

Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos

Héctor Riojas González, Pablo Gortáres Moroyoqui, Iram Mondaca Fernández, José de Jesús Balderas Cortés

Resumen: En este artículo, se discuten las sinergias logradas en mezclas de surfactantes o con otras sustancias para optimizar la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos en un lavado de suelos, la finalidad de mezclar es mejorar sus propiedades físico-químicas que las alcanzadas con los componentes individuales. También se evalúan teorías de modelación y los parámetros de interacción molecular para determinar la sinergia en mezclas.

Palabras clave: Sinergia, lavado de suelo, remediación, hidrocarburos, mezcla de surfactantes.

Abstract: In this article synergies achieved in mixtures of surfactants or other substances to optimize the remediation of soils contaminated with hydrocarbons in a soil washing are discussed, the purpose of blending is to improve their physical and chemical properties than those reached with the individual components. We also evaluate theories of modeling and molecular interaction parameters to determine the synergistic mixtures.

Keywords: Synergism, soil washing, remediation, hydrocarbon, surfactant mixtures.

Introducción

Debido a que el petróleo es el combustible más empleado en la actividad humana,¹ su incidencia en el medioambiente ha repercutido en los últimos 100-150 años.² Los hidrocarburos de petróleo siguen siendo usados como la principal fuente de energía y por tanto, generan gran contaminación ambiental a nivel mundial.³

Para la aplicación de la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos de petróleo, se debe considerar los siguientes factores:⁴

- El tipo del contaminante y sus características físicas y químicas determinan si un sitio requiere ser remediado y la manera en que el contaminante debe tratarse.
- La localización y características del sitio, así como el uso de suelo (industrial, residencial o agrícola), fundamentalmente afectan la meta de la limpieza y los métodos que pueden usarse para alcanzarla.
- Las características naturales de los suelos, sedimentos y cuerpos de agua, a menudo determinan las particularidades de los sistemas de tratamiento. Para suelos o lodos, el manejo del material a tratar (conversión del contaminante a

una forma en la que pueda tratarse y/o transportarse desde la fuente de la contaminación hasta el lugar de tratamiento), es el paso crítico en la mayoría de los procesos de tratamiento.

- Las capacidades de las tecnologías de remediación pueden variar ampliamente en función a las condiciones específicas del sitio. Las tecnologías de remediación pueden actuar conteniendo la contaminación, separando el contaminante del suelo o destruyendo el contaminante. El uso de una tecnología en particular depende, además de los factores mencionados, de su disponibilidad, fiabilidad (demostrada o proyectada), estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo.

Uno de los métodos de saneamiento para suelos contaminados con hidrocarburos que existe es el lavado de suelos (en inglés *soil washing/flushing*),⁵ el cual puede darse de dos formas: Lavado de Suelos *in situ*, que consiste en aplicar un flujo de surfactantes con agua (solución), a través de pozos de inyección o mecanismos de irrigación. La solución se infiltra a través de la matriz del suelo y lava los contaminantes a su paso, mientras se dirige a los pozos o zanjas de recuperación. La otra forma en que puede darse el lavado de suelos es fuera del sitio, que es un proceso de separación que usa una solución surfactante como solvente, mediante el cual los hidrocarburos se desorben de las partículas del suelo, quedando finalmente en bajas concentraciones, logrando con ello tener niveles aceptables de remediación. La aplicación de los surfactantes en la remediación se han empleado en varias ocasiones, obteniendo resultados exitosos en tecnologías de lavado de suelos.⁶

En muchas aplicaciones se utilizan mezclas de surfactantes en vez de surfactantes individuales, en algunos casos este efecto es involuntario ya que los surfactantes comerciales a veces son mezclas de materiales no homogéneos o con materia prima sin reaccionar. En otros casos se mezclan surfactantes puros con el propósito de mejorar las propiedades del producto.⁷⁻¹⁰ La optimización de mezclas de surfactantes en una solución acuosa es una parte importante de la formulación de muchos productos de limpieza comercial.¹¹



H. Riojas González

P. Gortáres

I. Mondaca

J. J. Balderas

Departamento de Recursos Naturales
Instituto Tecnológico de Sonora.
C.P. 85000 Ciudad Obregón, Sonora, México.
C-e: h.riojas@gmail.com, pgortare@itson.edu.mx

Recibido: 17/09/2010. Aceptado: 11/03/2011.

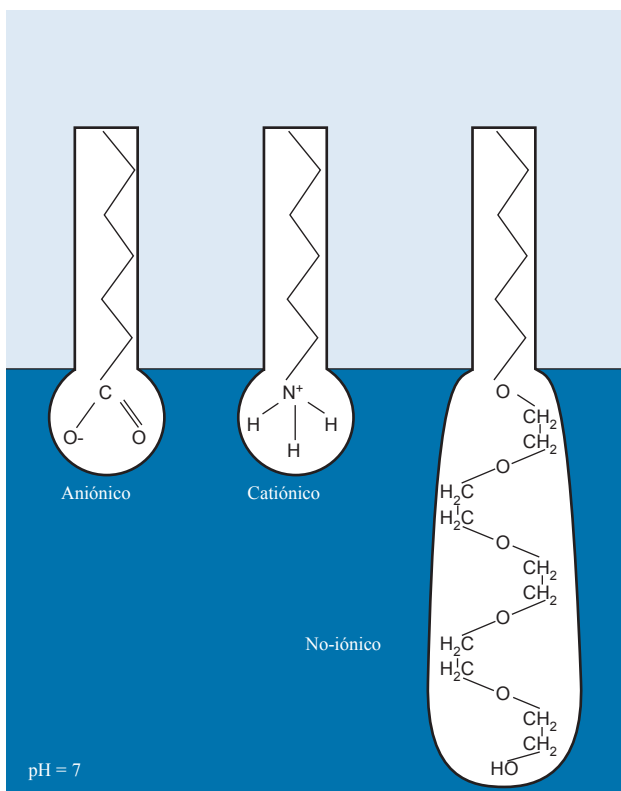


Figura 1. Clasificación de los surfactantes en cuanto a su carga iónica.

El objetivo de esta revisión es analizar y discutir sobre las sinergias generadas en la mezcla de surfactantes aplicados en el lavado de suelos contaminados con hidrocarburos.

Características de los surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfipáticas que poseen la capacidad de interactuar con una molécula que presenta a la vez un grupo polar (o hidrofílico) y un grupo apolar (hidrofóbico o lipofílico) y por lo tanto, ubicarse en la interfase de los mismos. Esta afinidad por las interfases es lo que les otorga sus principales características: disminuir la tensión superficial, reducir la tensión interfacial y aumentar la solubilidad.¹² Otra característica del surfactante es su tendencia en asociarse, esto ocurre en una acumulación de surfactantes, el cual comienza por adsorberse a las interfases disponibles, luego su concentración aumenta hasta que se forman las primeras micelas. La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable, la Concentración Crítica Micelar (CMC) se le llama al fenómeno de precipitación formada por la micelización que se produce en una concentración en particular.^{12,13,14}

Existen en general dos tipos de surfactantes, los sintéticos y los naturales, a estos últimos se les conoce como biosurfactantes. Usualmente se clasifican los surfactantes de acuerdo a su ionización en medio acuoso, los surfactantes poseen a la vez un grupo polar y otro apolar (Figura 1). Si en el grupo polar es iónico con carga negativa se llama surfactante aniónico, si por el contrario tiene carga positiva

entonces se trata de un catiónico, existen los que no tienen carga iónica a estos últimos se les conoce como surfactante no iónico (Figura 1).¹⁵

La isoterma de adsorción iónica de un surfactante (Figura 2) está conformada por cuatro regiones; a muy baja concentración de surfactante (monómeros de surfactante) se encuentra la Región I o la región de la ley de Henry, en la cual la adsorción es proporcional a la concentración del surfactante, la densidad de adsorción es tan baja que se produce la interacción insignificante entre las moléculas adsorbidas. Región II se caracteriza por un excedente de la Concentración Admicelar Crítica (CAC), La CAC es la concentración mínima de un agente surfactante capaz de formar admicelas (Figura 2), la cual ocasiona un rápido aumento en la adsorción debido a las interacciones entre moléculas de surfactante y el inicio de la cobertura de doble capa o la formación de Hemi-micelas, en la Región III los aumentos de adsorción son más lentos probablemente por los obstáculos entre los surfactantes adsorbidos y la heterogeneidad de la superficie, finalmente en la Región IV la adsorción es constante debido a que la concentración del surfactante excede de la Concentración Micelar Crítica (CMC).^{14,16,17}

La pérdida de surfactante implica reducir su concentración en la solución acuosa, lo que reducirá la solubilidad y esto implicará pérdidas en la eficiencia del lavado.¹⁸ El incremento del surfactante afecta el costo y este se puede volver algo prohibitivo cuando se requieren altas concentraciones de surfactantes, además la persistencia de los surfactantes o sus metabolitos pueden dar lugar a la migración fuera del sitio del tratamiento y por lo tanto podría plantear otro problema ambiental. La clave para conseguir la mejora del surfactante, es lograr reducir la concentración del surfactante para un buen lavado de suelo.¹⁹ Bajas concentraciones de surfactantes (por debajo de la CMC) son más aconsejables desde el punto de vista medioambiental y desde luego que también desde una viabilidad económica del tratamiento.²⁰

Si bien, la pérdida significativa del surfactante en el suelo puede perjudicar al tratamiento,²¹ no obstante, bajo algunas condiciones, por lo general a una concentración por debajo de la CMC, la aplicación de surfactantes en el suelo puede

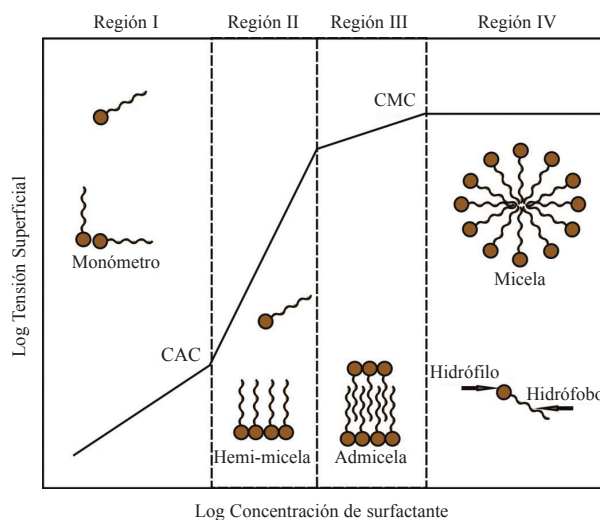


Figura 2. Isoterma de adsorción con sus cuatro Regiones (Imagen modificada de Fuangswadi).¹⁴

mejorar la adsorción de los contaminantes hidrófobos, esto es atribuido a la partición de los contaminantes hidrofóbicos en hemi-micelas formadas sobre la superficie del suelo.^{22,18}

Cuando el surfactante se adsorbe en una superficie sólida, ocasiona un proceso complejo, esta adsorción es una combinación de las interacciones electrostáticas, interacciones químicas, la cadena de interacción asociativa, la vinculación del hidrogeno y la desolvatación de adsorbato. Las interacciones electrostáticas son las más importantes para surfactantes aniónicos, esto tiene menos importancia o repercusión en los surfactantes no iónicos.²³

Los surfactantes no iónicos tiene una afinidad con la materia orgánica y por la arcilla, por lo que implica un problema para su aplicación.^{18,21} Por otra parte los surfactantes aniónicos forman micelas en mayores concentraciones en soluciones acuosas que los no iónicos^{24,25} y son más propensos a precipitarse en presencia de cationes divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}).

La interacción de mezclas de surfactantes puede producir importantes efectos en la interfase debido al cambio en la adsorción así como la densidad de carga en la superficie (gas-líquido).¹⁸ A pesar de que la adsorción de los surfactantes individuales en la interfaz sólido-líquido ha sido estudiada intensamente, existen mucho menos estudios de adsorción en la mezcla de soluciones de surfactantes.²³

Sinergia en mezclas de surfactantes

La eficiencia del lavado es función del tipo de surfactante, en muchas investigaciones se usan mezclas (soluciones mixtas) para mejorar la eficiencia del lavado y la reducción de los efectos secundarios inesperados, tales como la precipitación o la pérdida del surfactante por su adsorción en el suelo.²⁴⁻²⁸

En la mayoría de los casos cuando se mezclan deliberadamente los diferentes tipos de surfactantes, lo que se busca es la sinergia, es decir la condición cuando las propiedades de la mezcla son superiores a las alcanzadas con los componentes individuales por sí mismos (con ello se mejora la eficiencia de desorción del hidrocarburo), por lo tanto la sinergia es la energía de cambio molecular de la mezcla de surfactantes diferentes. Mezclas de surfactante aniónico y catiónico a menudo tienden a formar precipitados como consecuencia no tienen ningún valor práctico. Una característica típica de la mezcla de un iónico (aniónico/catiónico) con un no iónico es la sinergia o anti-sinergia (antagonismo) en las interfases (líquido/líquido o líquido/sólido), esta mezcla también puede aumentar o disminuir la CMC (Tabla 1).^{18,23,29-31}

Tabla 1. Propiedades de surfactantes en mezcla.

Tipo	^a CMC (mol/m ³)	^b Γ_{max} (10 ⁻⁶ mol/m ²)	^c Ideal A_{min} (10 ⁻²⁰ m ²)
AEO ₉ /SDS	0,11	3,0	71
AEO ₉ /CTAB	0,135	2,5	72
AEO ₉	0,10	2,3	
SDS	7,0	3,1	
CTAB	0,90	2,6	

^aCMC: Concentración Crítica Micelar.

^b Γ_{max} : Concentración máxima de superficie en exceso.

^cIdeal A_{min} : superficie mínima ideal por molécula en la interfase aire / solución.³³

La arcilla del suelo muestra gran afinidad con el surfactante no iónico, al momento de mezclarse, con los agentes surfactantes aniónicos pueden llegar a retrasar este fenómeno.²³ Del mismo modo, se puede lograr la reducción de la precipitación de los surfactantes aniónicos mezclándolos con los no iónicos.^{24,30} Muherei y Junin¹⁸ señalan en experimentos con mezclas de TX100 (Triton X-100) con SDBS (Dodecil bencen sulfonato de sodio) puede originar posibles pérdidas de monómeros de TX-100 en solución acuosa a la fase de equilibrio con el suelo (a través del mecanismo de adsorción) o en presencia de la fase del hidrocarburo (a través del mecanismo de partición).³² Esto afectará en gran medida el grado de sinergia en la formación de micelas mixtas, y puede ocasionar que la mezcla genere menos sinergia, por tanto es importante investigar si todavía se tiene sinergia después del equilibrio con el suelo y el contacto con la fase del hidrocarburo.¹⁸

Muherei y Junin²³ reportan que las mezclas Sodio Dodecil Sufato (SDS) con TX100, tienen propiedades superiores a los surfactantes únicos mostrando una reducción del 40% de pérdidas de superficie debido a su adsorción al suelo y una reducción aproximadamente del 60% para la remoción del hidrocarburo, tanto en la separación como en la adsorción. Algunos investigadores han encontrado que la adsorción de surfactante no iónico se restringe ante la presencia de los aniónicos para las micelas mixtas.¹⁸ Yang y Col.³³ mostraron que la cantidad de surfactante no iónico (TX-100) se reduce cuando se mezcla con aniónicos, misma conclusión luego Zhou y Zhu.¹³ De acuerdo con Mata³² la CMC de los surfactantes mixtos es más baja que el correspondiente al surfactante aniónico SDS y muy próximo al TX100 puro. También encontró una disminución de la CMC en la mezcla con un aumento de la fracción molar de TX100.

Huibers y Shah³⁴ estudiaron el índice de solubilización de 2 surfactantes nifenol (C9Poe 1,5 y C9Poe 12), el mejor índice de solubilización se logró mezclándolos. Torres y Col.³⁵ reportan que la mejor mezcla la tuvo con Span60/Tween 80 y Span20/Tween 20.

Volkering y Col.¹⁵ reportan el tratamiento de un suelo contaminado con gasóleo, el cual le agregaron Resol30, que es una mezcla de no iónicos biodegradables y aniónicos. El experimento ocasionó la movilización del aceite y con esto mejoró su biodegradación. Rickabaugh y Col.³⁶ realizaron un análisis más profundo en una concentración al 2% de agentes surfactantes y mezclas por lixiviación, los resultados mostraron que la mezcla tuvo una mayor remoción de hidrocarburos de 115 mg/kg el cual fue el mejor resultado, comparado con los resultados de los surfactantes individuales 97,5 mg/kg, 92,4 mg/kg y 69,5 mg/kg, del no iónico, aniónico y catiónico, respectivamente. Yang y Col.³³ demostraron que la mezcla de TX100 Triton y SDBS son significativos, sin embargo la mezcla de surfactantes puede producir que se disminuya y reduzca su rendimiento cuando se mezclan. Fountain y Col.³⁷ evaluaron 100 surfactantes para el lavado, del Tetracloroetileno (PCE), el mejor resultado se logro con la mezcla de Rexophos 25/27 (aniónico) y T-Det-N-9.5 (no iónico), esto demuestra que la eficiencia de los surfactantes depende del contaminante orgánico específico.⁷ Zhu y Col.³⁸ señalan que una solución mixta de lavado con 0,8% una mezcla de AE09-AES es más eficaz que de manera individual, la solución mixta es aproximadamente 10 veces más eficaz que el agua sola.

Muherei y Junin²⁰ reportan que con la presencia de SDS no solo reduce la adsorción de TX100 al suelo, además aumenta la solubilidad del contaminante (fenantreno). Esta mezcla de surfactantes no muestra efecto inhibitorio sobre la biodegradación por fenantreno por microorganismos degradadores durante 96 horas, del mismo modo, el poder de solubilización de las mezclas se encontró que es superior a los individuales. Yang y Col.³³ mostraron que la cantidad de TX100 se reduce cuando se mezclan con surfactantes aniónicos (SDS). Zhao y Col.²¹ concluyeron que la concentración de TX100 disminuye cuando se aumenta la cantidad de SDS (surfactante aniónico). Por lo tanto, se puede decir que la presencia de SDS reduce significativamente la adsorción y partición del TX100. Zhao y Col.²⁴ estudiaron mezclas de surfactante aniónico SDBS con surfactante no iónico Triton X-100, esta mezcla arrojó mejores resultados que de manera individual, esto fue debido principalmente a la reducción de la partición del no iónico y la adsorción por el suelo, así como una alta solubilidad de la mezcla. La sinergia se encontró con una CMC baja que con el SDS único, con un aumento de fracción molar de TX100.

Para una mezcla de surfactantes no iónicos/no iónicos deben poseer preferentemente un mismo grupo lipofílico. Si no es el caso, se puede producir un fenómeno llamada de fraccionamiento o reparto diferencial entre fases, en el cual ocurre que las diferentes especies de surfactantes se comportan de manera independiente. Este problema de fraccionamiento no ocurre con los surfactantes iónicos ya que dos surfactantes del mismo grupo polar pueden ser considerados como “compatibles” si sus cadenas lipofílicas difieren en menos de 10 carbonos.³⁹ Por lo tanto, es recomendable agregar en una mezcla de surfactantes no iónicos, una cierta cantidad de surfactantes de la misma familia que contenga de 6 a 8 grupos de oxido de etileno para reducir los efectos de fraccionamiento.⁴⁰

Sinergia en mezclas con otras sustancias

Existen algunos tratamientos del lavado de suelo y biorremediación en el que se aplican mezclas de surfactantes con otras sustancias, esto es debido probablemente a que no existe un surfactante universal que sea capaz de tratar un determinado contaminante o bien para mejorar el rendimiento de los ya existentes. Entre las diversas alternativas de mezclas se describen las más destacadas.

Surfactantes con biosurfactantes

El biosurfactante en su composición de ácidos grasos y su relación de hidrofobicidad / hidrofiliidad, puede aplicarse en formulaciones con mezclas de surfactantes sintéticos, y lograr reducciones de tensión interfacial ultra bajas, por lo tanto esta mezcla puede ser atractiva en costo-eficiencia y puede lograr una interfase óptima, en comparación con el surfactante individual.^{41,42}

Surfactantes con solventes

La presencia del solvente en las micelas de surfactante puede ocasionar una ampliación del tamaño en el núcleo y lograr una separación del contaminante por las micelas, los contaminantes orgánicos tienen una mayor afinidad a la par-

tición del núcleo micelar donde las moléculas del solvente se distribuyen, por lo tanto el rendimiento del surfactante con el solvente es mucho mayor que el surfactante individual para el proceso de lavado. La adición de disolventes (acetona) a una solución de surfactante permite un mejor rendimiento de lavado, esto debido a que el disolvente ayuda eficazmente a la disolución del contaminante hidrofóbico llevándolo a la fase acuosa de las partículas del suelo, con esto los contaminantes son transferidos de la fase sólida hacia la fase líquida o bien puede ser capturada por el núcleo micelar y en ambos casos se consideran válidos para el proceso de descontaminación.^{26,43}

Mezcla con sales minerales

Se mejora el lavado con los surfactantes iónicos adicionando Na^+ o bien NaCl (Cloruro de sodio), la adición del Na^+ y la combinación de surfactantes no iónicos mas iónicos han reportado ser técnicas eficaces para superar el problema de la dureza del suelo. También se ha reportado la utilización de Na-silicato como un secuestrador de Ca (calcio) para procesos de lavado.⁴⁴

Mezcla con polímeros

Una forma de solucionar el problema de la remoción de contaminantes en un suelo con baja permeabilidad o con una obstrucción en la zona contaminada, es agregando polímeros los cuales serán mezclados con los surfactantes, el objetivo de este, es evitar que el hidrocarburo forme emulsiones viscosas, con esto se logra que el surfactante tenga buenas propiedades de solubilización.⁴⁵

Surfactantes con aceites

El aceite vegetal es candidato para sustituir o mezclarlo con los disolventes orgánicos y surfactantes. El agregar aceite en el suelo puede ayudar a la remoción, la biodisponibilidad y actuar como un sustrato en el crecimiento de los microorganismos degradadores de hidrocarburos, el D-Limoneno por ejemplo, mejora su remoción al ser mezclado con surfactantes no iónicos.⁴⁶⁻⁴⁸

Surfactantes con alcohol

Los alcoholes mezclados con surfactantes forman puentes de hidrogeno con el agua, lo que hace más fácil que las micelas se transporten en la fase acuosa, por lo que sucede lo siguiente:

1. El alcohol puede tener el potencial para producir puentes de hidrogeno con el agua y lograr un equilibrio hidrofílico y lipofílico.
2. El surfactante al agregarse con el alcohol este producirá una solubilización más eficaz, esta sinergia en microemulsiones se le conoce como solución de surfactante con co-surfactante.

Los mejores resultados se reportan con alcoholes lineales, una buena mezcla se puede encontrar con el alcohol n-BuOH con el surfactante aniónico SAS.

La adición de alcohol permite a las mezclas de aniónicos-catiónicos formar microemulsiones evitando la precipitación y la formación de cristales líquidos.⁴⁹⁻⁵¹

Mezcla con biogénicos

Algunas mezclas comerciales de compuestos biogénicos, tales como ciclodextrinas, surfactantes fotogénicos de fracción soluble en agua, reportan efectos favorables como agentes solubilizadores, la mezcla de lecitina de soja con un extracto soluble en agua muestran prometedores resultados en el área de la biorremediación, capaces de mejorar la biodegradación y la no toxicidad, en un entorno ambiental amigable.⁵²⁻⁵⁴

Solución de surfactantes

Una solución de surfactante (uso comercial) se define como una mezcla de surfactantes, co-surfactantes (alcohol), impurezas (ceras, aceites, alcoholes) y uno o más sales minerales (NaCl, Na₂ SO₄). Sarbar y Col.⁵¹ obtuvieron tasas de recuperación de asfalto de 100% con soluciones de mezcla de surfactante, agua, cosolvente y co-surfactante.⁵¹

La manera de evaluar la existencia de una sinergia entre mezclas, se realiza de dos maneras, por medio de la medición de la tensión superficial y por medio de un modelo teórico.¹⁸

Modelos de Interacción Molecular y Sinergismo

La sinergia está influenciada por los tipos de interacciones moleculares en la solución, por la fuerza de Van der Waals, la fuerza de Coulomb y el enlace de hidrogeno. Todas estas interacciones se relacionan con la estructura molecular de los surfactantes, por lo tanto el estudio de la relación entre la estructura de los surfactantes es muy importante.⁵⁴ Aunque algunas reacciones sinérgicas entre ciertos surfactantes es conocida, y ha sido usada por varios años, la investigación de sinergismo en términos cuantitativos es muy reciente, y se basa en determinar las interacciones moleculares entre surfactantes. Conociendo las propiedades de los surfactantes individuales y los valores de los parámetros de interacción molecular, es posible predecir si puede haber sinergismo en una mezcla de surfactantes.^{56,57}

A menudo mezclas de surfactantes tienen un mejor desempeño que los surfactantes individuales. Existe un gran interés en el desarrollo teórico de modelos de simulación del proceso de micelización, los estudios de simulación se clasifican en 3 categorías: la dinámica molecular, la dinámica browniana y métodos de simulación de monte carlo.¹¹ Cuando se mezclan dos surfactantes con diferentes estructuras moleculares, el intercambio de la energía molecular a menudo se produce por el intercambio de las fuerzas intermoleculares entre ellos. El intercambio de energía molecular de la mezcla de surfactantes en monocapas se puede determinar con el siguiente modelo:



$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) / 2 \quad (2)$$

Donde ε_{AB} , ε_{AA} y ε_{BB} , son las interacciones de energía molecular A y B formando las moléculas pares A-B, A-A y B-B respectivamente. Con ayuda de la teoría de solución

regular y la teoría de Flory-Huggis, podemos obtener la ecuación experimental expresada por Rubing y la interacción molecular de Rosen:

$$\varepsilon = \beta RT / gN_0 \quad (3)$$

Donde, R , T , g y N_0 , es la constante del gas ideal, la temperatura del sistema, el número de ligando y el número de Avogadro, respectivamente.⁵⁵ Para que se cumpla una sinergia, debe mejorar la eficiencia de la reducción de la tensión superficial a un valor dado que sea menor a la concentración de cualquiera de los surfactantes individuales. Rosen⁵⁸ ha llegado a emplear ecuaciones para determinar la reducción de la tensión interfacial en la medición de la CMC y un análisis de las sinergias en monocapas mixtas y la formación de micelas mixtas, en un sistema mixto ideal, se puede predecir con la teoría de la mezcla ideal.¹⁴

$$\frac{1}{CMC_{ideal}} = \frac{\alpha}{CMC_1} + \frac{1-\alpha}{CMC_2} \quad (4)$$

Donde α es la fracción molar del surfactante 1 en la mezcla de solución y $(1-\alpha)$ es la fracción molar del surfactante 2. Debido a la interacción entre el surfactante 1 y 2 en soluciones mixtas. La CMC de una solución de surfactante mixta es siempre diferente de CMC ideal.¹⁸ Las dos propiedades fundamentales de los surfactantes es la formación de monocapas en interfases y las micelas en solución. Para mezclas de surfactantes, los fenómenos característicos son la formación de monocapas mixtas en la interfase y la de micelas mixtas. Los parámetros de interacción molecular para los mencionados fenómenos, pueden ser evaluados usando las ecuaciones 5-8, las cuales están basadas en la teoría de soluciones no ideales de los sistemas termodinámicos.⁵⁹ Las ecuaciones asociadas a la formación de la monocapa en la interfase son:

$$1 = \frac{\sum X^2, \ln\left(\alpha \frac{C_{12}}{x_1} C \Sigma_1^0\right)}{(1-X)^2 \ln\left[\frac{(1-\alpha)c_{12}}{(1-x_1)c_2^0}\right]} \quad (5)$$

$$\beta^x = \frac{\ln\left(\alpha \frac{C_{12}}{X_1 C_1^0}\right)}{(1-x_1)^2} \quad (6)$$

donde: α es la fracción molar del surfactante 1 en la solución, $1-\alpha$ a la fracción molar del surfactante 2 en la solución, X_1 la fracción molar del surfactante 1 en la monocapa mixta, C_1^0 , C_2^0 , C_{12} las concentraciones molares del surfactante 1 y 2 y la mezcla de ellos en solución, requeridas para producir un valor de tensión interfacial γ y β^x es el parámetro de interacción molecular, para la formación de la monocapa mixta.

Las ecuaciones asociadas con la formación de micelas mixtas son las siguientes:

$$1 = \frac{\sum (X_1^M)^2, \ln\left(\alpha \frac{c \Sigma_{12}^M}{x_1} C_1^M\right)}{(1-X_1^M)^2, \ln\left[\frac{(1-\alpha)c_{12}^M}{\sum (1-x_1^M)c_2^M}\right]} \quad (7)$$

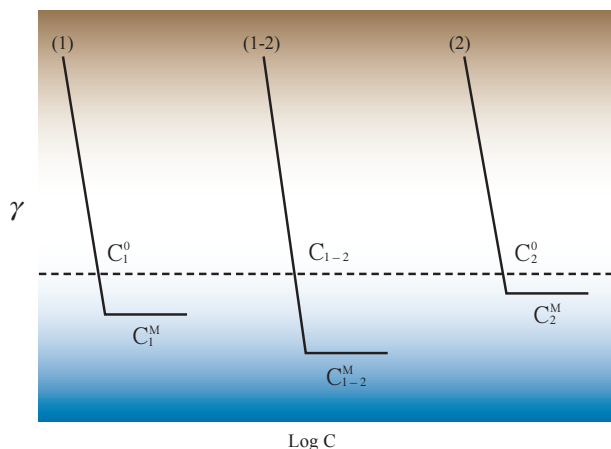


Figura 3. Evaluación experimental de β^α o β^M . (1) Surfactante puro 1; (2) Surfactante puro 2; (1-2) Mezcla del surfactante 1 y 2 a una fracción molar α fija en solución, en base a la medición de la tensión superficial en función de la CMC.

$$\beta^M = \frac{\sum \ln \left(\frac{\alpha C_{12}^{\Sigma M}}{X_1} C_1^M \right)}{(1 - X_1^M)^2} \quad (8)$$

donde: X_1^M es la fracción molar del surfactante 1 en la micela mixta, C_1^M , C_2^M , C_{12}^M son las concentraciones micelares críticas de los surfactantes individuales y su mezcla para un valor dado de α y β^M el parámetro que mide el grado de interacción entre dos moléculas de surfactantes diferentes en la micela mixta en solución acuosa.

La evaluación experimental de β^α y β^M se muestra en la Figura 3. En la cual se representan los valores de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de surfactante, donde: 1 es el surfactante 1 puro, 2 es el surfactante 2 puro y 1-2 es la mezcla de los surfactantes 1 y 2, a una fracción molar en solución α fija.

El valor de β está asociado con la energía libre de mezcla de los dos surfactantes. Las condiciones de sinergia, se dan cuando β tiene un valor negativo, esto indica una sinergia en la formación de micelas mixtas, un valor positivo indica antagonismo y si β tiene un valor de 0 indica que la formación de micelas mixtas es ideal.^{25,60,61}

Conclusiones

- Se observa por lo general que las mezclas de surfactantes, son excelentes agentes emulsionantes, que son muy utilizados en la industria (alimenticia, farmacéutica y cosmética) en el área de remediación también pueden ocurrir de la misma forma.
- La aplicación de sinergias en surfactantes en tecnologías de remediación tiene un gran potencial en la recuperación de sitios contaminados por hidrocarburos de petróleo.
- Las mezclas de surfactantes por lo general obtienen una CMC la cual es inferior en alguno de los compuestos puros, y se observa una estabilidad en la mezcla en función del HLB, los demás parámetros fisicoquímicos tienden a variar.

- La formulación de nuevas mezclas con la finalidad de lograr propiedades superiores a los productos empleados actualmente, es una excelente estrategia de innovación, el cual tendría el objetivo de lograr solucionar problemas actuales de contaminación y futuros.

Bibliografía

1. C. Schippers, K. Gressner, T. J. Mueller. *Biotechnol.* **2000**, 83,189–198.
2. K. C. Jones, J. A. Stratford, K. S. Waterhouse, E. T. Furlong, W. Giger, R. A. Hites, C. Schaffner, A. E. Johnston. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 95–101.
3. Q. Helmy, E. Kardena, Wisjnaprpto. *J. of Applied Sciences in Environ. Sanitation*, **2009**, 4, 207–218.
4. K. Sellers. *Lewis Publishers*, **1999**, 1, 326–330.
5. R. A. Iturbe. *Cuaderno técnico del Instituto de Ingeniería, UNAM, Vol. 1, México*, **1999**, pp. 1–9.
6. J. C. Mata-Sandoval, J. Karns, A. Torrents. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2000**, 16, 193–203.
7. D. -H. Lee, E. -S. Kim, H. -W. Chang. *J. Geosciences* **2005**, 9, 261–267.
8. H. Rivas, X. Gutiérrez. *Acta Cien. Ven.* **1999**, 50, 54–65.
9. B. Bravo, G. Chávez, A. Cáceres, F. Ysambert, N. Márquez. *CIENCIA* **2004**, 12, 323–330.
10. M. Bergstrom, J. C. Eriksson. *Langmuir* **2000**, 16, 7173–7181.
11. H. Gharibi, S. M. Hashemianzadeh, B. M. Razavizadeh. *Eng. Aspects* **2002**, 196, 31–38.
12. L. J. Raiger Iustman, N. López., *Rev. Química Viva* **2009**, 8, 146–161.
13. W. Zhou, L. Zhu. *Environ. Pollut* **2007**, 147, 350–357.
14. A. Fuangswasdi, A. Charoensaeng, D. A. Sabatini, J. F. Scamehorn, E. J. Acosta, K. Osathaphan, S. Khaodhjar. *J. of Surf. & Deter.* **2006**, 9, 21–28.
15. F. Volkering, Breure, A. M. Rulkens, W. H. *Biodegradation* **1998**, 8, 401–417.
16. A. Fuangswasdi, A. Charoensaeng, D. A. Sabatini, J. F. Scamehorn, E. J. Acosta, K. Osathaphan, S. Khaodhjar. *J. of Surf. & Deter.* **2006**, 9, 29–37.
17. A. D. Abdul, T. L. Gibson, D. N. Rai. *Ground Water* **1990**, 28, 920–926.
18. M. A. Muherei, R. Junin. *Asian J. Applied Sci.* **2009**, 2, 115–127.
19. A. Singh, J. D. Van Hamme, O. P. Ward. *Appl. aspects Biotechnol Advances*, **2007**, 25, 99–121.
20. M. A. Muherei, R. Junin. *Emirates J. for Eng. Research* **2007**, 12, 1–10.
21. B. Zhao, X. Chen, K. Zhu, L. Zhu. *Eng. Aspects* **2007**, 296, 167–173.
22. S. Haigh, *The Sci. of the Total Environ* **1996**, 185, 161–170.
23. M. A. Muherei, R. Junin. *Modern Appl. Sci.* **2008**, 2, 3–12.
24. B. Zhao, L. Zhu, K. Yang. *Chemosphere* **2006**, 62, 772–779.
25. M. J. Rosen. 4th Edn., Chapter 11., *Wiley-Interscience New York*, **2004**, ISBN-10: 0471478180 pp. 1–18.
26. W. Chu, C. Y. Kwan. *Chemosphere* **2003**, 53, 9–15.
27. C. K. Ahn, Y. M. Kim, S. H. Woo, J. M. Park. *Inter. J. of Chem. & Biomolecular Eng.* **2009**, 2(1), 1–5.
28. H. Yu, L. Zhu, W. Zhou. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 142, 354–361.
29. C. N. Mulligan. *Environ Pollut* **2005**, 133, 183–98.
30. L. Zhu, S. Feng. *Chemosphere* **2003**, 53, 459–467.

31. R. Zhang, P. Somasundaran. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 213–229.
32. J. P. Mata. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2006**, 27, 49–54.
33. K. Yang, L. Zhu, B. Zhao. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 59–66.
34. P. D. Huibers, D. O. Shah. *Langmuir* **1997**, 13, 5762–5765.
35. L. G. Torres, N. Rojas, R. Iturbe. *J. of Environ. Sci.* **2004**, 16, 950–956.
36. J. Rickabaugh, S. Clement, R. F. Lewis. *Waste Conf.* **1986**, 41, 377–382.
37. J. C. Fountain, A. Klimek, M. Beikirch, T. Middleton. *J. of Hazardous Mater* **1991**, 28, 295–311.
38. K. Zhu, W. Hart, J. Yang. *J. Environ. Sci. & Health* **2005**, 40, 1877–1893.
39. A. Graciaa, J. Lachaise, J. G. Sayous, P. Grenier, S. Yiv, R. S. Schechter, W. H. Wade. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 93, 474–486.
40. J. L. Salager, R. Antón, J. Anderez, J. M. Aubry. *Génie des Procédés, Art.* **2001**, 157, 1–20.
41. S. -W. Kang, Y. -B. Kim, J. -D. Shin y E. -K. Kim. *Appl Biochem Biotechnol* **2010**, 160, 780–790.
42. N. H. Youssef, T. Nguyen, D. A. Sabatini, M. J. McInerney. *J Ind Microbiol Biotechnol* **2007**, 34, 497–507.
43. W. Chu, C. Y. Kwan. *Water Res* **2002**, 36, 2187–2194.
44. L. G Torres, X. Lemus, G. Urquiza, A. Verdejo, R. Iturbe. *Tenside Surf. Det.* **2005**, 42, 1–9.
45. G. A. Pouska, P. B. Trost, M. Day, *Proc. 6th National RCRA, Conference and Exhibition, New Orleans, 1989*, 423–430.
46. B. W. Bogan, V. Trbovic, J. R. Paterek. *Chemosphere* **2003**, 50, 15–21.
47. Z. Gong, B. M. Wilke, K. Alef, P. Li, Q. Zhou. *Chemosphere* **2006**, 62, 780–787.
48. M. Viro, V. Tomao, C. Ginies, F. Chemat. *Chromatographia* **2008**, 68, 311–313.
49. R. Martel, P. J. Gelinas, J. E. Desnoyers, A. Masson. *Ground Water* **1993**, 31, 789–800.
50. X. Li, J. Wang, J. Wang. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1999**, 20, 993.
51. M. Sarbar, C. Brochu, M. Boisvert, J. E. Desnoyers. *The Canad. J. Chem. Eng.* **1984**, 62, 267–278.
52. F. Fava, D. Di Gioia, L. Marchetti. *Biotechnol Bioeng* **1998**, 58, 345–355.
53. I. V. Robles-González, F. Fava, H. M. Poggi-Varaldo. *Microbial Cell Fact.* **2008**, 7, 5.
54. F. Fava, A. Piccolo. *Biotechnol Bioeng* **2002**, 77, 204–211.
55. Z. W. Wang, D. Y. Huang, X. Z. Yi. *Chin. Chem. Letters* **2003**, 14, 1077–1080.
56. Z. G. Zhang, H. Yin. *J. Zhejiang Univ. Sci* **2005**, 6B, 597–601.
57. K. Shivaji-Sharma, C. Rodgers, R. M. Palepu, A. K. Rakshit. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 482–488.
58. M. J. Rosen. Series 311. Scamehorn, J. F. (Ed.). *Am. Chem. Soc., Washington, D. C.* **1986**, ISBN-10: 0841209758, pp. 144–164.
59. D. M. Rubingh. *Plenum Press, New York*, **1979**, Vol.1, ISBN 0-306-401 74-6, pp 337–354.
60. W. Zhou, L. Zhu. *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects* **2005**, 255, 145–152.
61. D. Jiménez, S. A. Medina, J. N. Gracida. *Rev. Int. Contam. Ambient* **2010**, 26, 65–84.

11
ISABC
International Symposium on
Applied Bioinorganic Chemistry

2-5 December 2011
Barcelona, Spain
www.qi.ub.es/isabc11