht; d) muestras sin tolueno DL, DL1H; muestras con tolueno DLt, DL1Ht.

En el rango de 1800 cm^{-1} a 380 cm^{-1} (Figura 6.16) las bandas características de la montmorillonita están ubicadas a 1640 , 1040 , 914 , 844 , 520 y 467 cm^{-1} (Capítulo 6.1) y las bandas ubicadas a 1490 , 1115 , 938 , 720 cm^{-1} son propias del catión HDTMA⁺ en las HDTMA-arcillas. La banda a 1618 cm^{-1} es característica de la arcilla orgánica pero no del catión HDTMA⁺ (como se mencionó en el Capítulo 6.2).

Luego del agregado del tolueno la banda asignada al modo de vibración bending del agua (1640 cm^{-1} , marcada como c en la Figura 6.16) no mostró cambios en su posición para las cuatro arcillas con y sin HDTMA. Sin embargo, en presencia de tolueno esta banda disminuye en intensidad (en base a la relación $1640\text{ cm}^{-1}/1030\text{ cm}^{-1}$ referencia) tanto en las arcillas naturales como en las HDTMA-arcillas. Este comportamiento estaría vinculado al desplazamiento de agua interlaminar remanente provocado por el compuesto orgánico contaminante, tolueno.

Las bandas diagnósticas del tolueno son claramente visibles en los espectros de las montmorillonitas sin HDTMA⁺ (B1, B2, Ja y DL) pero en las HDTMA-arcillas están, en general, solapadas por las bandas características del catión orgánico. En las arcillas naturales con tolueno se observó la presencia de pequeñas bandas características del tolueno, por ejemplo las bandas a 1614 cm^{-1} y 1383 cm^{-1} que, en presencia del catión HDTMA⁺, están solapadas por las bandas características de la arcilla orgánica a 1618 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} . La presencia de tolueno suaviza la banda a 1618 cm^{-1} correspondiente a la unión N-H presente en las arcillas orgánicas.

En las muestras naturales B1 y Ja con tolueno se observó una banda a 1090 cm^{-1} que indicaría una interacción entre el carbono del anillo aromático del tolueno y la superficie siloxano de la arcilla. Para las muestras B2 y DL esta banda no se distingue pero si se observó un leve incremento de la intensidad de la banda a $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a Si-O vibración stretching longitudinal, indicando también una interacción arcilla-tolueno.



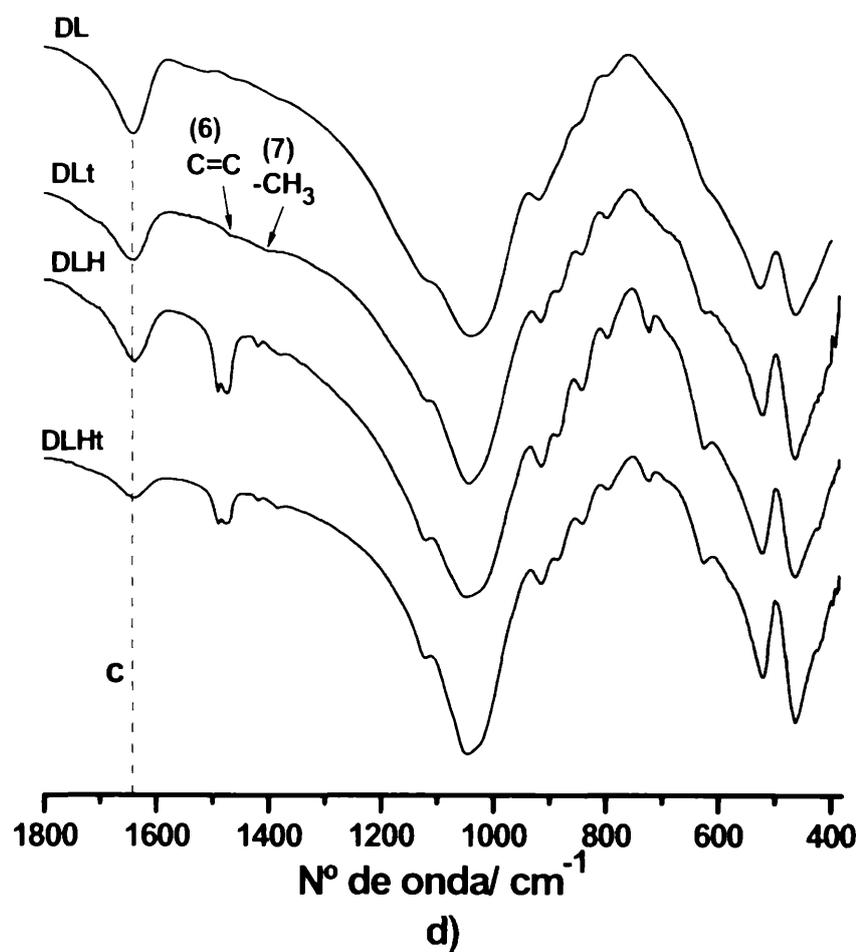
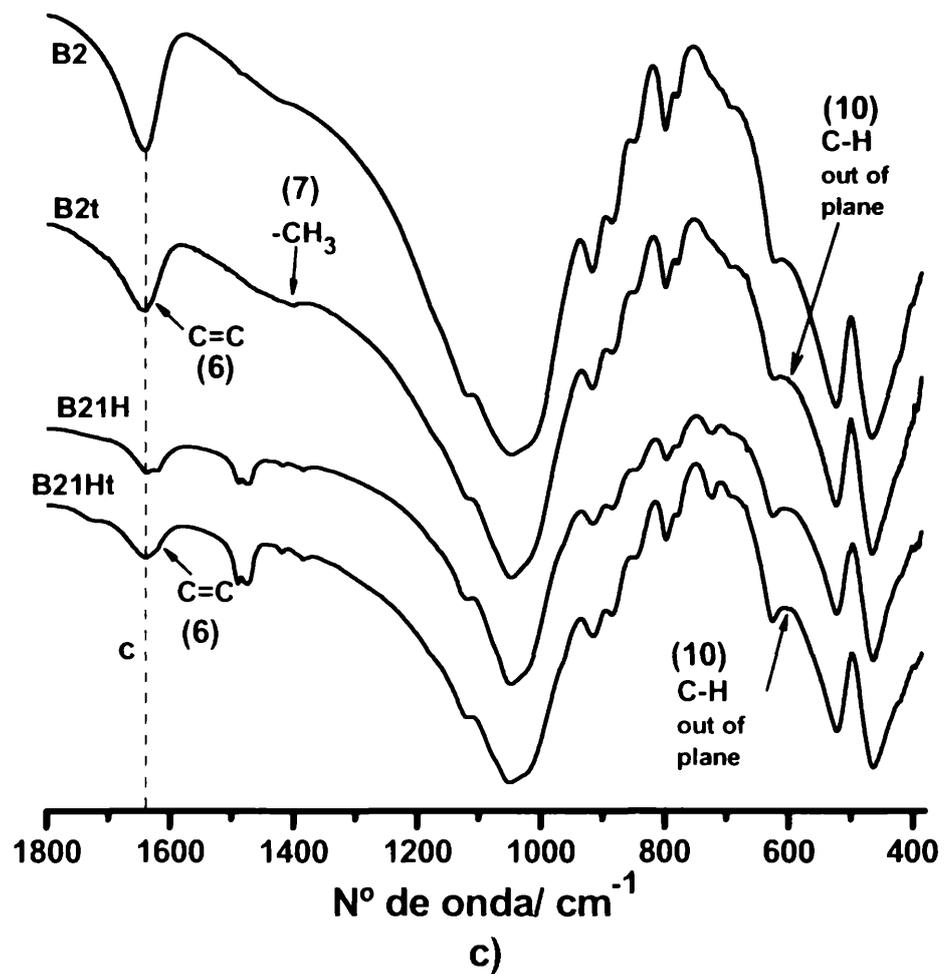


Figura 6.16. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango 1800-380 cm^{-1} . Arcilla natural y tratada con de HDTMA⁺, antes y después de la retención de tolueno. a) muestras sin tolueno B1, B11H; muestras con tolueno B1t, B1HTt; b) muestras sin tolueno Ja, Ja1H; muestras con tolueno Jat, Ja1Ht; c) muestras sin tolueno B2, B21T; muestras con tolueno B2t, B21Ht; d) muestras sin tolueno DL, DL1H; muestras con tolueno DLt, DL1Ht.

6.4.3.3. Isotermas de Adsorción de tolueno por HDTMA-arcillas

Las medidas de adsorción de tolueno en agua por HDTMA-arcillas se muestran en la Figura 6.17. Las isotermas de adsorción mostraron un comportamiento lineal en todo el rango de estudio. Este comportamiento se lo conoce como *fenómeno de partición* (Capítulo 4, Ecuación 4.4). Este fenómeno de partición hidrofóbica se produce principalmente entre compuestos orgánicos con ninguna o escasa polaridad y la parte no polar de una molécula larga. En nuestro caso este fenómeno ocurriría entre la parte hidrofóbica de los cationes orgánicos presentes en el espaciado interlamilar y el tolueno presente en agua, en tal caso, no habría una limitación relacionada a los sitios de adsorción disponibles en la arcilla.

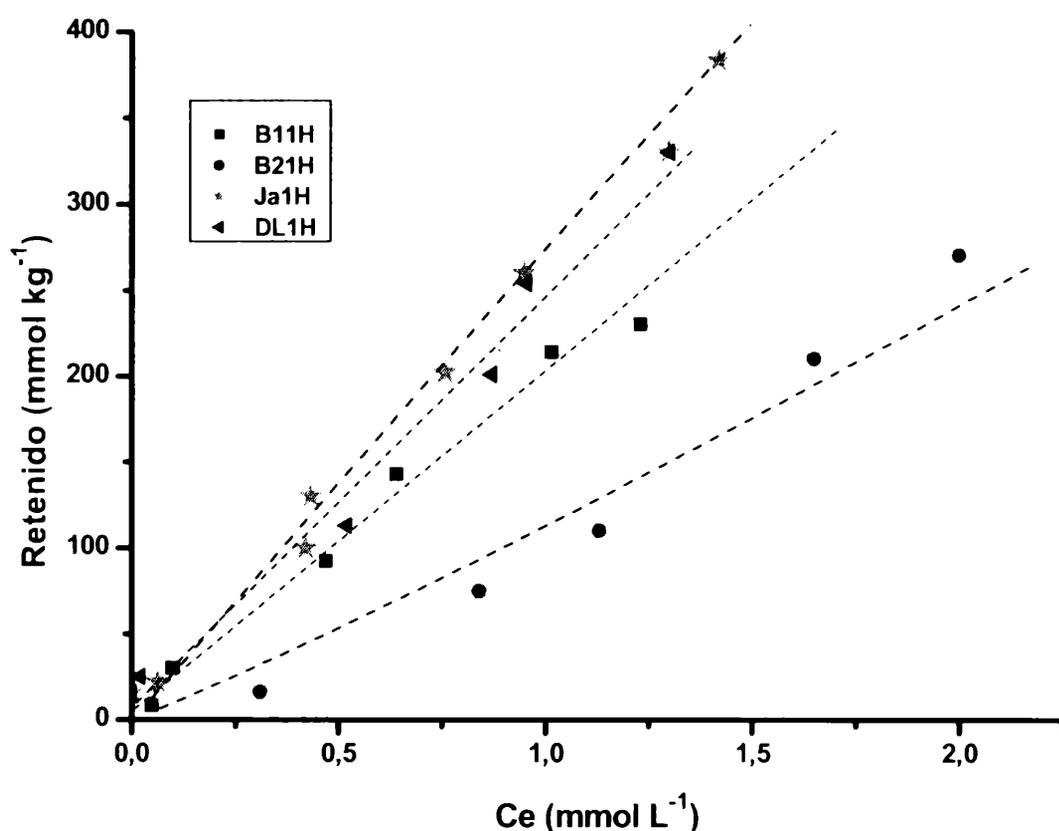


Figura 6.17. Isotermas de adsorción de tolueno en agua por HDTMA-arcillas

A partir de las isotermas lineales se calculó el valor de coeficiente de adsorción o partición lineal, K_d , para cada serie de HDTMA-arcilla (Tabla 6.13). Este coeficiente corresponde al cociente entre el tolueno retenido, Q (mmol kg^{-1}), y la concentración de tolueno en equilibrio, C_e (mmol L^{-1}) manteniendo una relación directa con la capacidad de adsorción que posee cada arcilla orgánica para retener tolueno en agua.

Boyd *et al* (1988), Jaynes y Boyd (1991), Jaynes y Vance (1996), Slade y Gates (2004) y Zhu *et al.*, (2008 a) retuvieron benceno, tolueno y etilbenceno y xileno (BTEX) en agua a partir de arcillas orgánicas elaboradas con Ca-esmectitas, illita, vermiculita, Mg-esmectitas, Na-esmectitas, Li-esmectitas, todas purificadas y modificadas con cantidades de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA^+), dodeciltrimetilamonio (DTMA^+), didodecildimetilamonio

(DDDMA⁺), benciltrimetilamonio (BTMA⁺), equivalente a su capacidad de intercambio catiónico. Encontraron que la adsorción de tolueno en agua se incrementa con el incremento del peso molecular del catión orgánico, la carga de la lámina del mineral de arcilla, el incremento del espaciado interlaminar de la arcilla orgánica. Sharmasarkar *et al.* (2002) evaluaron la eficiencia para retener BTEX en agua a partir arcillas orgánicas preparadas con Na-montmorillonita intercalada con los cationes orgánicos trimetilfenilamonio (TMPA⁺), adamantano trimetilamonio (Adam⁺) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺). Encontraron que la cantidad adsorbida de una mezcla de BTEX fue mayor a los compuestos individuales y, en comparación con el benceno y tolueno, los xilenos mostraron una gran afinidad por la partición como mecanismo de adsorción, explicado por su elevada hidrofobicidad.

Chen *et al.*, (2002) modificaron suelos loessicos con HDTMA⁺ y observaron que la eficiencia en la retención de tolueno fue superior al suelo sin modificación. También observaron que la arcilla presente en el suelo loessico mejoró la retención de tolueno con el aumento de la cantidad agregada de HDTMA⁺ y con el aumento del espacio interlaminar de la arcilla modificada.

Shen y *col.* (2004) estudiaron el comportamiento en la retención de benceno, tolueno y xileno, tanto individuales como la mezcla acuosa, por organobentonitas sintetizadas a partir de la intercalación de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺) y tetrametilamonio (TMA⁺) en Na-bentonita purificada. Los resultados que obtuvieron sirvieron para distinguir los mecanismos de retención en ambas organobentonitas. Concluyeron que en las TMA-bentonitas la eficiencia en la retención estaría relacionada al tamaño de la molécula del contaminante en agua, siendo menor cuanto mayor es el tamaño de la molécula. En contraste, la retención del contaminante en las HDTMA-bentonitas fue principalmente por vía partición, siendo muy importante el contenido creciente de material orgánico.

Ramos Vianna y *col.* (2005) estudiaron la posible aplicación de HDTMA-bentonitas para retener tolueno en agua. Prepararon arcillas orgánicas con diferentes relaciones de Na-bentonita y HDTMA. Observaron que las arcillas orgánicas con un menor contenido de Na-bentonita en relación al HDTMA⁺ presentaron los mejores resultados para la retención de tolueno en agua.

Los datos presentados en este trabajo de tesis extiende el rango de estudio para las isothermas de adsorción de tolueno en agua a mayores concentraciones de equilibrio y cantidades retenidas de acuerdo a los valores reportados por lo autores anteriormente citados. Además, relaciona el mecanismo de retención dominante con las diferentes características fisicoquímicas de la arcilla natural sin purificar y de las arcillas orgánicas.

De acuerdo a los valores de concentraciones en equilibrio y las cantidades retenidas por cada HDTMA-arcilla se calcularon los K_d para cada isoterma de adsorción (Tabla 6.13), demostrando la aplicabilidad del modelo lineal para el caso de adsorción de tolueno en agua a partir de estas arcillas orgánicas y de acuerdo a los valores obtenidos del coeficiente de correlación, R , cuando los datos son tratados con la ecuación del modelo Lineal (Capítulo 4, Ecuación 4.4).

Para normalizar la adsorción de tolueno de acuerdo al contenido de material orgánico presente, se calculó el coeficiente corregido por materia orgánica, K_{om} , que fue estimado a partir de los valores de K_d y el contenido de carbón orgánico en cada arcilla. Si la cantidad de carbono orgánico retenido se expresa en cantidad de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺) retenido se obtiene K_{omH} (L kg⁻¹ de carbono) (Tabla 6.13), los valores de K_{om} o K_{omH} para la adsorción de tolueno en HDTMA-arcillas nos indican la relación de solubilidad del compuesto orgánico en la arcilla orgánica y su solubilidad en agua.

Tabla 6.13. Coeficientes de distribución o partición lineal (K_d), coeficiente normalizado según materia orgánica (K_{om}) para las HDTMA-arcillas

Retención de tolueno en agua				
Parámetros de Partición				
Muestras	K_d (L kg ⁻¹)	R	K_{omH} (L kg ⁻¹)	$\log K_{omH} - \log K_{ow}^*$
Ja1H	258	0,995	1130	0,363
DL1H	237	0,979	1040	0,327
B11H	196	0,976	950	0,285
B21H	140	0,990	642	0,120

* $\log K_{ow}$ del tolueno: 2,69

Para evaluar la afinidad aparente del tolueno por la fase orgánica o por la fase acuosa, se comparan los valores de K_{omH} con los de referencia de K_{ow} del tolueno (relación de la solubilidad del tolueno en octanol y su solubilidad en agua). Para realizar esta comparación los resultados se convierten a valores logarítmicos y se estima la diferencia entre $\log K_{omH}$ y $\log K_{ow}$. Con los valores obtenidos de esta diferencia se puede establecer una relación directa de la afinidad del tolueno por la fase sólida orgánica (arcilla orgánica) o por permanecer en solución, por ejemplo, si esta diferencia es positiva indicaría que es mayor la atracción del tolueno por la arcilla orgánica. De acuerdo a lo observado, la afinidad del tolueno por el sólido

orgánico ($\log K_{omH} - \log K_{ow}$) aumenta con el aumento de K_d y K_{omH} para las cuatro arcillas orgánicas siendo mayor para Ja1H seguida por DL1H y por último B11H y B21H (Tabla 6.13).

De esta manera, para una misma concentración de equilibrio el orden de retención de tolueno en agua por las HDTMA-arcillas es el siguiente: Ja1H > DL1H > B1H > B21H. De acuerdo a lo observado, se podría decir que existe un vínculo directo entre la cantidad de carbono retenido por cada arcilla y la eficiencia en la adsorción de tolueno. El contenido de carbono se determinó por la pérdida de masa en el análisis termogravimétrico (rango 240°C a 440°C), que seguiría la tendencia que el orden de retención (Tabla 6.7, Capítulo 6.2).

6.4.3.4. Factores intervinientes en la retención de tolueno por HDTMA-arcillas

El medio hidrofóbico creado en la arcilla por la presencia del catión orgánico de cadena carbonada larga (HDTMA⁺) demostró ser un buen ambiente para retener tolueno presente en agua. El mecanismo propuesto, que controla la retención de tolueno en este medio, fue el de partición en la fase orgánica creada por las arcillas orgánicas. Al calcularse los valores de K_d para este sistema, se observó que tuvieron una relación directa con el aumento de contenido orgánico en cada arcilla. Sin embargo, las diferencias en los valores de retención de tolueno en cada HDTMA-arcilla pueden ser atribuidas a sus diferencias estructurales entre ellas. Algunos autores (Zhu *et al.*, 2007a; Zhu *et al.*, 2008c) han observado que las propiedades de retención de las arcillas orgánicas tipo HDTMA-arcillas dependen de la disposición/configuración del catión orgánico que también controla el contenido de carbono orgánico en el espaciado interlamilar. Un fenómeno interesante observado en este trabajo de tesis fue la importancia del *grado de ordenamiento* que adopta la cadena carbonada del HDTMA⁺ y su relación directa con el aumento K_d de las arcillas orgánicas.

En la Figura 6.18 se agrupa los posibles factores que se sumarían al contenido de carbono orgánico y podrían estar vinculados a la eficiencia que poseerían las HDTMA-arcillas para retener tolueno en medio acuoso: *grado de ordenamiento* y *tipo de disposición* adoptado por la cola carbonada del catión HDTMA⁺ en el espaciado interlamilar, por espectroscopia en el infrarrojo y difracción de rayos X, respectivamente.

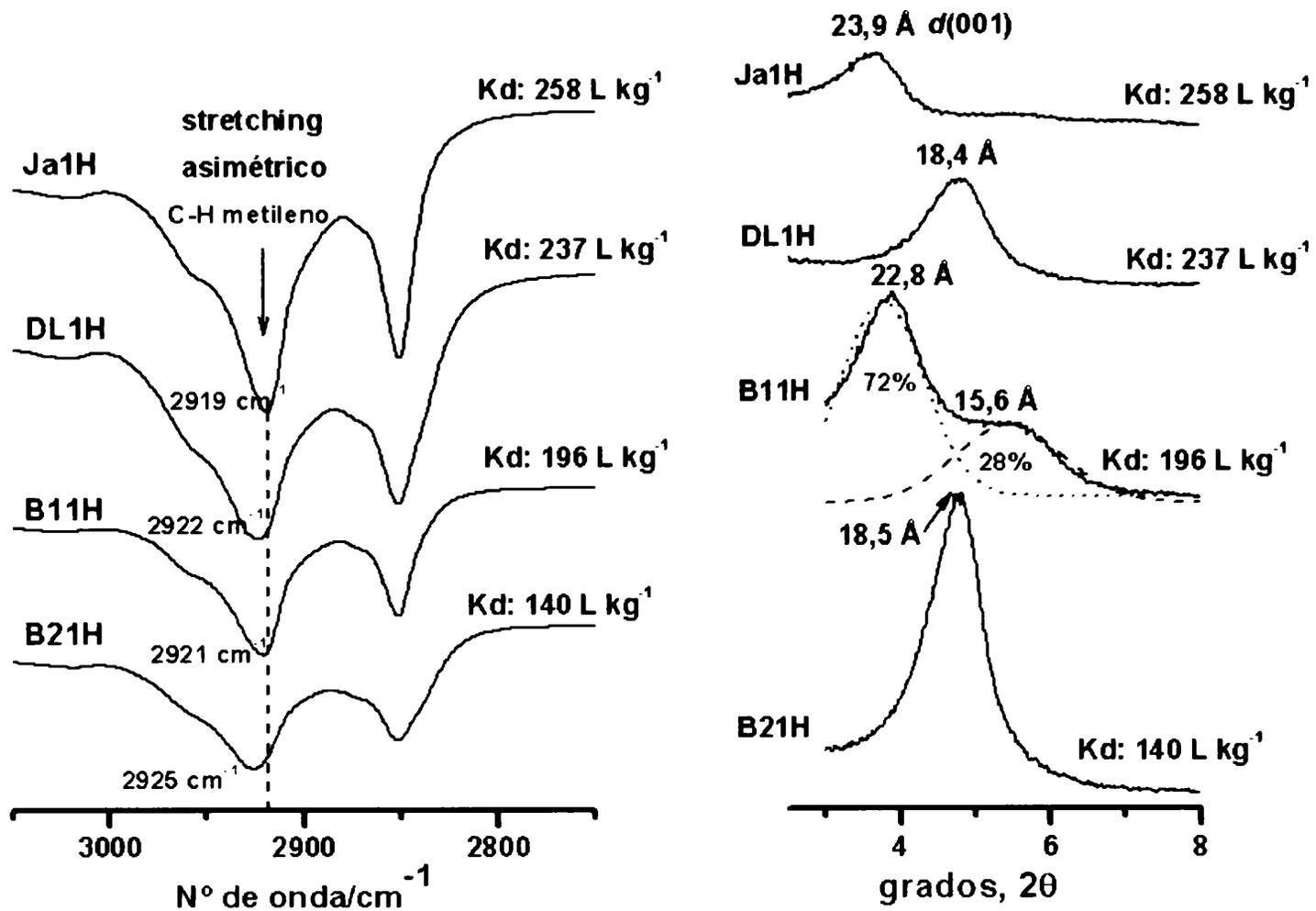


Figura 6.18. Relación entre el valor de K_d , ordenamiento y disposición del catión HDTMA⁺ en el espaciado interlaminar de la montmorillonita.

Los espectros en el infrarrojo fueron usados esencialmente para determinar el *grado de ordenamiento* de la cadena carbonada del catión hexadeciltrimetilamonio. Para una misma cantidad agregada de HDTMA⁺ a cada arcilla, el valor de número de onda de la banda de vibración stretching asimétrico del grupo C-H metileno HDTMA⁺ en el espectro en el infrarrojo es extremadamente sensible a los cambios en el estado de ordenamiento, densidad de empaquetamiento de las cadenas carbonadas de este catión entre las láminas de la montmorillonita. Sólo cuando las cadenas están altamente ordenadas (*all trans*) la banda de absorción se restringen a el valor del HDTMA⁺ puro (2918 cm⁻¹) en el espectro infrarrojo. Si esta banda se desplaza hacia mayor número de onda y se ensancha, esto indicaría un desarreglo (*gauche*) de las cadenas carbonadas del catión orgánico (Vaia *et al.*, 1994; He *et al.*, 2004, Li *et al.*, 2008, Ma *et al.*, 2010).

Como se muestra en la Figura 6.18 los menores valores de número de onda de la banda stretching asimétrico del grupo C-H metileno (=CH₂) concuerdan con valores crecientes del coeficiente de adsorción, K_d . Es decir, que la eficiencia en la adsorción de tolueno se vería favorecida en aquellas arcillas orgánicas que poseen un ordenamiento evidente. En presencia de tolueno, la banda C-H metileno stretching asimétrico no registro cambio en el número de

onda, indicativo de que la densidad de empaquetamiento inicial no es alta, es decir, que existiría espacio disponible para que la molécula del tolueno se acomode sin generar desorden entre las cadenas carbonadas de los cationes HDTMA⁺ en el espacio interlaminar.

Por difracción de rayos X se midieron los espaciados interlaminares, $d(001)$, cuyos valores pertenecen a diferentes disposiciones o configuraciones del catión HDTMA⁺ (Capítulo 6.2). La disposición bilaminar esta presente en las arcillas orgánicas DL1H (18,4 Å) y B21H (18,5 Å). En la muestra Ja1H el $d(001)$ fue de 23,9 Å, en donde la cadena carbonada del HDTMA⁺ se dispone tipo parafina con un ángulo α de 35° con respecto a la lámina de la arcilla. Para B11H el arreglo tipo parafina corresponde a un 72% de la disposición del HDTMA⁺ en el espacio interlaminar, con respecto a un 28% que aporta un espaciado de 15,6 Å. Ambos porcentajes fueron determinados por la deconvolución de la reflexión 001. En la Figura 6.18 se observó que también existe una relación directa entre el valor creciente del coeficiente Kd y la disposición tipo parafina. Sin embargo, para la muestra B11H el valor de Kd es aproximadamente 28% menor que el valor de este coeficiente para la muestra Ja1H.

De esta manera, para la series HDTMA-arcillas los valores crecientes del coeficiente de adsorción, Kd, estarían acompañados de un ordenamiento creciente de las cadenas carbonadas y disposición total tipo parafina del catión hexadeciltrimetilamonio entre las láminas de la arcilla. Proponiendo que la elección preferencial del tolueno esta relacionada no sólo a la presencia de contenido orgánico, si no también a un mayor ordenamiento de la cadena carbonada del catión, una disposición tipo parafina en el espaciado interlaminar de la montmorillonita (Figura 6.18).

6.4.3.5. Comentarios del ítem

- La cantidad de tolueno retenido, a partir de una solución 750 miligramos por litro, por las arcillas fue mayor con el agregado de HDTMA⁺ a la misma, hasta valores equivalentes a la capacidad de intercambio catiónico. Para mayores agregados de HDTMA⁺ el incremento en la retención de tolueno en agua fue leve.
- La contribución orgánica formada por el catión orgánico de larga cadena carbonada (HDTMA⁺) presente en la arcilla orgánica, favoreció a que el mecanismo para retener tolueno presente en agua sea de partición hidrofóbica, reconocido por presentar una isoterma lineal.
- La presencia de tolueno en diferentes concentraciones no modificó la disposición inicial del catión HDTMA⁺ en el espaciado interlaminar de la arcilla orgánica preparada con una cantidad

de hexadeciltrimetilamonio equivalente a la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla. Se estableció que la interacción HDTMA-arcilla y tolueno es por afinidad hidrofóbica.

- En base a los estudios de las isothermas de las HDTMA-arcillas se estimó un orden en la eficacia en la adsorción de tolueno presente en agua a partir del cálculo del *coeficiente de adsorción*, K_d , cuyo mayor valor fue principalmente asociado a la arcilla orgánica con mayor contenido de carbono orgánico retenido. Otros factores determinantes en el orden de retención serían el estado en el ordenamiento de la cola carbonada del catión orgánico y el tipo de disposición del catión hexadeciltrimetilamonio en el espaciado interlaminar.

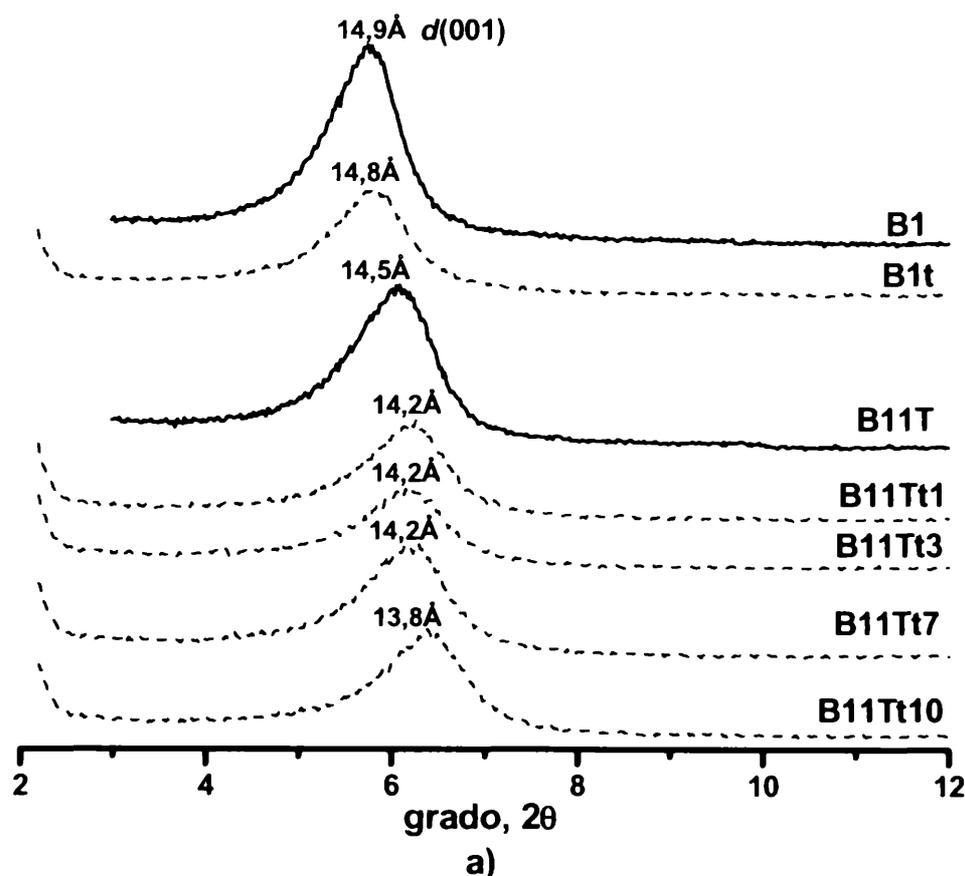
6.4.4. Caracterización del sólido TMA-arcillas luego de la retención de tolueno

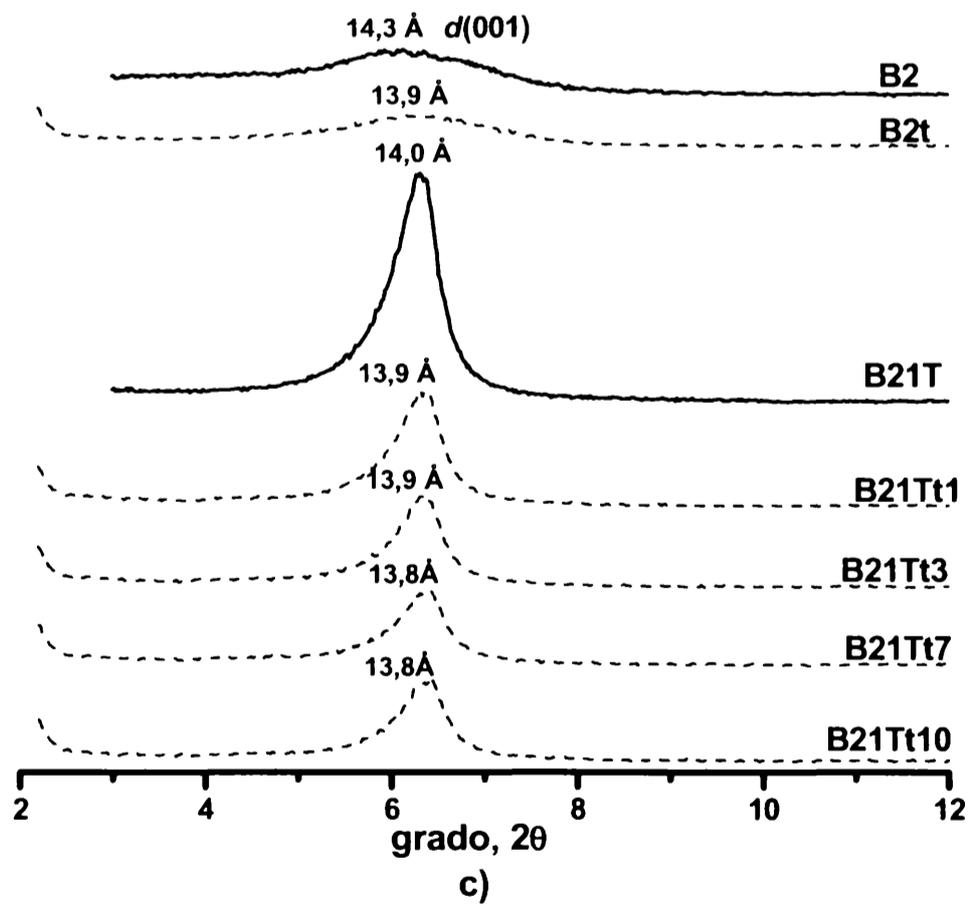
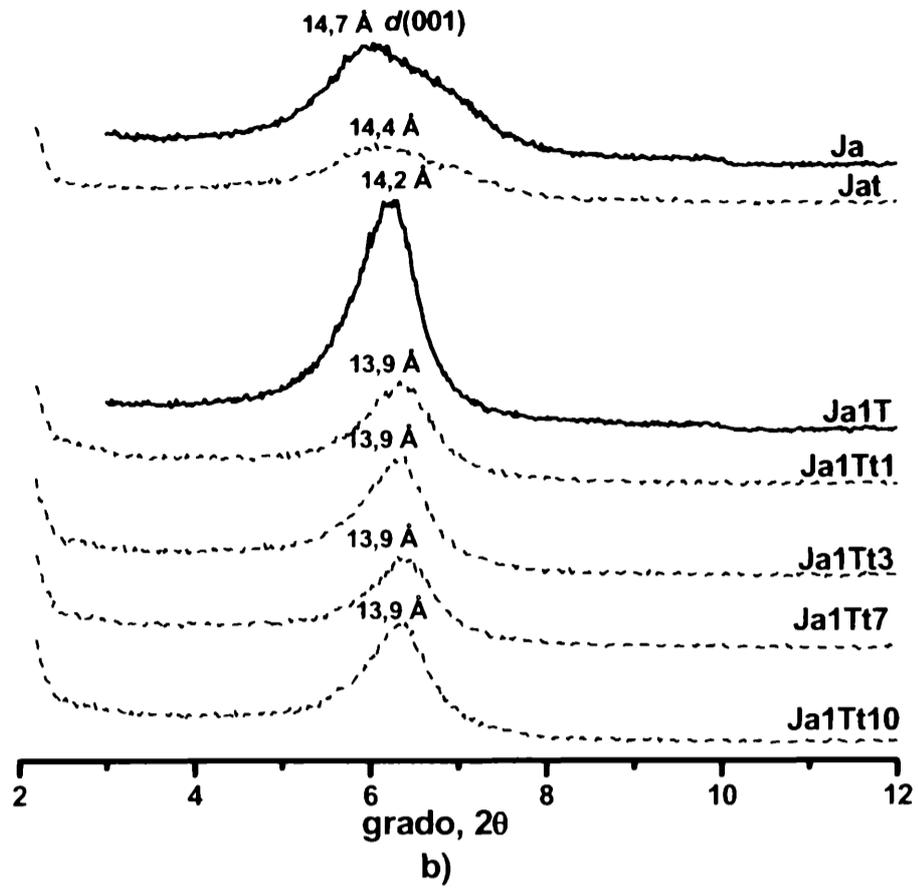
6.4.4.1. Difracción de rayos X para TMA-arcillas con tolueno

Los difractogramas de las arcillas naturales y tratadas con tetrametilamonio (TMA^+) antes y después de adicionarle diferentes concentraciones de tolueno se muestran en la Figura 6.19 y proporcionan información de las variaciones del $d(001)$ en presencia de tolueno.

Los cambios que produjo la presencia de tolueno en el espaciado interlaminar inicial, $d(001)$, de la montmorillonita en las cuatro muestras naturales fue detallado en el ítem 6.4.3.1 de este capítulo.

Como se indicó en el Capítulo 6.3 el agregado de diferentes cantidades de del catión orgánico TMA^+ produjo espaciados interlaminares en un rango de 13,7 Å a 15,5 Å (Figura 6.11, Capítulo 6.3). La presencia de tolueno en diferentes concentraciones en las TMA-arcilla (B11T, B21T, Ja1T y DL1T) modificó los valores iniciales del espaciados interlaminares, llevándolos a un valor aproximado de 13,8 Å para las cuatro muestras. Según Janeba *et al* (1998) estos espaciados son típicos de disposiciones en donde la molécula de TMA^+ se encuentra sin rotación con respecto a la lámina de la arcilla. El tolueno también generó una disminución en la intensidad de la reflexión (001), posiblemente relacionado al desplazamiento del agua que generaría la presencia del tolueno en la arcilla orgánica (Figura 6.19).





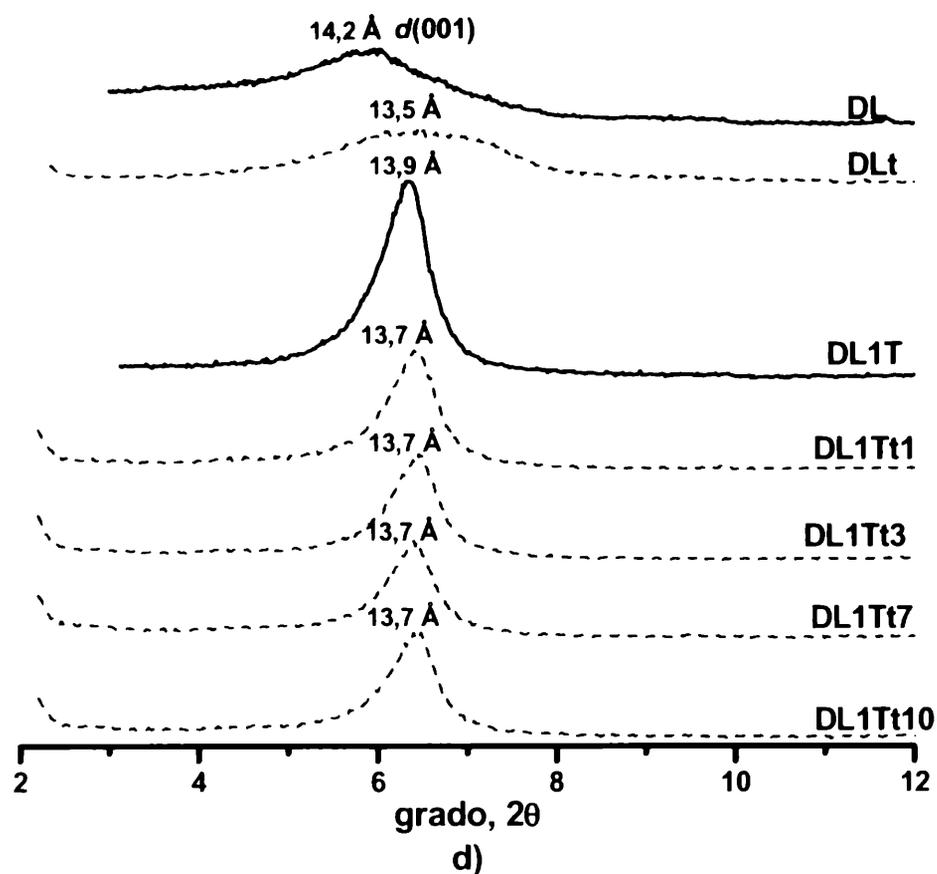


Figura 6.19. Difracción de rayos X. Espaciados $d(001)$ de la arcilla natural y tratada con de TMA⁺, antes y después de la retención de tolueno (línea punteada) con una cantidad de tolueno (t) agregado equivalente a 100 (t1), 300 (t3), 700 (t7) y 1000 (t10) mg L⁻¹.

6.4.4.2. Espectroscopia en el Infrarrojo para muestras con tolueno

El espectro de infrarrojo de las arcillas naturales y las TMA-arcillas en presencia de tolueno se muestra en dos regiones espectrales, una entre 4000 y 2800 cm⁻¹ (Figura 6.20 a-d) y la otra región entre 1800 y 380 cm⁻¹ (Figura 6.21 e-h). Las bandas características del tolueno y los cambios producidos por su presencia sólo se explicaron con los espectros de IR con 1000 mg L⁻¹ de tolueno agregado, donde son más notables.

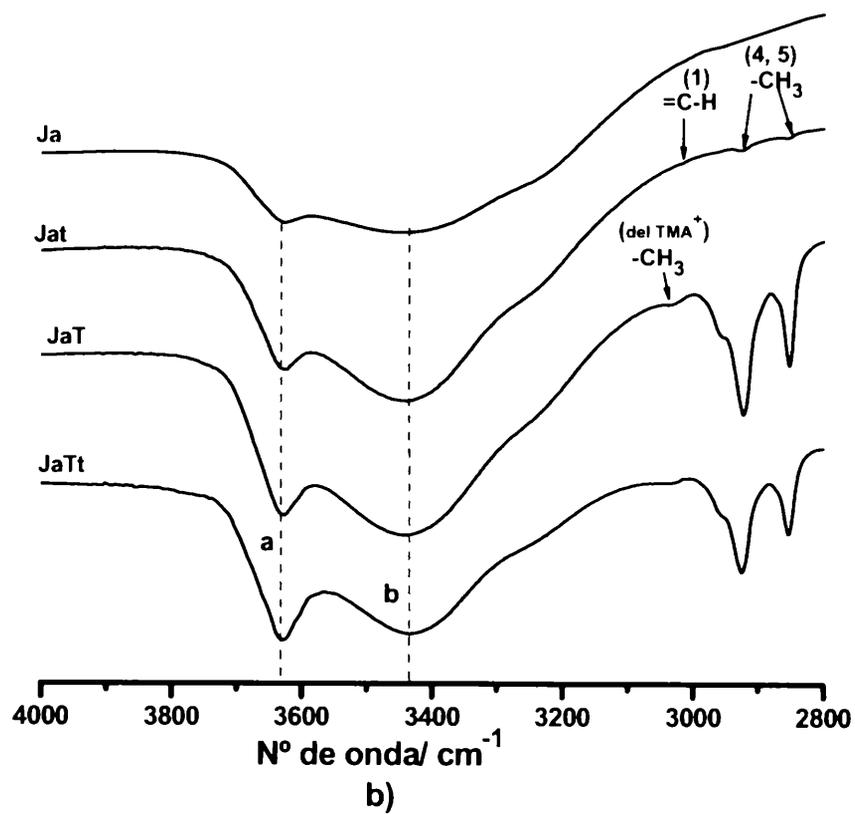
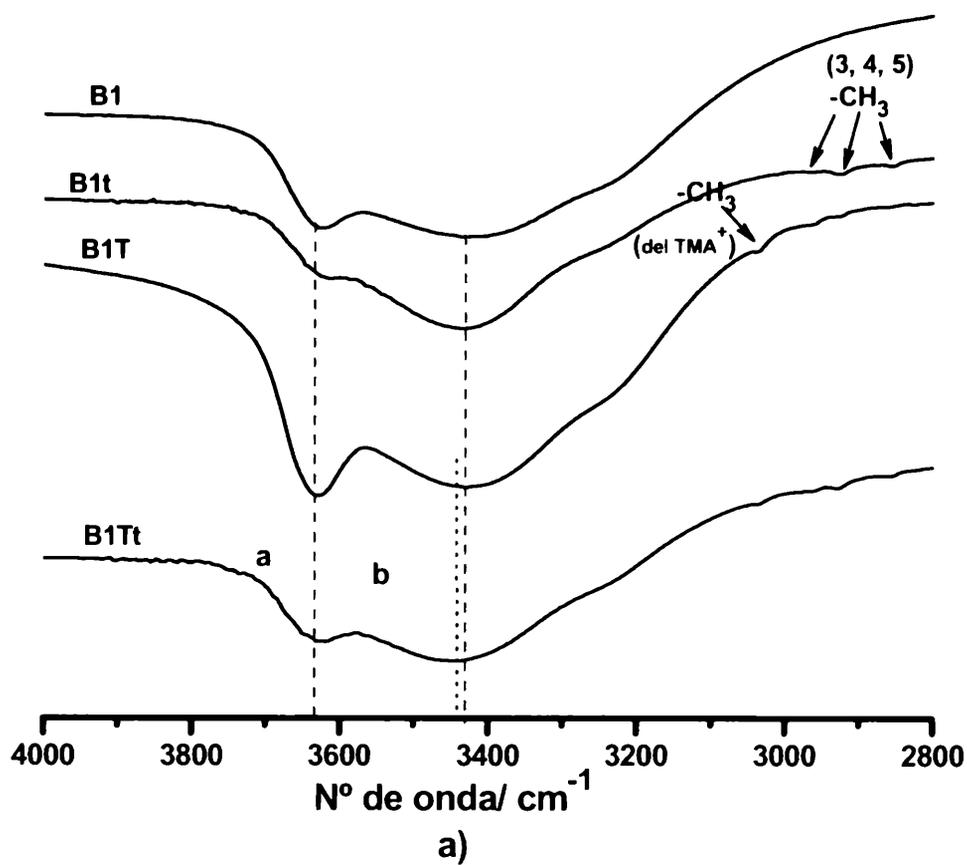
Como se ha mencionado en el ítem 6.4.2 (Tabla 6.12) el espectro de tolueno registra las siguientes bandas diagnosticas: =C-H modo de vibración stretching del tolueno (3025 cm⁻¹), C-H modo de vibración stretching asimétrico y simétrico del grupo metil (-CH₃) del tolueno a 2925 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹, respectivamente. El C-H modo de vibración bending simétrico del grupo metil a 1383 cm⁻¹. La unión C=C del anillo aromático modo de vibración stretching esta representada por las bandas a 1614 cm⁻¹, 1505 cm⁻¹ y 1466 cm⁻¹. El C-H modo de vibración bending en el plano (in-plane) del anillo aromático del tolueno se localiza a ~ 1181 cm⁻¹, 1128 cm⁻¹ y 1115 cm⁻¹ y fuera del plano (out of plane u oop) a ~ 560 cm⁻¹, estas bandas son débiles en la mayoría de los compuestos aromáticos (Silverstein y Websterin, 1997; Coates 2000; Chang *et al.*, 2003; Shih y Wu, 2004; Amarasinghe *et al.*, 2009; Serra *et al.*, 2010). En las Figuras 6.20 y 6.21 el número de orden se correlaciona con el orden en la Tabla 6.12 (ítem 6.4.3.2).

En el rango de 4000 a 2800 cm^{-1} las bandas características de la montmorillonita se ubican en el rango 3620-3640 cm^{-1} y a 3430 cm^{-1} , correspondientes a el grupo OH de la estructura y al OH vibración stretching del agua, respectivamente. Para TMA-arcillas las bandas características del catión orgánico TMA⁺ para este rango están a 3015, 2960 y 2925 cm^{-1} .

Los cambio generados en las arcillas naturales (B1, B2, Ja y DL) luego del agregado de tolueno se discutieron en este capítulo en el ítem 6.4.3.2.

En las TMA-arcillas la presencia de tolueno modificó la relación de intensidades de las bandas 3620-3640 / 3430 cm^{-1} correspondientes a la vibración stretching del grupo estructural OH y OH vibración stretching simétrico de la molécula de agua adsorbida en el espaciado interlaminar, respectivamente (a y b en la Figura 6.20). El tolueno en las muestras B1T y B2T aumentó la intensidad de la banda asociada al agua (3430 cm^{-1}), esto sugeriría que el tolueno forma una unión tipo dipolo-dipolo inducido con el agua remanente en el espacio interlaminar. También que el tolueno generó cambios en la posición de la banda a 3428 cm^{-1} pasando a 3446 cm^{-1} para la muestra B11T y para B21T esta banda cambió de 3445 cm^{-1} a 3450 cm^{-1} , indicando que la fuerza de la unión dipolo-dipolo inducido se debilita en estas arcilla orgánica. En el caso de las TMA-arcillas Ja y DL la presencia de tolueno sólo generó un decrecimiento en la intensidad de la banda atribuida al agua adsorbida, indicando que el tolueno generaría un desplazamiento del agua remanente presente en el espaciado interlaminar de la arcilla orgánica (Figura 6.20).

En este rango las bandas de las uniones distintivas de la molécula de tolueno son más notables en las arcillas sin TMA⁺, ya que en las TMA-arcillas las bandas del catión orgánico (2960 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2852 cm^{-1}), en general, solapan a las del tolueno (2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2950 cm^{-1}).



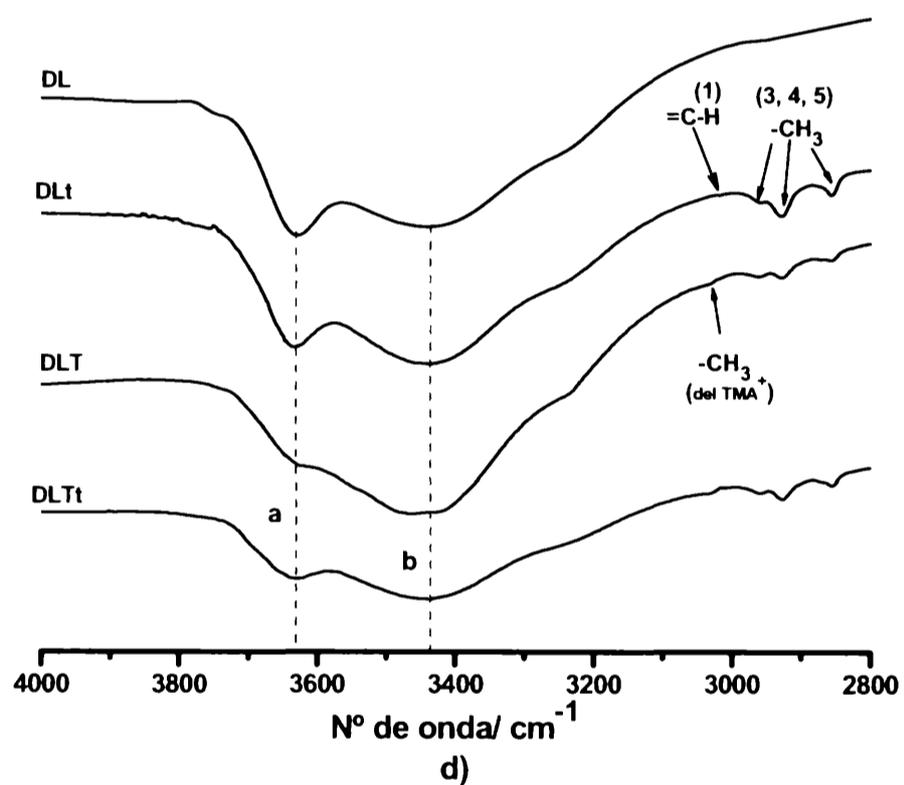
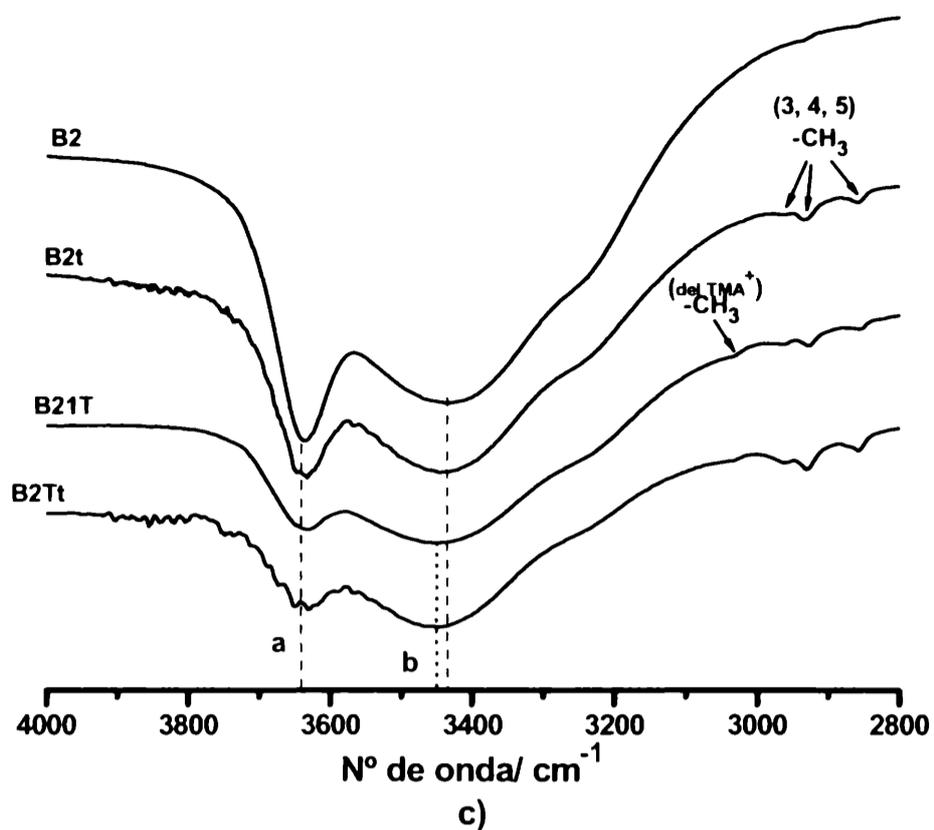


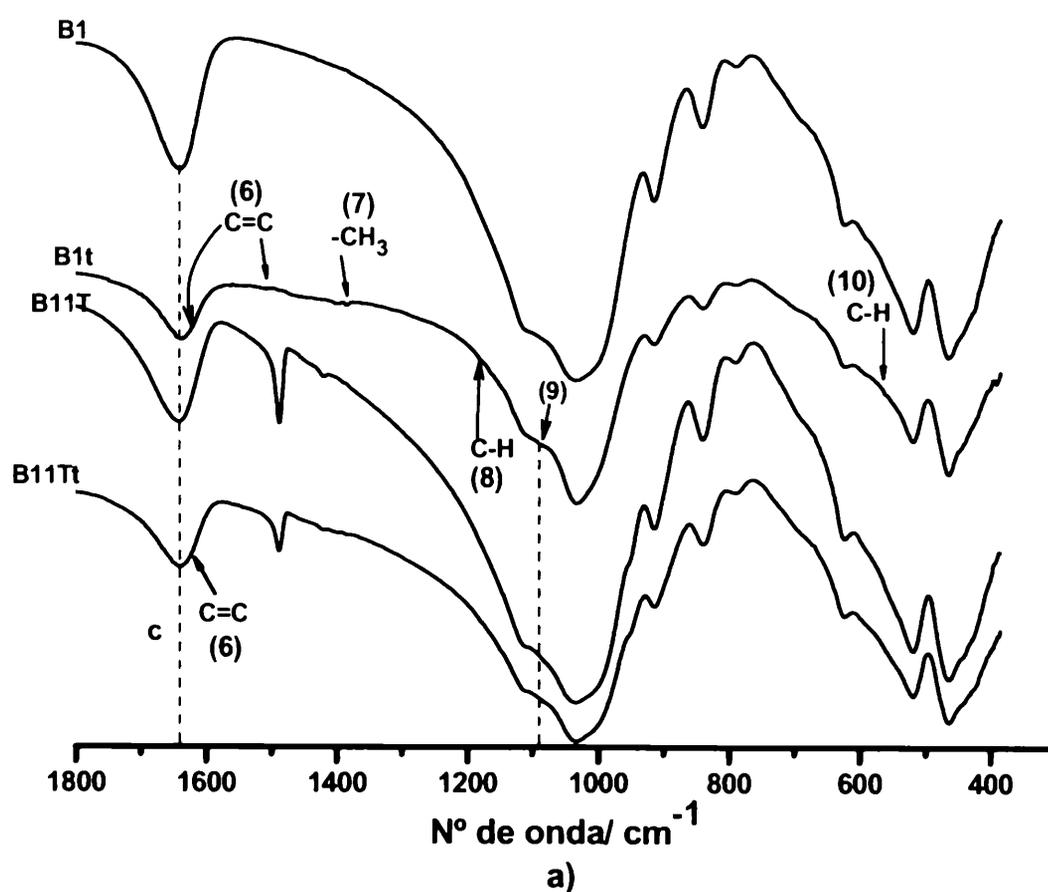
Figura 6.20. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango de 4000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} . Arcilla natural y tratada con de TMA^+ , antes y después de la retención de tolueno. a) muestras sin tolueno B1, B11H; muestras con tolueno B1t, B11Tt; b) muestras sin tolueno Ja, Ja1T; muestras con tolueno Jat, Ja1Tt; c) muestras sin tolueno B2, B21H; muestras con tolueno B2t, B21Tt; d) muestras sin tolueno DL, DL1T; muestras con tolueno DLt, DL1Tt.

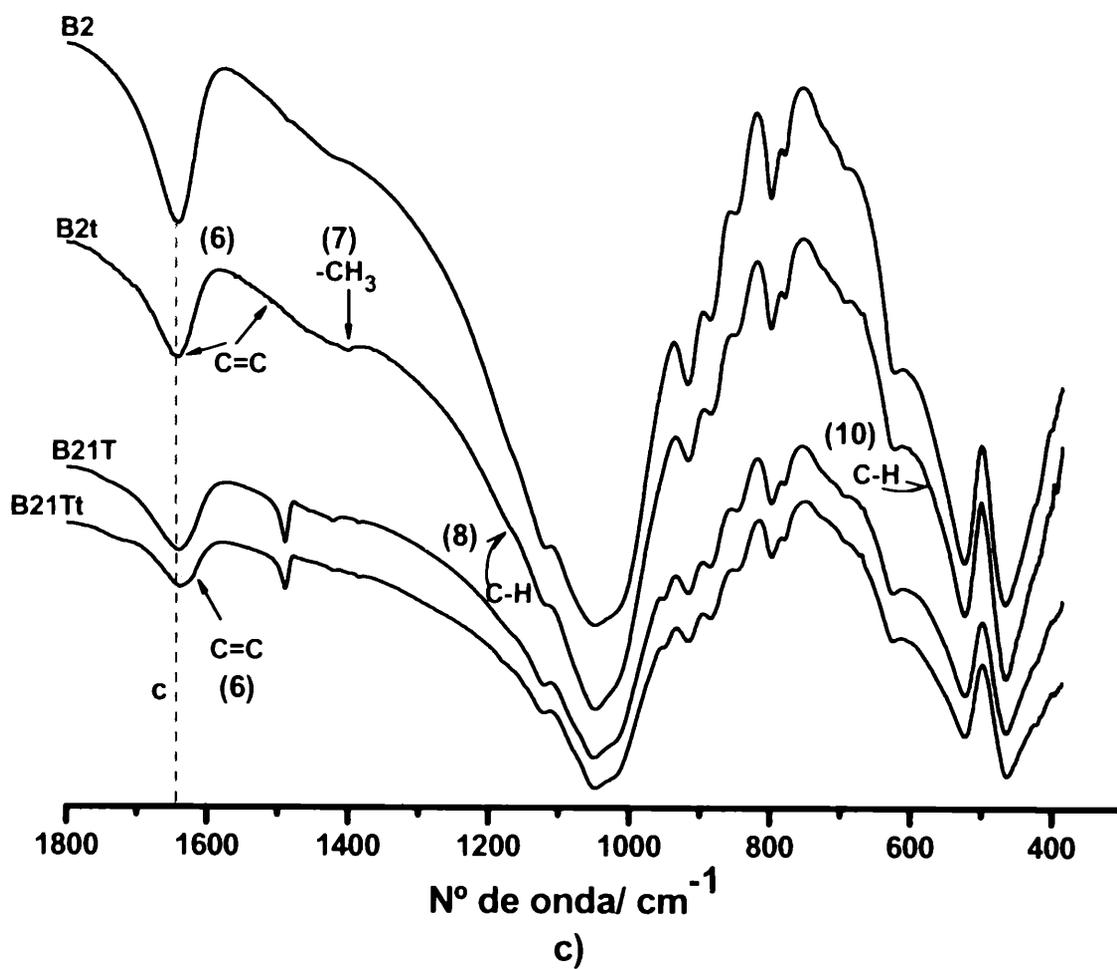
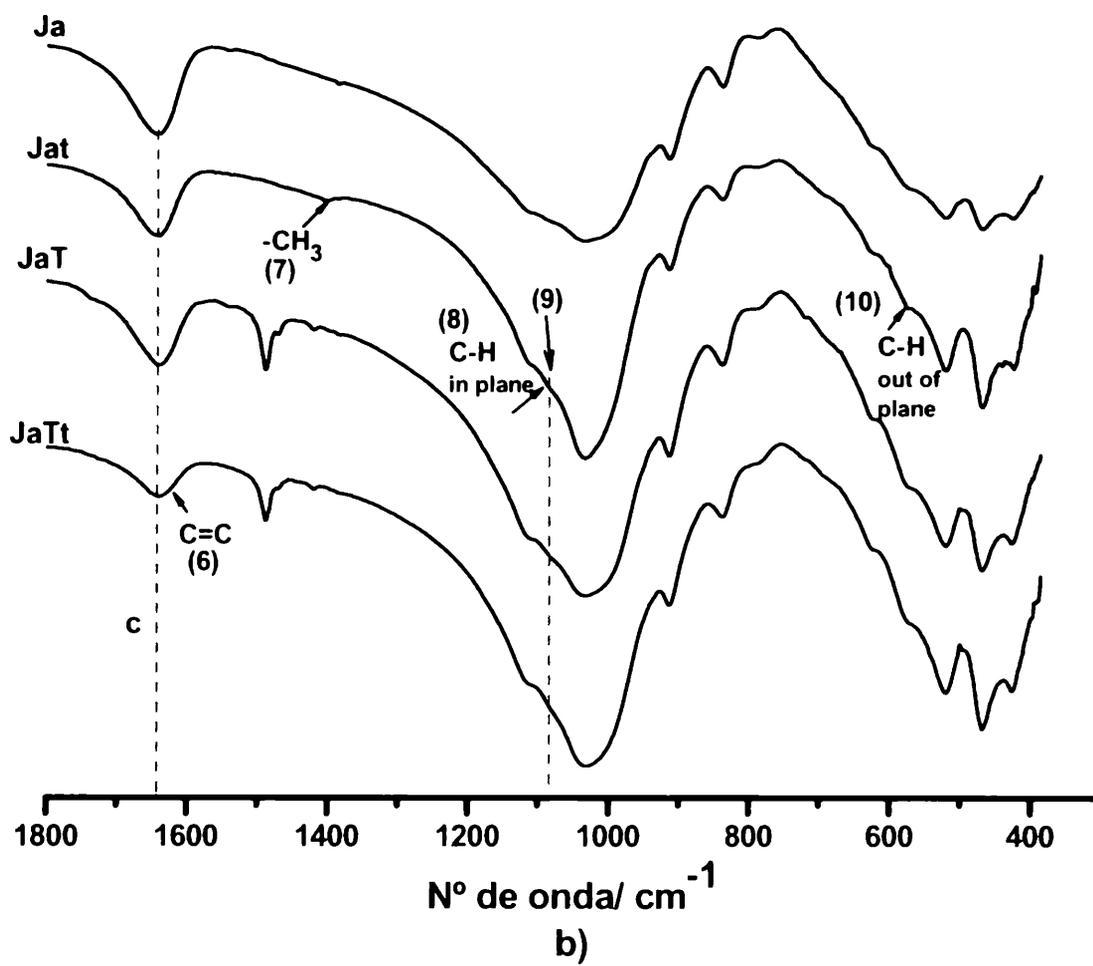
En el rango 1800 a 380 cm^{-1} las bandas características de la montmorillonita están ubicadas a 1640, 1040, 914, 844, 520 y 467 cm^{-1} (Capítulo 6.1) y las bandas ubicadas en 1489, 1382 y 948 cm^{-1} son diagnósticas del catión TMA^+ (Figura 6.12). La banda a 1618 cm^{-1} sólo se determina en la arcilla orgánica y no es una banda característica del catión TMA^+ .

En este rango se encuentra la banda de 1640 cm^{-1} asociada a la vibración bending de las moléculas de agua adsorbidas en el espacio interlamilar de la montmorillonita y en las TMA-arcillas (c en la Figura 6.21). En presencia de tolueno esta banda disminuye su intensidad en comparación con la banda referencia de 1030 cm^{-1} (Si-O stretching) tanto en las arcillas naturales (B1, B2, Ja y DL) como en las TMA-arcillas. La intensidad decreciente podría indicar una disminución del contenido de agua provocado por el tolueno. Sin embargo, el tolueno no modificó la posición inicial de esta banda ni en las arcillas naturales ni en las TMA-arcillas.

La banda a 1618 cm^{-1} correspondería a la unión N-H típica de la arcilla orgánica y la presencia de tolueno suaviza esta banda.

Las pequeñas bandas diagnósticas de tolueno son más notables en las arcillas sin TMA^+ . Algunas bandas de muy baja intensidad se observaron en las arcillas naturales B1, B2 y Ja, por ejemplo, las de vibración en el plano del anillo aromático (1181 y 1115 cm^{-1}). En este sector, en general, las bandas diagnósticas del tolueno en las TMA-arcillas se encuentran solapadas por las diagnósticas del catión TMA^+ (Figura 6.21).





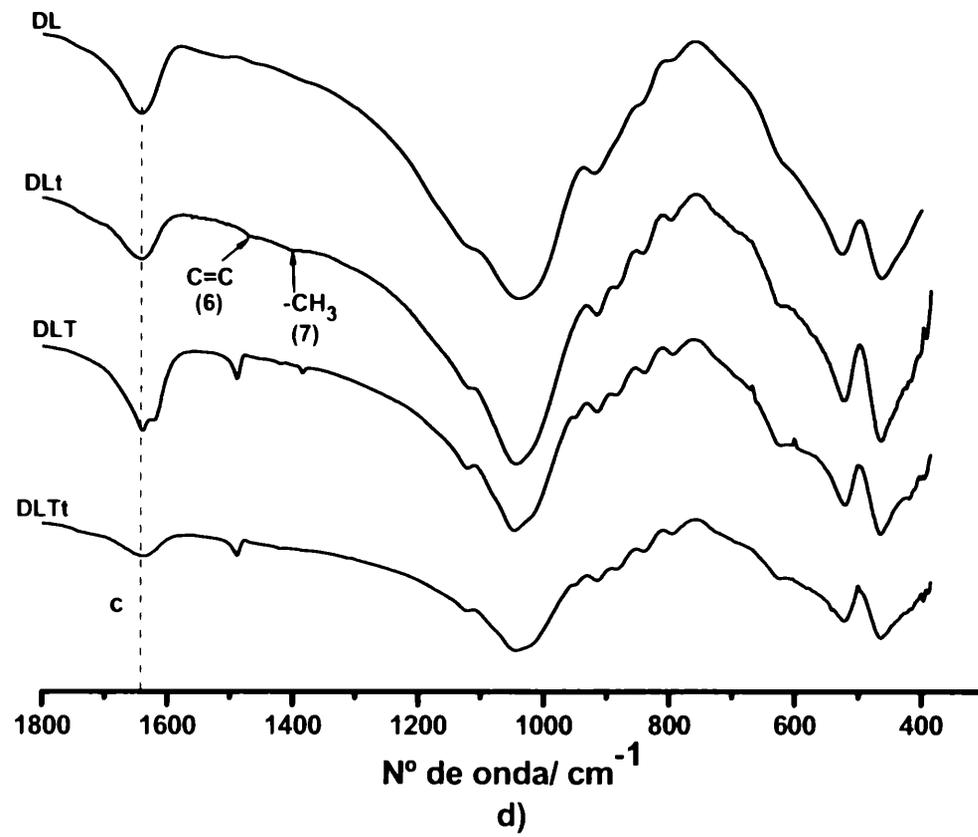


Figura 6.21. Espectroscopia en el infrarrojo. Rango 1800-380 cm⁻¹. Arcilla natural y tratada con de TMA⁺, antes y después de la retención de tolueno. a) muestras sin tolueno B1, B11T; muestras con tolueno B1t, B11Tt; b) muestras sin tolueno Ja, Ja1T; muestras con tolueno Jat, Ja1Tt; c) muestras sin tolueno B2, B21T; muestras con tolueno B2t, B21Tt; d) muestras sin tolueno DL, DL1T; muestras con tolueno DLt, DL1Tt.

6.4.4.3. Isotermas de Adsorción de las TMA-arcillas

Las isotermas de adsorción de tolueno presente en agua por las Tetrametilamonio (TMA)-arcillas, se muestran en la Figura 6.22. Se observó que las TMA-arcillas poseen isotermas de diferentes pendientes, exhibiendo un comportamiento no lineal y no Langmuir a concentraciones de equilibrio bajas, indicando una competencia del tolueno con el agua remanente en la superficie de la arcilla. A concentraciones de equilibrio de intermedias a altas la isoterma tiende a ser lineal, marcando un medio de partición creado por la cantidad creciente de tolueno en solución y la interacción tolueno-arcilla orgánica a altas concentraciones de tolueno en agua sería por afinidad hidrofóbica.

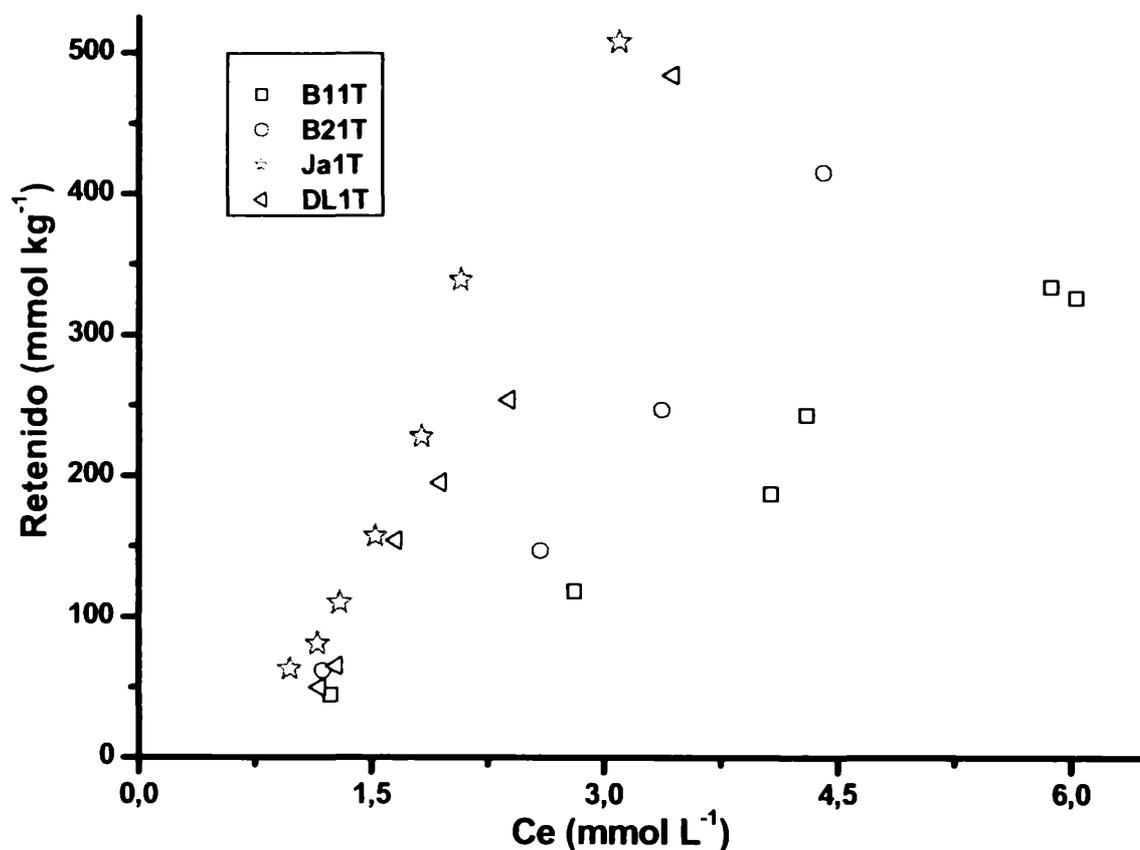


Figura 6.22. Isotermas de adsorción de tolueno en agua por TMA-arcillas.

En la Figura 6.22 se observó que la mayor pendiente correspondería a la isoterma de la muestra Ja1T, seguidas por DL 1T, B21T y por último B11T. El orden decreciente en pendiente podría estar relacionado al aumento en la cantidad de agua inicial que presenta cada arcilla orgánica. La cuantificación de agua inicial en cada TMA-arcilla se realizó por termogravimetría en el rango de 25 °C a 240 °C. Observándose que la muestra Ja1T posee menor cantidad de agua inicial (6,4%), seguida por DL1T (8,9%), B21T (9,2) y B11T (12,1%) (Tabla 6.11, Capítulo 6.3).

Este orden de retención también podría estar relacionado a la cantidad de material orgánico presente en cada arcilla orgánica. De acuerdo a la Tabla 6.11 del Capítulo 6.3, la cantidad de material orgánico presente es equivalente a la suma de la pérdida de masa resultante de la columna diferencia (TMA-arcilla)-(arcilla) en el rango 240 °C-440 °C y 440°C-1000 °C, y estaría asociado directamente con el orden en la eficiencia de retención de las TMA-arcillas: Ja1T (4,7 + 2,5= 7,2%); DL1T (2,4 + 1,8= 4,2%) B21T (1,6 + 1,9= 3,5%) y B11T (2,1 + 0,2= 2,3%). Por lo tanto, la cantidad de material orgánico retenido en cada arcilla influenciaría en la cantidad de tolueno que adsorbe cada TMA-arcilla. A su vez, la presencia de agua remanente en la superficie de la TMA-arcilla podría reducir la interacción entre el tolueno y TMA⁺.

En base a los resultados obtenidos, se observó que las isothermas de adsorción de tolueno en agua por TMA-arcillas no se ajustaron a ninguno de los modelos de adsorción explicados en el Capítulo 4. Aunque, se observó, que la superficie de las TMA-arcillas tiene una buena eficiencia de adsorción con el aumento de la concentración.

A bajas concentraciones agregadas de tolueno en agua, la turbidez del líquido sobrenadante hizo dificultosa la medición del tolueno en solución por el método espectrofotométrico en el UV-visible, utilizado para poder inferir la cantidad de tolueno retenido por la TMA-arcilla. El no agregado de un floculante a este sistema en estas condiciones se justifica por tratar de no hacer modificaciones mayores para respetar un comportamiento casi natural de la retención de tolueno en agua. Algunas de las soluciones más naturales serían: mayor agregado de TMA⁺ a la arcilla (no sería comparable con las otras arcillas orgánicas ya que sólo se utilizó una vez la CIC), o evaporación de agua para lograr una mayor concentración de tolueno, generando un fenómeno equivalente al observado a altas concentraciones de equilibrio de tolueno en agua (señalado en el siguiente párrafo).

La adsorción de tolueno por la TMA-arcilla se incrementa a concentraciones intermedias de tolueno, fenómeno que es atribuido a la interacción directa entre la superficie libre de la arcilla (superficie siloxano) y el anillo aromático sumado a la interacción existente entre el TMA⁺ y la molécula de tolueno (Kukkadapu y Boyd, 1995). A altas concentraciones de equilibrio de tolueno, se originaría una interacción entre anillos aromáticos (fenil-fenil) sólo posible cuando existe alta cantidad de soluto presente, generando un medio de partición (Ruan *et al.*, 2008).

Pocos autores trabajaron con TMA-arcillas para retener tolueno en solución acuosa. Lee *et al.*, (1989, 1990), estudiaron las características adsorptivas de organo-esmectitas preparadas a partir de intercambiar los iones metálicos presentes en la esmectita, tetrametilamonio (TMA⁺) o también llamado pequeño catión orgánico. El pequeño catión TMA⁺ se dispone en forma

discreta sobre la superficie de esmectita y las isothermas de adsorción de benceno, tolueno y o-xileno por TMA-arcillas fueron no lineales. Estos autores también observaron que la adsorción de benceno en agua fue mayor en comparación con tolueno y o-xileno en agua.

Kukkadapu y Boyd (1995) Tetrametilamonio-esmectitas (TMA-arcillas) fueron preparadas y utilizadas como adsorbentes de una serie de hidrocarburos aromáticos y clorados. Los resultados para tolueno indicaron que la hidratación del catión TMA^+ causa disminución en el espacio disponible para retener tolueno, exhibiendo isothermas no Lagmuir, no lineal.

Shen *et al.* (2004), trabajando con esmectitas tipo Na-Wyoming modificadas con el catión TMA^+ , evaluaron la eficiencia como adsorbente de benceno y tolueno en medio acuoso y a bajas concentraciones, encontraron que la adsorción en un sistema de múltiple soluto sería menor que en un sistema de soluto simple debido a la competencia en la adsorción. Las isothermas ajustaron a un sistema lineal.

Zhu *et al.* (2008a) estudiaron Li-montmorillonitas intercaladas con cationes TMA^+ en la adsorción de tolueno en agua, encontrando una isoterma de adsorción no lineal (no Lagmuir). Establecieron que los mejores valores de adsorción de orgánicos contaminantes se obtuvieron con bentonitas de baja carga modificadas con pequeños cationes orgánicos.

El rango de concentraciones iniciales en este trabajo de tesis superaron a las empleadas por otros autores que utilizaron TMA-arcillas para retener tolueno. La muestra denominada Ja1T demostró mayor eficiencia para adsorber tolueno en agua registrando mayor eficiencia de adsorción (K_d) para similares concentraciones de equilibrio.

6.4.4.4. Comentarios del ítem

- La cantidad de tolueno retenida, a partir de una solución 750 miligramos por litro, por las arcillas fue mayor con el agregado de TMA^+ a la misma, hasta valores equivalentes a la capacidad de intercambio catiónico. Para mayores agregados de TMA^+ el incremento en la retención de tolueno en agua es leve.

- Las isothermas de adsorción de tolueno en agua por las Tetrametilamonio (TMA)-arcillas a concentraciones de equilibrio bajas (menores a 1,2 mmol por litro) tienen un comportamiento no lineal y no Langmuir, indicando una competencia del tolueno con el agua el remanente en la superficie de la arcilla. A concentraciones de equilibrio de intermedias a altas la isoterma tiende a ser lineal, marcando un medio de partición creado por la cantidad creciente de tolueno en

solución y la interacción tolueno-arcilla orgánica a altas concentraciones de tolueno en agua sería por afinidad hidrofóbica.

- La pendiente creciente de cada isoterma de adsorción de tolueno presente en agua para las TMA-arcillas tendría una relación directa con la cantidad de carbono y el menor contenido de agua remanente presente en cada arcilla orgánica. Aunque la adsorción inicial también estaría influenciada por la superficie libre de la arcilla y el tamaño de la molécula de tolueno.

- La presencia de tolueno en las arcillas orgánicas preparadas con TMA⁺ en una cantidad equivalente a la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, no modificó la disposición en una sola capa que adopta el catión TMA⁺ entre las láminas de la montmorillonita, pero se comprobó que el tolueno generó el desplazamiento del agua remanente en la arcilla orgánica.

6.4.5. Comparación de retención de tolueno entre las TMA-arcillas y HDTMA-arcillas

Para establecer un orden comparativo de retención de tolueno en agua entre cada muestra y entre ambos grupos de arcillas orgánicas, se estimó el coeficiente de partición lineal, K_d , del tolueno para HDTMA-arcillas (K_{dH}) y TMA-arcillas (K_{dT}) (Tabla 6.14). Este coeficiente fue establecido a una concentración de equilibrio de $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Los valores de K_{dH} fueron mucho mayores que los correspondientes a K_{dT} para tolueno en agua. Según los valores del coeficiente K_d para una misma concentración de equilibrio se podría establecer el siguiente orden decreciente para las arcillas orgánicas: Ja1H>DL1H>B11H>B21H>Ja1T>DL1T>B21T>B11T. Esta observación demostraría la existencia de diferentes mecanismos y/o factores que podrían estar involucrados en la adsorción de tolueno en agua por los dos grupos de arcillas orgánicas.

Tabla 6.14. Coeficientes de partición lineal (K_d) de tolueno en agua y HDTMA/TMA-arcillas

Muestra	K_{dH} (L kg^{-1})	Muestra	K_{dT} (L kg^{-1})
Ja1H	258	Ja1T	70,1
DL1H	237	DL1T	53,3
B11H	196	B21T	48,8
B21H	140	B11T	44,4

6.4.5.1. Comentarios del ítem

- Para ambos grupos de arcillas orgánicas la cantidad de tolueno, a partir de una solución de 750 miligramos por litro, fue mayor en presencia de HDTMA⁺ y TMA⁺ y puede relacionarse a la cantidad del catión agregado, hasta valores equivalentes a la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla. Para mayores agregados del catión orgánico el incremento en la retención de tolueno en agua es leve.

- En general, la presencia de tolueno no modifica la disposición que adquieren los cationes orgánicos HDTMA⁺ y TMA⁺ entre las láminas de la montmorillonita, aun para altas concentraciones de tolueno.

-La presencia del grupo Si-CH₃ y la banda a 1090 cm⁻¹ se encontraron en las arcillas orgánicas y en las arcillas naturales con tolueno, comprobando la interacción del carbono con la superficie siloxano de la arcilla.

- Las isothermas de adsorción de tolueno en agua por las Tetrametilamonio (TMA)-arcillas a bajas concentraciones de equilibrio exhibieron un comportamiento no lineal y no Langmuir, sugiriendo una competencia inicial del tolueno con el agua remanente en la superficie de la arcilla. Con el aumento de la concentración de equilibrio estas isoterma desarrollaron un comportamiento lineal, al igual que para las Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA)-arcillas cuyas isothermas desarrollaron un comportamiento lineal pero en todo el rango de estudio. Este comportamiento se lo conoce como *fenómeno de partición hidrofóbica* y puede ser un mecanismo de retención muy eficaz en la eliminación de compuestos aromáticos similares al tolueno presente en un medio ambiente contaminado.

- La comparación entre los grupos de HDTMA-arcillas y TMA-arcillas y dentro de cada grupo de arcillas orgánicas estableció a partir del cálculo del *coeficiente de adsorción* a una concentración de equilibrio equivalente a 1,2 mmol kg⁻¹, el cual representa capacidad como adsorbente de tolueno presente en agua que tendría cada arcilla orgánica. El grupo de las HDTMA-arcillas mostraron una eficiencia para retener tolueno mucho mas significativa que el grupo de las TMA-arcillas en el siguiente orden decreciente de capacidad: Ja1H, DL1H, B1H, B2H, Ja1T, DL1T, B2T, B1T.

Capítulo 7

Conclusiones

Capítulo 7. Conclusiones

- Las arcillas naturales del tipo bentoníticas mostraron ser eficientes sólidos adsorbentes de tolueno luego de su modificación con cationes orgánicos.

- El tipo de catión orgánico (cadena carbonada corta y larga), seleccionados para esta tesis, modificaron las propiedades de las arcillas bentoníticas, llevándolas de carácter hidrofílico a organofílico.

- Se observó que la cantidad de tolueno retenida por las arcillas orgánicas, aumenta con el contenido de carbono hasta que el contenido de éste es equivalente a la cantidad del orgánico agregado que satura a la arcilla original.

- El mecanismo de adsorción de tolueno en agua por las arcillas orgánicas fue de *partición* para ambos tipos de arcillas orgánicas (cadena carbonada corta y larga).

-Las arcillas orgánicas preparadas con el catión de cadena carbonada larga mostraron mayor capacidad de retención de tolueno en agua.

- La eficiencia de las arcillas orgánicas para retener tolueno está directamente relacionada a :
- ✓ mayor contenido de carbono
 - ✓ menor porcentaje de agua inicial entre las láminas de las arcillas orgánicas
 - ✓ importantes espacios entre las láminas relacionados con una disposición y ordenamiento específicos del catión, no así para el catión de cadena carbonada corta que mostró una única disposición.

Capítulo 8

Referencias Bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Adam T., Mitschke S., Streibel T., Baker RR and Zimmermann R(2006) Quantitative puff-by-puff-resolved characterization of selected toxic compounds in cigarette mainstream smoke. *Chem. Res. Toxicol.*, 19, 511-520.

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) (2005). Toxicological review of toluene. Cas N° 108-88-3. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency Washington D.C.

Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR). Resumen de Salud Pública: Tolueno (Toluene). Septiembre de 2000. www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es

Aizpuru A., Dunat B., Christen P., Auria R., García-Peña I., Revah S. (2005) Fungal biofiltration of toluene on ceramic rings. *J. Envir. Engrg.* v131, Issue 3, pp. 396-402.

Aldazábal C., Manrique J., Orтели M.I., Martínez H., Calibrese U. (2005), Criteria for surveillance of work-related exposure to toluene. *Ciencia & Trabajo*, año 7, número 17, pp. 114-117.

Allo W.A., Murray H.H. (2006) Mineralogy, chemistry and potential applications of white bentonite in San Juan province, Argentine. *Applied Clay Science.* 25, 237-243.

Alther G.R. (1995), Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*, Vol. 15, No. 8, pp. 623-628.

Amarasinghe P.M., Katti K.S., Katti D.R (2009) Nature of organic fluid–montmorillonite interactions: An FTIR spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009) 97–105.

Annabi-Bergaya F. (2008) Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 141–148.

Aparicio Tarragona S.M. (2002) Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis doctoral de Universitat Rovira I Virgili. Departament de Química Analítica i Química Orgánica.

Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadia M. (2005) Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 185, 391–397.

Bailey and Chairman S.W. (1980) "Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay mineral". *American Mineralogist.* 65, 1-7.

Bailey S.W (1980), Structures of Layer Silicate. In Mineralogical Society. Monograph No 5. Crystal structures of minerals and their X-Rays identification. Brindley G.W., Brown G. Mineralogical Society and The Royal Society. pp197-248.

Bailey S.W (1982). Nomenclature for regular interstratifications. *American Mineralogist*, 67, 394-398.

Beall G.W. (2003), The use of organo-clays in water treatment. *Applied Clay Science*. 24, 11–20.

Beall G.W., Goss M. (2004), Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Appl Clay Sci* 27, 179-186.

Betega de Paiva L.B., Morales A.R., Valenzuela Díaz F.R. (2008) Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 1-2, 8-24.

Bergaya F. Lagaly G. (2000) History and Perspectives of Clay Science. Introductory lecture at the first Latin-American Clay Conference (LACC) held in Funchal, Madeira.

Bergaya F., Lagaly G. (2001), Introduction. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, 19,1–3.

Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G (2006), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, 1224 pp.

Boyd S.A., Mortland M.M., Chiou C.T. (1988), Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 652-657.

Brack A., (2006), Clay Minerals and the Origin of Life. *HandBook of Clay Science*. Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. Chapter 7.4. Elsevier, 1224 pp.

Bray H.J. Redfern S.A.T. (1999) Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite. *Phys Chem Minerals* 26: 591-600

Bradley G. W. (1945), Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 67, 975-981.

Brindley, G. W. (1966), CIPEA Nomenclature Sub-Committee, Minutes of meetings held June 20 and 23, Jerusalem, Israel. *Proc. Internat. Clay Conf*

Brindley G. W., Brown G. (1980), "Crystal Structures of Minerals and their X-Ray Identification". Mineralogical Society. Monograph No. 5. Mineralogical Society and The Royal Society.

Brown, G. (1955), Report of the clays minerals group subcommittee on nomenclature of clay minerals. *Clays Minerals Bulletin*, 2, 294-301.

Brown TJ., Hetherington LE., Hannis SD., Bide T., Benham AJ., Idoine NE., Lusty PA., MacKenzie AC. (2009) World Mineral Production 2003-07. British Geological Survey, 118 p.

Caballero E., Reyes E., Yusta A., Huertas F., Linares J. (1985) Las bentonitas de la zona sur de Cabo de Gata (Almería). *Geoquímica y Mineralogía. Acta Geológica Hispánica*, **20**, 3/4, 267-287

Cadena, F (1989) Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants. *Journal of Environmental Engineering*, 115, 4, 756-767.

Čapková P, Pospíšil M, Miehé-Brendlé J, Trchová M, Weiss Z, Dred R. L. (2000), Montmorillonite and Beidellite Intercalated with Tetramethylammonium Cations *J. Mol. Model.*, **6**, 600 – 607.

Carretero M.I (2002) Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science* 21 (2002) 155– 163.

Carrizosa MJ., Koskinen WC., Hermosín M del C (2004) Interactions of acidic herbicides bentazon and dicamba with organoclays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:1863–1866.

Chang M-L., Wu S-C., Chen P-J., Cheng S-C. (2003), Infrared investigation of the sequestration of toluene vapor on clay minerals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**, 9, 1956-1962.

Christidis GE. (1998) Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos Island, Greece. *Applied Clay Science* 13, 79–98.

Chen H, Yang R, Zhu K, Zhou W, Jiang M. (2002), Attenuating toluene mobility in loess soil modified with anion–cation surfactants. *Journal of Hazardous Materials B94*, 191–201.

Chen B., Zhu L., Zhu J. (2005) Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6093-6100.

Chichizola C., Garcia S., Ludueña B., Parra V., Sánchez H., Mastandrea, C (2003) Efectos Neuroendocrinos por Exposición Crónica al Tolueno. *Revista Argentina de Endocrinología y Metabolismo- RAEM*, **40**, 33.

Chin K.K., Ong S.L., Poh L.H., Kway H.L. (1996) Wastewater treatment with bacterial augmentation. *Water Science and Technology*. **33**, 8, 17-22.

Choi J-W., Yang K-S., Kim D-J., Lee C.E. (2009) Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. *Current Applied Physics* **9**, 694–697.

Chun Y., Sheng G., Boyd S. A. (2003), Sorptive characteristics of Tetraalkylammonium-Exchanged Smectite Clays. Department of Crop, Soil and environmental Sciences, University of

Arkansas and Department of Crop and Soil Sciences Department, Michigan State University. *Clays and Clay Minerals*, 51, No. 4, 415-420.

Churchman G.J. (1998), Modification of bentonite with different polycations for the uptake of aromatic hydrocarbons from water. *International workshop of Active Clays, La Plata*. p, 9-19.

Coates, J. (2000), Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed R.A. Meyers. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp 10815-10837.

Cosultchi A., Bosch P., Lara V.H. (2004) Adsorption of petroleum organic compounds on natural Wyoming montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 243, 53–61.

Cowan CT and White D. (1958) The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. *Trans. Faraday Soci.* 54, 691-697.

Cowan CT and White D. (1960) Adsorption by organo-clay complexe. *Clays and Clay Minerals*, 9, 458-467.

Cowan CT and White D. (1961) Adsorption by organo-clay complexe part 2. *Clays and Clay Minerals*, 10, 226-235.

Cravero F., Keith K.S., Murray H.H., Toth T. (2000) A white bentonite from San Juan Province, Argentine- geology and potential industrial applications. *Applied Clay Science*. 16, 31-34.

Cross, W., Iddings, J. P., Pirsson, L. V. & Washington, H. S (1903) *Quantitative Classification of Igneous Rocks*, Chicago, University of Chicago Press.

Curtis H y Barnes N.S. (2008), *Biología*. 7° Edición. Editorial Médica Panamericana.

Dellisanti F., Minguzzi V., Valdré G (2006) Thermal and structural propieties of Ca-montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear. *Applied Clay Science*, 31, 282-289.

Domínguez J.M., Schifter I. (1992) *Las arcillas: el barro noble*. Fondo de Cultura Económica, México. ISBN 968-16-3743-7. 80pp

Eisenberg D. (2003) Neurotoxicology and mechasnism of toluene abuse. *Einstein Quart. J. Biol. Med.* 19: 150-159.

El-Nahhal Y., Safi J. (2005), Adsorption of benzene and naphthalene to modified montmorrillionite. *Journal of Food, Agriculture and Environmental*, 3, 2, 295-298.

Emmerich K., Wolters F., Kahr G., Lagaly G. (2009). Clay profiling: the classification of montmorillonitas.

Enright AM., Collins G., O'Flaherty V. (2007). Low-temperature anaerobic biological treatment of toluene-containing wastewater. *Water research* 41, 1465 – 1472.

Farmer, V.C. (1968), Invited Review. Infrared spectroscopy in clay mineral studies. *Clay Minerals*, 7, 373-387.

Farhadian M., Duches D., Vachelard C., Larroche C. (2008) BTX removal from polluted water through bioleaching processes. *Applied biochemistry and biotechnology*. v 151, 2-3, 295-306

Fripiat JJ., Servias A., Leonard A. (1962) Adsorption des amines par montmorillonitas. *Bull. Soc. Chim, France*, 635-644.

Gemeay A. H., El-Sherbiny A. S, and Zaki A. B. (2002) Adsorption and Kinetic Studies of the Intercalation of Some Organic Compounds onto Na⁺-Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 245, 116–125

Giles C.H., Smith D and Huitson A (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765.

Gieseking J.E. (1939) The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay mineral. *Soil Sci.* 47, 1-14.

Gitipour S., Bowers M.T., Bodocsi A. (1997), The Use of Modified Bentonite for removal of Aromatic Organics from Contaminated Soil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196, p. 191-198.

González -Bonorino F (1972), *Introducción a la Geoquímica. Ciclo geoquímico exógeno. Serie monográfica de la Fundación Bariloche*, 139 páginas.

Greempeace Argentina (2004) *Resumen de los Impactos Ambientales sobre la salud de los Rellenos Sanitarios. Segunda revisión. Campaña contralas Sustancias Toxicas.*

Greene-Kelly, R. (1957) The montmorillonite minerals (smectites): in *The Differential Thermal Investigation of Clays*, R. C. Mackenzie, ed., Mineralogical Society, London, 140-164.

Grim E.R., Kulbicki G. (1961) Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *The American Mineralogist.* 46, 1329-1369.

Grim RE. (1962), *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York, 422 pp.

Grim, RE. and Güven, N. (1978) *Bentonites-Geology, Mineralogy, Properties, and Uses*: Elsevier, Amsterdam, 256 pp.

Grim R.E. (1988), The history of the development of clays mineralogy. *Clays and Clay Minerals*. 36,2, 97-101.

Groisman L, Rav-Acha C, Gerstlb Z, Mingelgrinb U. (2004), Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. *Applied Clay Science*, 24, 159– 166.

Guggenheim, S. y Martin R.T. (1995) Report. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clay and Clays Minerals*. 43, 2, 255-256.

GSA Resource Inc: www.gsaresources.com.

Guggenheim, S., Adams, J.M, Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., and Stanjek H. (2006) Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association international pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*. 54, 6, 761-772.

Hauser, E. A. (1950) Modified gel-forming clay and process of producing same: U.S. Patent 2,531,427.

He H., Frost L. R., Zhu J. (2004) Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A* 60, 2853–2859.

He, H., Frost, R.L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Kloprogge, T. (2006 a), Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31, 262–271.

He H., Duchet J., Galy J., Gérard J.F (2006 b) Influence of cationic surfactant removal on the thermal stability of organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 202–208.

Hedley C.B., Yuan G., Theng B.K.G.(2007) Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied Clay Science*, 35, 180–188

Hendricks, S. B (1942) Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *J. Geol.* 50,276-290.

Hinz C (2001) Description of sorption data with isotherm Equations. *Geoderma*, 99, 225–243.

Hofmann U., Endell K., Wilm D. (1933) Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. (Das Tonmineral der Bentonittone.) Z Kristallogr. 86 ,340-348

Hofmann U (1962) The Chemical rudiments the Greek vase painting. Angew. Chem. 74. 397-442.

Horning G., Northcott K., Snape I., Stevens G. (2008) Assessment of sorbent materials for treatment of hydrocarbon contaminated ground water in cold regions. Cold Regions Science and Technology 53, 83–91.

Huggett JM. (2005) Clays and Their Diagenesis. Sedimentary Rocks. Clays and Their digenesis, pp 62-70.

Impiccini A., Vallés J.M. (2002) Los depósitos de bentonita de Barda Negra y cerro Bandera, departamento Zapala, provincia del Neuquén, Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 57, 305-314.

Instituto Nacional de Estadísticas y Censos de la Republica Argentina (INDEC). Minería. Minerales y Rocas de aplicación. www.indec.mecon.ar . Periodo 2003-2007.

Janeba D, Čapková P, and Weiss Z (1998). Molecular Mechanics Studies of Montmorillonite Intercalated with Tetramethylammonium and Trimethylphenylammonium. J. Mol. Model., 4, 176 – 182.

Jaynes W.F., and Boyd S.A. (1991a) Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. Soil. Sci. Soc. Am. J. 55, 43-48.

Jaynes, W.F. and Boyd, S.A. (1991b) Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. Clays and Clay Minerals, 46, 10–17.

Jaynes W.F., Vance G.E. (1996) BTEX Sorption by Organo-Clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complex. Soil Sci. soc. Am. J. 60: 1742-1749.

Jaynes W.E, Vance G.E. (1999), Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations. Clays and Clay Minerals, 47, 3, pp. 358-365.

Johnston C.T. (1996), Sorption of organic compounds on clay minerals: A surface functional group approach. Agronomy Department. Crop, Soil and Environmental Sciences 1150 Lilly Hall, Prudue University.

Jordan J. W. Jr. (1949) Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. J Phys Colloid Chem 53 294-306

Jordan J. W. Jr., B. W. Hook, C. M. Finlayson (1950) Organophilic bentonites. II. *J Phys Colloid Chem* 54 1196-1208

Jordan J. W. and F. J. Williams (1954) Organophilic bentonites III. Inherent properties. *Kolloid-Zeitschrift* 137 40-48.

Jordan, J. W. (1960) Modified clay complexes and method of preparation: U.S. Patent 2, 966. 506.

Jordan J.W. Jr (1975), *The Chemistry of Clay—Organic Reactions*. *Clays and Clay Minerals* v. 23; no. 4; p. 336

Kaufhold S., Dorhmann R., Ufer K., Meyer FM. (2002). Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. *Applied Clay Science* 22, 145– 151.

Knight, W. C. (1898) Bentonite: *Eng. Min. J.* 66, 491.

Kogel JE., Trivedi NC., Barker JM., Krukowski ST. (1994) *Industrial minerals and rocks: commodities, markets, and uses*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration. USA.

Koh S-M., Dixon J.B. (2001), Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science* 18, 111–122.

Konta, J. (1995), Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, 10, 275-335.

Kukkadapu R. K., Boyd S. A. (1995), Tetramethylphosphonium- and Tetramethylammonium smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: Effect of water on adsorption efficiency. *Crop and Soil Sciences Department, Michigan State University. Clays and Clay Minerals*, 43, No. 3, 318-323.

Lagaly G., Beneke K., Weiss A. (1975) Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *Am. Mineral*, 60, 642-649.

Lagaly G. (1981), Characterization of clays by organic compounds, *Clay miner.* 16, 1-21.

Lagaly, G. (1982), Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays Clay Minerals*, 30, 215-222.

Lagaly G. (1984), Clay-organic intercalations, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A311, 315-332.

Laird DA., Scott AD., Fenton TE (1989). Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. *Clays and Clay Minerals*, 37, 1, 41—46.

Lee J-F, Mortland M.M., Boyd S.A., and Chiou C.T. (1989), Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium–smectite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85, 2953 – 2962.

Lee J-F, Mortland M, Chiou C.T, Kile D.E, Boyd S.A. (1990), Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities *Clays and Clay Minerals*, 38, 2, 113-120.

Lee SY and Kim SJ (2002) Expansion characteristics of organoclay as a precursor to Nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 211, 19-26.

Lee, S. Y., Kim, S. J., Chung, S. Y., Jeong, C. H. (2004), Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. *Chemosphere*, 55, 781-785.

Lee, S. Y., W. J. Cho, P. S. Hahn, M. Lee, Y B. Lee, K. J. Kim (2005), Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants. *Applied Clay Science* 30 174– 180.

Le Maitre RW. (2002) *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks.*, Cambridge, Cambridge University Press.

Li Y., Gupta G (1994) Adsorption / Desorption of toluene on clay minerals. *Journal of Soil Contamination*, 3, 2, 127-135.

Li J., Zhu L., Cai W. (2006) Characteristics of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 281, 177–183.

Li Z., Jiang W-T., Hong H (2008) An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta Part A* 71, 1525–1534.

Lo, I.M., Lee, S.C.-H., Mak, R.K.-M. (1998) Sorption of nonpolar and polar organics on dicyldimethylammonium-bentinite. *Waste Manage. Res.* 2, 129–138

Lo I.M.C., Yang X-Y. (2001), Laboratory Investigation of the Migration of Hydrocarbons in Organobentonite. *Environ. Sci. Technol.* 35, 620-625.

Ma Y., Zhu J., He H., Peng Y., Wei S., Dong L. (2010) Infrared investigation of organo montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A* 76, 122–129.

Madejová J., Komadel P (2001) Baseline studies of the clay minerals society source Clays: infrared methods. *Clays and Clays Minerals*, 49, 5, 410-432.

Madejová, J. (2003), FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 31, 1-10.

MacEwan D.M.C. (1944) Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays. *Nature* 154, 577-578.

Mac Ewan D.M.C. (1961) Montmorillonite Minerals. Ch. 4, p 192, in *The X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals*, 2nd Ed. (G. Brown, Ed.). Mineralogical Society, London.

MacEwan D.M.C., Wilson M.J. (1980) Interlayer and Intercalation Complexes of clay minerals. In *Mineralogical Society. Monograph No 5. Crystal structures of minerals and their X-Rays identification*. Brindley G.W., Brown G. Mineralogical Society and The Royal Society. pp197-248.

Mackenzie, R.C. (1959), The classification and nomenclature of clay minerals. *Clays Minerals Bulletin*, 4, 52-66.

Mackenzie, R.C. (1970), *Differential thermal analysis. Fundamental aspects. Vol. I & II*. Academic Press. London and New York.

Marconi C.R. (1998) Bentonites in Argentina. *Minarco S.A. International workshop of Activated Clays. La Plata*. pp 97-107.

Martín, R.T., Bailey, S.W., Eberl, D.D., Fanning, D.S., Guggenheim, S., Kodama, H., Pevear, D.R., Šrodón, J. and Wicks, F.J. (1991), Comment. Report of the clay minerals society nomenclature committee: revised classification of clay materials. *Clays and Clay Minerals*, 39, 3, 333-335.

Marshall C E (1935) Layer lattice and base-exchange of clays. *Z Kristallogr* 91: 433.

Margulies I., Rozen H., Nir S (1988) Model for competitive adsorption of organic cations on clays. *Clays and Clay Mineral*, 36, 3, 270-276

Montaigne Fen (2002) La presión del Agua. *Revista oficial de la National Geographic*. Septiembre. pp 2-25.

Mortland, M.M.; Shaobai, S., Boyd, S.A. (1986). Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols, *Clays and Clay Minerals*, 34, p. 581-586.

Moronta A., Solano R., Ferrer V., Sánchez J., Choren E (2003) Estudio por TG-FTIR de la estabilidad térmica de esmectitas intercambiadas con organocaciones de diferente longitud de cadena. *Ciencia* 11, 2, 130-138.

Murray H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*. 17, 207–221.

Narine DR., Guy RD. (1981) Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, No. 3, 205-212, 1981.

Navrátilová Z., Wojtowicz P., Vaculíková L., Šugárková V. (2007), Sorption of alkylammonium cations on montmorillonite. *Acta Geodyn. Geomater*, 4, 3, 147, 59-65.

Nye JV., Guerin WF., Boyd SA. (1994). Heterotrophic activity of microorganisms in soils treated with quaternary ammonium compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (5), 944-951.

Odom I.E. (1984) Smectite clay minerals: properties and uses. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 311, 391-409.

Pala A. (2001) The effect of benzene, toluene, and o-xylene on COD removal in an aerobic fluidized bed reactor utilizing acetic acid as the main carbon source. *Environmental Engineering Science*. v18, 6, 337-345.

Pasto DJ; Johnson CR. (1981), *Determinación de estructuras orgánicas*. Editorial Reverté S, 577 páginas.

Ramos Vianna M.M.G., Dweck J., Kozievitc V.F.J., Valenzuela-Dia F.R., Büchler P.M. (2005) Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a brazilian natural bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 82 ,595–602.

Región de Murcia. España (2007) *Riesgos Químicos. Accidentes graves. Tolueno*. Consejería de Sanidad. Dirección General de Salud Pública. Servicio de Sanidad Ambiental. e-mail: sanambi@listas.carm.es

Ross, C. S. and Hendricks, S.B. (1945) minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays: u.s. geol. survey, prof. paper 205-b, pp. 23-79.

Rowland R (1944) Differential thermal analysis of clays and carbonates. Publication No. 25, Exploration and Production Technical Division, Shell Oil Co., Houston, Texas.

Ruan X., Zhu L., Chen B. (2008) Adsorptive Characteristics of the Siloxane Surfaces of Reduced-Charge Bentonites Saturated with Tetramethylammonium Cation. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (21), 7911-7917.

Seibold E., Berger W.H. (1996) *The Sea Floor. An Introduction to Marine Geology*. University of Chicago Press - Book Review. Editorial Springer. 3º Edición. pp 365.

Serrarlos Font J. (2000). Adsorció d'or i zinc amb resins impregnades xad-2. Superfície d'equilibri, un nou concepte per a l'adsorció. Tesis Doctoral. ISBN 84-8458-145-4. Universitat de Girona.

Serra R.M., Miró E.E., Boix AV (2010) FTIR study of toluene adsorption on Cs-exchanged mordenites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127, 182–189.

Serratosa JM., Rausell-Colom JA., Sanz J. (1984) Charge density and its distribution in phyllosilicates: Effect on the arrangement and reactivity of adsorbed species. *J Mol. Catal.* 27, 223-234.

Sharmasarkar S., Jaynes W., Vance G.F. (2000) BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA⁺. *Water, Air, and Soil Pollution* 119: 257–273.

Shen G., Xu S., Boyd S.A (1996) Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 1553-1557

Shen Y-H. (2002), Renoval of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. *Water Research*, 36, 1107-1114.

Shen X-Y., Lu Y-Y., Zhu L-Z., Lu S-Y. (2004) Sorption of BTEX mixtures to organobentonites. *Journal Environmental Sciences*. 16, 2. 222-225

Shih Y-H., Wu S-C. (2004) Kinetics of toluene sorption and desorption in ca- and cu-montmorillonites investigated with fourier transform infrared spectroscopy under two different levels of humidity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 9, pp. 2061–2067.

Shim H, Yang S-T. (2002) BTEX removal from contaminated groundwater by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a continuous fibrous-bed bioreactor. *V* 77, 12, 1308 – 1315.

Silverstein, R.M., Websterin, X. (1997), *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, J. Wiley and Sons, Inc., Ed.; New York Chichester Weinheim Brisbane, Singapore, Toronto, p.71-142.

Slade P.G., Gates W.P. (2004), The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. *Applied Clay Science*, 25, 93– 101.

Smith, C.R., 1934. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1561–1563.

Smith JA., Jaffe PR., Chiou CT. (1990) Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.*, 24 (8), 1167-1172.

Spark D (2003) Environmental Soil Chemistry. Editorial: Academic Press. 2° Edición. Estados Unidos, Saint Louis, pp 352.

Sposito G., Prost R. (1982) Structure of Water Adsorbed on Smectites. Chemical Reviews, 82, 6, 554-572.

Stevens JJ and Anderson SJ (1996) An FTIR study of water sorption on TMA- and TMPA-montmorillonites. Clays and Clay Minerals, Vol. 44, No. 1. 142-150.

Tamura K., Nakazawa H. (1996) Intercalation of N-alkyltrimethylammonium into swelling fluoromica. Clays and Clay Minerals, 41, 501-505.

Tatum, J.P., Wright, R.C. (1988) Organoclay materials. United States Patent 4752342.

Vaia R. A., Teukolsky R. K., and Giannelis E. P (1994). Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. Chem. Mater. 6, 1017-1022.

Velde (1995) Origin and Mineralogy of Clays: Clay and the environment. Editorial Springer, XV, 356 p. 182 illus., Hardcover.

Vidal, N.C., Volzone, C. (2006), Influencia de la cantidad agregada de Tetrametilamonio a una Bentonita para la Retención de Tolueno. Anais do 6° Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA 2006. Departamento de Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá, Agosto 2006. CD-ROM. Eixo 1, 23, pp5. Área Temática 1: Ambiente.

Vidal N.C., Volzone C. (2008 a) Captación de metilbenceno por una bentonita argentina modificada con una sal orgánica. Revista Cerámica y Cristal. Editorial Ciclo. Cerámica y Cristal 141 – Octubre. ISSN 0325 0229. www.ceramicaycristal.com.ar.

Vidal, Nuria C; Volzone, C. (2009). "Analysis of tetramethylammonium–montmorillonite and retention of toluene from aqueous solution". Applied Clays Science, 45, 4, 227-231.

Volzone C., Rinaldi J.O., Ortiga J. (2000 a), Different swelling of TMA (tetramethylammonium) - and HPD (hexadecylpyridinium) - montmorillonites in water and toluene media. Anais do 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro- S.P., p. 3801-3808.

Volzone, C., Rinaldi, J.O., Ortiga, J. (2000 b), Utilización de organo – bentonitas para la retención de tolueno en agua. Anales de las VI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Salta, Argentina, 1, p.255-259.

Volzone C., Rinaldi J.O., Ortiga J. (2006) Retention of gases by hexadecyltrimethylammonium–montmorillonite clays. Journal of Environmental Management. 79, 247–252

Volzone C., Ortiga J. (2009) Adsorption of gaseous SO₂ and structural changes of montmorillonite. *Applied Clay Science* 44, 251–254.

Wang C.C., Juang L.C., Lee C.K., Hsu T.C., Lee J.F., Chao H.P (2004) Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 27–35.

Weaver C.E y Pollard L.D. (1973) *The Chemistry of clay minerals, Technology & Engineering*. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, pp 213.

Wyoming Mining Association: www.wma-minelife.com

Xi Y., Ding Z., He H., Frost R.L. (2004), Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 116–120.

Xi Y., Ding Z., He H., Frost R.L (2005) Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochimica Acta Part A* 61, 515–525.

Xi (2006) Synthesis, characterisation and application of organoclays. Thesis Doctor of Philosophy. Queensland University of Technology. School of Physical and Chemical Sciences. Inorganic Material Research Group.

Xi Y., Zhou Q., Frost R., He H (2007) Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 347-353.

Xiao W., Zhan M., Li Z. (2003) Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites. *Materials and Design* 24, 455–462

Xie, W., Gao, Z., Lui, K., Pan, W., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A. (2001a), Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica acta*, 367-368, 339-350.

Xie, W., Gao, Z., Lui, K., Pan, W., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A (2001b) Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chem. Mater*, 13, 2979-2990.

Xu S., Boyd S.A. (1995) Cationic Surfactant sorption to a Vermiculite Subsoil via Hydrophobic Bonding. *Environ. Sci. Technol.* 29, 312-320.

Xu L., Zhu L (2009) Structures of OTMA- and DODMA-bentonite and their sorption characteristics towards organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 331, 8–14

Yariv S., Lahav N., Lancher M. (1976) NOTE. On the mechanism of staining montmorillonite by benzidine. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 24, pp. 51-52.

Yariv S., Cross H. (2002) *Organo-Clays Complexes and Interactions*. CRC Pres, Estados Unidos, pp 688.

Yariv S (2004) The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: An overview. *Applied Clay Science* 24, 225– 236.

Yilmaz N., Yapar S. (2004), Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science*, 27, 223– 228.

Yue Z., Economy J. (2005) Nanoparticle and nanoporous carbon adsorbents for removal of trace organic contaminants from water. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 477–487.

Zhang ZZ; Sparks DL; Scrivner NC (1993) Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays. *Environ. Sci. Technol*, 27, 1625-1631.

Zhao Y.X., Ding M.Y., Chen D.P. (2005) Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water. *Analytica Chimica Acta*. 542, 193–198.

Zhou Q., Frost R., He H., Xi Y., Liu H (2007) Adsorbed *para*-nitrophenol on HDTMAB organoclay—A TEM and infrared spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 357–363.

Zhu J., He H., Guo J., Yang D., Xie X. (2003) Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonite. *Chinese Science Bulletin* 48(4):368-372.

Zhu R., Zhu L., Xu L. (2007a) Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 204, 221-227.

Zhu R., Zhu L., Xu L., Ruan X. (2007b) Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 304, 41-48.

Zhu L., Ruan X., Chen B., Zhu R. (2008a) Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethylammonium cation. *Chemosphere*. 70,1987–1994

Zhu R, Zhu L., Zhu J., Xu L. (2008b) Structure of cetyltrimethylammonium intercalated hydrobiotite. *Applied Clay Science* 42, 224–231.

Zhu R, Zhu L., Zhu J., Xu L. (2008c) Structure of surfactant–clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs. *Separation and Purification Technology* 63 156–162.

TRABAJOS PUBLICADOS HASTA LA ACTUALIDAD OBTENIDOS A PARTIR DE LA TEMATICA DE TESIS

Vidal Nuria, Volzone Cristina (2010), Estudio sobre retención de cetiltrimetilamonio por una montmorillonita argentina. 8° EBA - Encuentro brasileño de adsorción. Foz do Iguazú, Brasil, 19 al 22 de septiembre. ISSN 2178-5600.

Vidal, N.C., Volzone C. (2009), Modificación de un material sílico-aluminoso laminar por activación orgánica. Evaluación para su uso en purificación de aguas conteniendo tolueno. Congreso SAM/CONAMET 2009. Buenos Aires, 19 al 23 de octubre, 1919-1924.

Vidal Nuria, Volzone Cristina (2009), Intercalación de un catión orgánico en una bentonita para aumentar su capacidad de adsorción de tolueno en agua. Simposio sobre adsorción adsorbentes y sus aplicaciones, San Luis. 23 al 27 de febrero. Resumen.

Vidal, Nuria C; Volzone, Cristina (2008) Utilización de una bentonita argentina para la retención de tolueno. Activación con catión orgánico. IX Jornadas argentinas de tratamiento de minerales, San Juan. 20 al 25 de octubre, pp 86- 91.

Vidal N.C., Volzone C. (2008 b), Comparación de la capacidad de retención de tolueno por dos organoarcillas preparadas con diferentes compuestos orgánicos. 7° EBA – Encuentro Brasileño de Adsorción - Campiña Grande Paraíba Brasil – 23 al 27 de Junio. ISBN 978-85-89674-46-1.

Vidal, N.C., Volzone, C. (2007), Materiales adsorbentes de tolueno a partir de arcillas. Actas Congreso binacional SAM-CONAMET Jornadas MAMET 2007. San Nicolás. Buenos Aires, Argentina 4 al 7 de Septiembre, pp5. ISBN 978-950-42-0094-9.

Vidal N.C; Volzone C. (2007), Aplicación de materiales silicoaluminosos laminares como adsorbentes. Taller Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales. 2do. Taller de Enseñanza de la Ciencia e Ingeniería de Materiales (TANAMAT). 19 y 20 de Octubre. Mar del Plata. Resumen expandido. pp2.

Vidal N.C; Volzone C. (2006), Evaluación del uso de bentonitas orgánicas para la retención de tolueno". Actas VII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, San Juan. 25 al 27 de Octubre. p 131-135.

Vidal, N.C., Volzone, C., Ortiga, J. (2005), Retención de CH₄ y CO₂ por diferentes bentonitas tratadas con orgánicos. Actas Congreso binacional SAM-CONAMET Jornadas MAMET 2005. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina 18-21 de octubre, ISBN 987- 22443-0-8, pp5.

Anexo

Anexo

Caracterización de fases mineralógicas por difracción de rayos X (DRX)

Tabla 1. Identificación con Powder Diffraction File (PDF) y fórmula empírica

Fase mineralógica	B1	B2	Ja	DL
Montmorillonita (m)	N° de PDF (00-013-0135) $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N° de PDF (00-029-1498) $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N° de PDF (00-013-0135) $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N° de PDF (00-029-1498) $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cuarzo (q)	N° de PDF (00-003-0444) SiO_2	N° de PDF (01-079-1910) SiO_2	N° de PDF (01-079-1910) SiO_2	N° de PDF (01-079-1906) SiO_2
Feldespato Cálculo (f1)	-	N° de PDF (00-041-1486) $\text{Al}_2\text{CaO}_8\text{Si}_2$	-	-
Feldespato Sódico (f2)	-	-	N° de PDF (00-009-0456) NaO_8Si_4	N° de PDF (00-041-1480) $\text{Al}_{1.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{O}_8\text{Si}_{2.8}$
Cristobalita (c)	N° de PDF (01-082-1405) SiO_2	-	N° de PDF (00-003-0267) SiO_2	N° de PDF (00-003-0267) SiO_2

Reflexiones hkl de las esmectitas de las muestras utilizadas

B1 – Ja

Montmorillonita



PDF N° 00-013-0135

No.	h	k	l	d [Å]	°2θ	I [%]
1	0	0	1	15,00000	5,887	100,0
2	0	0	3	5,01000	17,689	60,0
3	1	0	0	4,50000	19,713	80,0
4	0	0	4	3,77000	23,580	20,0
5	1	0	3	3,30000	26,998	10,0
6	0	0	5	3,02000	29,555	60,0
7	1	3	0	2,58000	34,743	40,0
8	0	0	6	2,50000	35,892	40,0
9	0	0	7	2,15000	41,989	10,0
10	2	0	0	2,26000	39,856	10,0
11	0	0	8	1,88000	48,376	10,0
12	2	1	0	1,70000	53,888	30,0
13	3	3	0	1,50000	61,799	50,0
14	0	6	0	1,49300	62,121	50,0

B2 - DL

Montmorillonita



PDF N° 00-029-1498.

No.	h	k	l	d [Å]	°2θ	I [%]
1	0	0	1	13,60000	6,494	100,0
2	0	0	3	5,16000	17,171	12,0
3	1	0	0	4,46000	19,891	65,0
4	1	0	5	2,56000	35,023	18,0
5	2	1	0	1,69000	54,233	8,0
6	0	6	0	1,49500	62,028	12,0

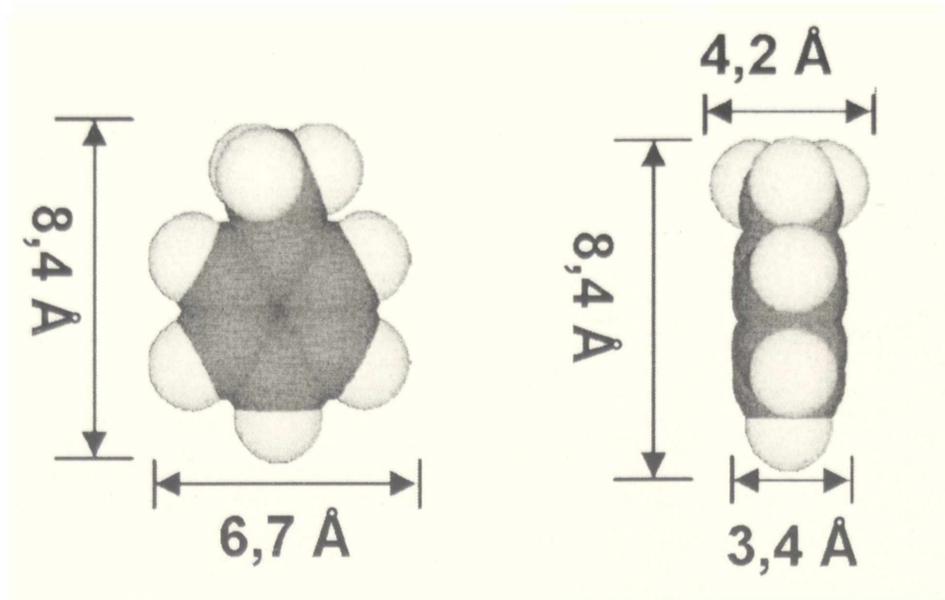


Figura 1. Disposición tridimensional de la molécula de tolueno

