

Evaluación de la adsorción de surfactante aniónico en un sustrato sólido, en procesos de recobro químico

Andrea Tatiana Lizarazo Monsalve

Karen Tatiana Monsalve Torres

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Victoria Eugenia Mousalli Diaz

Ph.D. en Ciencias Aplicadas

Codirector

Luis Miguel Salas Chia

M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A Dios por ser mi guía, por darme la fuerza y sabiduría necesaria para culminar esta meta.

A mis padres, Ángela Monsalve y Esteban Lizarazo por ser mi mayor motivación, por ser ese motor que me impulsa a ser cada día mejor y por apoyarme en cada una de las etapas de mi vida diaria y universitaria. Su sacrificio y dedicación son la fuerza detrás de cada logro que he alcanzado. Sin ustedes nada hubiera sido posible.

A mi hermana, Natalia Lizarazo, mi compañera de risas y confidente, gracias por nunca dejarme sola, por ser ese apoyo incondicional y ese oído que siempre me escucha en mis días de crisis.

A mi sobrino, Erick Gualdrón para que cada una de mis metas alcanzadas le sirvan de inspiración. Eres mi recordatorio diario de la maravilla y la pureza que existe en el mundo.

A toda mi familia, en especial a la tía Rosa por acogerme en su hogar desde mis inicios de carrera universitaria.

A mi compañera de tesis y amiga, Karen Monsalve quien ha compartido este trayecto conmigo desde el día uno, por la paciencia y por las noches largas de estudio que se ven reflejadas en cada una de las líneas de este escrito.

A todos mis compañeros de clases por las risas compartidas, experiencias y desafíos superados juntos. A lo largo de este viaje académico, cada uno de ustedes ha dejado una huella imborrable en mi corazón.

A todas las personas que han sido parte integral de mi vida y han aportado de diferentes formas a mi desarrollo tanto académico como personal.

Andrea Tatiana Lizarazo Monsalve

Dedicatoria

A Dios Todopoderoso, nuestro Creador, por sus bendiciones, su amor incondicional y la sabiduría que me ha concedido. En los momentos de dificultad, su resiliencia y divina presencia han sido fundamentales. Día a día me demuestra que sus designios son perfectos; sin Él, nada de esto habría sido posible.

A mi ángel del cielo, mi hermana Diana, mi fuerza impulsora, mi motor de vida. Estoy consciente de que, desde el cielo, sigues a mi lado, velando por mí. Tu ausencia se siente, pero tu amor perdurará siempre en mi corazón.

A mis padres, mis seres de luz que me han guiado con constante apoyo, brindándome fuerza a través de sus enseñanzas, consejos, valores y principios. Su paciencia, cariño y amor son invaluableles. Gracias a su dedicación, he alcanzado mis metas. Ser su hija es motivo de gran orgullo.

A mi familia por sus oraciones, mensajes alentadores y de esperanza. Son un ejemplo de superación y humildad, proporcionándome la ayuda necesaria para concluir esta etapa de mi vida que me conduce hacia el éxito.

A mis amigos, especialmente a Andrea, quien fue mi compañera de carrera de principio a fin. Valorando cada momento compartido y el apoyo emocional brindado a lo largo de este trayecto profesional. Coincidir y alcanzar juntas este logro fue un placer.

A todas aquellas personas que me abrieron sus puertas y compartieron sus conocimientos conmigo contribuyendo significativamente en mi formación tanto profesional como personal.

Karen Tatiana Monsalve Torres

Agradecimientos

Las autoras de este proyecto de investigación queremos expresar nuestra más sincera gratitud por el apoyo incondicional a aquellas personas que contribuyeron de una u otra manera en la realización de este estudio, nada de esto hubiera sido posible sin su ayuda.

A nuestra directora de tesis, la Doctora Victoria Eugenia Mousalli Diaz por la confianza brindada, su dedicación, acertada orientación y por la oportunidad de aprendizaje en su experiencia y conocimiento.

A nuestro codirector de tesis, el Magister Luis Miguel Salas Chia por su acompañamiento, disposición y tiempo empleado en las lecturas y revisiones de nuestros escritos, así como sus recomendaciones, sugerencias y correcciones.

Al director y líder del Grupo de investigación Recobro Mejorado (GRM), el Magister Samuel Fernando Muñoz Navarro por permitirnos ser parte de la familia GRM, por sus aportes y enseñanzas durante nuestra permanencia en el grupo.

Al Magister Michell Andrey Jiménez Caballero por su desinteresada colaboración y apoyo en la realización de las pruebas de laboratorio.

Al grupo de investigación Recobro Mejorado (GRM) por la oportunidad que nos brindaron para nuestro desarrollo tanto personal como académico durante estos años. Así mismo, a cada uno de los miembros del grupo por el conocimiento compartido, las experiencias y gratos momentos vividos.

Al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y al Laboratorio de Rayos X por la colaboración prestada en el suministro de materiales e información de suma importancia para el desarrollo y culminación del proyecto.

A nuestra alma mater la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por las herramientas de aprendizaje brindadas en nuestra formación académica como profesionales íntegros.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos.....	15
1.1 Objetivo General.....	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Marco referencial	16
2.1 Surfactantes.....	16
2.1.1 Clasificación de los surfactantes según su disolución en solución acuosa	16
2.1.1.1 Surfactantes aniónicos.	17
2.1.1.2 Surfactantes catiónicos.....	17
2.1.1.3 Surfactantes no-iónicos.....	18
2.2 Concentración micelar crítica	19
2.2.1 Tensión superficial: Método de gota colgante	20
2.2.2 Micelas y tipos de micelas	21
2.3 Propiedades de los Surfactantes.....	23
2.3.1 Asociación.....	23
2.3.2 Adsorción.....	23
2.4 Adsorción de surfactantes sólido- líquido.....	24
2.4.1 Isotermas de adsorción.....	25
2.4.1.1 Isoterma de Langmuir.	26
2.4.1.2 Isoterma de Freundlich	27
2.4.1.3 Isoterma de BET	29

2.4.1.4 Modelo de 2 Pasos.....	30
2.4.1.5 Modelo de 4 Regiones	33
2.5 Antecedentes.....	35
3. Metodología experimental	40
3.1 Reactivos, equipos y materiales	40
3.2 Procedimiento experimental	42
3.2.1 Fase 1. Caracterización mineralógica del sustrato.....	42
3.2.2 Fase 2. Propiedades del surfactante DBSS	42
3.2.2.1 Determinación de la CMC	43
3.2.2.2 Determinación del rango UV-Vis y la absortividad molar	44
3.2.3 Fase 3. Isotermas de adsorción estática a muestras de sustrato sólido	44
4. Resultados y discusión.....	47
4.1 Caracterización mineralógica del sustrato	47
4.2 Propiedades del surfactante DBSS.....	50
4.2.1 Determinación de la CMC	50
4.2.2 Determinación del rango UV-Vis y la absortividad molar	53
4.3 Isotermas de adsorción con variación del pH.	56
5. Conclusiones.....	62
6. Recomendaciones	63
Referencias Bibliográficas	64

Lista de tablas

	Pag
Tabla 1. Reactivos, equipos y materiales.....	41
Tabla 2. Composición de minerales de la muestra de sustrato.	47
Tabla 3. CIC y superficie específica del cuarzo, moscovita y caolinita.	49
Tabla 4. Área superficial del sustrato.	49
Tabla 5. Medidas de conductividad para la CMC.....	50
Tabla 6. Valores de CMC por diferentes autores para DBSS sin NaCl.....	53

Lista de figuras

	Pag
Figura 1. Cabeza y cola de un surfactante.	16
Figura 2. Molécula del surfactante aniónico DBSS.....	17
Figura 3. Molécula del surfactante catiónico Benzalconio cloruro.	18
Figura 4. La variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante permite determinar la concentración micelar crítica.	19
Figura 5. Determinación de la concentración micelar crítica por tensión superficial frente a la concentración de surfactante para el DBSS.....	21
Figura 6. Micela: Agregado de moléculas de surfactante.....	22
Figura 7. Micela normal.....	22
Figura 8. Micela inversa.	23
Figura 9. Isoterma de Langmuir.....	26
Figura 10. Comportamiento de la isoterma de adsorción de Langmuir de diferentes esquemas de soluciones de surfactantes.....	27
Figura 11. Isoterma de Freundlich.....	28
Figura 12. Isoterma de adsorción de MoO_4^{2-} sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\text{pH } 5.7 \pm 0.2$ y 25°C	29
Figura 13. Isoterma de BET.....	30
Figura 14. Modelo de adsorción de 2 pasos.....	31
Figura 15. Isotermas de adsorción de DTA+ e iones Br^- en Cab-O-Sil M5: (a) pH 8; (b) pH 9; y (c) pH 10.	33
Figura 16. Isoterma de adsorción de 4 regiones.	34
Figura 17. Isoterma de adsorción de surfactante en arenisca de Berea a temperatura ambiente..	35

Figura 18. Metodología experimental.....	40
Figura 19. Procedimiento experimental fase 2 determinación de la CMC del surfactante.....	44
Figura 20. Procedimiento experimental fase 3 isotermas de adsorción a muestras de sustrato sólido.....	46
Figura 21. Concentración micelar crítica del DBSS sin NaCl y DBSS + 1% p/v de NaCl.....	52
Figura 22. Curva de máximo de absorbancia en el rango UV-Vis.	54
Figura 23. Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS + 1% p/v de NaCl a pH 4, 7 y 9.....	55
Figura 24. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl a pH 4.....	57
Figura 25. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl a pH 7.....	58
Figura 26. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl a pH 9.....	58
Figura 27. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl... ..	60

Resumen

Título: Evaluación de la adsorción de surfactante aniónico en un sustrato sólido, en procesos de recobro químico.*

Autor: Andrea Tatiana Lizarazo Monsalve y Karen Tatiana Monsalve Torres**

Palabras Clave: Adsorción, DBSS, CMC, pH, Tensión superficial.

Descripción: La recuperación de petróleo se ha convertido en un reto para la industria de los hidrocarburos puesto que, gran parte queda atrapado en el medio poroso disminuyendo el factor de recobro. La implementación de inyección de surfactantes, promete ser una técnica que gracias a sus propiedades en la reducción de la tensión interfacial permite aumentar la recuperación del hidrocarburo. Sin embargo, la eficiencia del surfactante se ve afectada por los minerales presentes en el yacimiento debido a la adsorción del mismo.

En este proyecto de investigación se estudió la adsorción del dodecilbenceno sulfonato de sodio (DBSS) sobre un sustrato sólido mediante un análisis experimental a escala de laboratorio que incluyó pruebas de difracción de rayos x (DRX) y área superficial para la caracterización mineralógica del sustrato; la obtención de la concentración micelar crítica del DBSS por tensión superficial utilizando el método de gota colgante así como la determinación de las propiedades espectroscópicas como el rango UV- Vis y la absortividad molar. Por último, se llevó a cabo el análisis de las isothermas de adsorción estática a muestras de sustrato sólido.

Los resultados experimentales indicaron que la muestra de sustrato está compuesta principalmente por cuarzo (47,12%), moscovita (39,67%) y caolinita (10,66%) con un área superficial de 8,4722 m²/g; la CMC y el rango UV-Vis medidos para el DBSS + 1% p/v de NaCl corresponden aproximadamente a 0,01% p/v y 223nm respectivamente y, las isothermas de adsorción para el DBSS sobre la muestra de sustrato sólido se ajustaron al modelo de 4 Regiones, en el cual solo se identificaron la Región II, III y IV. En general los pH en estudio evidencian alteraciones de la adsorción poco significativas, no obstante, se observa un ligero aumento en la adsorción a pH 9 en comparación con los pH 4 y 7.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Victoria Eugenia Mousalli Díaz. Ph.D. en Ciencias Aplicadas. Codirector: Luis Miguel Salas Chía. M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos.

Abstract

Title: Evaluation of anionic surfactant adsorption on a solid substrate in chemical recovery processes. *

Author(s): Andrea Tatiana Lizarazo Monsalve y Karen Tatiana Monsalve Torres **

Key Words: Adsorption, DBSS, CMC, pH, Surface tension.

Description: Oil recovery has become a challenge for the hydrocarbon industry since a large part of the oil is trapped in the porous medium, decreasing the recovery factor. The implementation of surfactant injection promises to be a technique that, thanks to its properties in reducing interfacial tension, allows increasing hydrocarbon recovery. However, the efficiency of the surfactant is affected by the minerals present in the reservoir due to their adsorption.

In this research project, the adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate (DBSS) on a solid substrate was studied through an experimental analysis at laboratory scale that included x-ray diffraction (XRD) and surface area tests for the mineralogical characterization of the substrate; obtaining the critical micellar concentration of DBSS by surface tension using the hanging drop method as well as the determination of spectroscopic properties such as UV-Vis range and molar absorptivity. Finally, the analysis of the static adsorption isotherms to solid substrate samples was carried out.

Experimental results indicated that the substrate sample is mainly composed of quartz (47.12%), muscovite (39.67%) and kaolinite (10.66%) with a surface area of 8.4722 m²/g; the CMC and UV-Vis range measured for DBSS + 1% w/v NaCl correspond to approximately 0.01% w/v and 223nm respectively and, the adsorption isotherms for DBSS on the solid substrate sample were adjusted to the 4-Region model, in which only Region II, III and IV were identified. In general, the pHs under study show insignificant alterations in adsorption, however, a slight increase in adsorption is observed at pH 9 compared to pH 4 and 7.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Victoria Eugenia Mousalli Díaz. Ph.D. Applied Sciences. Co-director: Luis Miguel Salas Chia. M.Sc. Hydrocarbon Engineering.

Introducción

La recuperación terciaria o mejorada (EOR) es un método que emplea técnicas que permiten modificar las propiedades originales del petróleo. Estas técnicas suelen llevarse a cabo luego de haber implementado procesos primarios o secundarios que no resultan eficientes en las etapas productivas previas de un yacimiento de petróleo. Los métodos de recobro mejorado tienen un gran potencial ya que no solamente permiten en algunos casos mantener la presión de la formación, sino también permite maximizar el factor de recuperación de petróleo de los yacimientos. Esto se logra, con la producción de un volumen adicional del petróleo no recuperado a través de los métodos convencionales, debido al mejoramiento del desplazamiento del petróleo o el flujo de fluidos. Dentro de las técnicas de EOR se encuentran los métodos químicos, entre los cuales sobresale la inyección de surfactantes.

La inyección de surfactantes tiene como objetivo disminuir la tensión interfacial entre el crudo y el agua para movilizar el crudo atrapado. Por otra parte, es considerada una de las técnicas más eficaces y prometedoras entre los métodos de recuperación química, sin embargo, es económicamente poco viable principalmente por el alto costo de los surfactantes y por causa de la pérdida significativa del mismo debido a la adsorción de este en la superficie de la roca.

El principal eje de este proyecto de investigación se enfocó en la evaluación de la adsorción estática del dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSS) como surfactante aniónico sobre muestras de un sustrato sólido, desarrollando una serie de análisis experimentales por medio de pruebas de laboratorio basadas en la medición de isothermas de adsorción estática que determinarán los diversos mecanismos del proceso de adsorción.

La presente investigación se encuentra estructurada en tres capítulos fundamentales. En el primer capítulo se presenta una revisión de los conceptos generales de la inyección de surfactantes como método de recobro químico en la recuperación mejorada del petróleo. En el segundo capítulo, se expone la metodología empleada de forma detallada y esquemática, la cual se dividió en tres fases principales: Fase 1, que consiste en la caracterización del sustrato mediante pruebas de laboratorio de difracción de rayos x (DRX) y área superficial. Fase 2, que aborda las propiedades ópticas del surfactante aniónico DBSS, que incluye la determinación de la concentración micelar crítica (CMC), y propiedades espectroscópicas como el rango UV-Vis y la absorptividad molar. Y Fase 3, que contempla la preparación y evaluación de las isothermas de adsorción estáticas a muestras de un sustrato sólido con variación del pH. En el tercer capítulo, se plasman los resultados y el análisis de estos correspondientes a cada fase establecida en el marco metodológico. Finalmente, se incluyen las conclusiones y recomendaciones derivadas de la ejecución del presente proyecto de investigación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la adsorción de un surfactante aniónico en sustrato sólido, mediante pruebas de adsorción estáticas, para mejorar la eficiencia de desplazamiento en procesos de recobro químico.

1.2 Objetivos Específicos

Caracterizar mineralógicamente el sustrato sólido a través de pruebas de laboratorio de difracción de rayos x (DRX) y área superficial.

Medir la Concentración Micelar Crítica (CMC) del surfactante aniónico dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSS) a través de pruebas de laboratorio de tensión superficial utilizando el método de gota colgante.

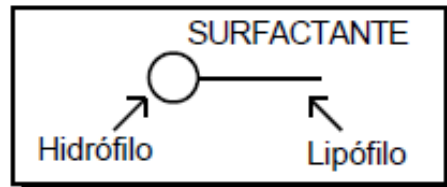
Analizar las isotermas de adsorción del surfactante aniónico dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSS) en muestras de un sustrato sólido con variación del pH a través de pruebas experimentales de adsorción estáticas.

2. Marco referencial

2.1 Surfactantes

Un surfactante según Sagir et al. (2020) es un compuesto químico cuya molécula tiene una parte polar que se conoce como "cabeza", la cual se forma en un grupo hidrófilo (soluble en agua) y una parte apolar que se denomina "cola", que se forma en un grupo lipófilo (insoluble en agua, soluble en fases no polares) como se muestra en la **Figura 1** Estas sustancias también son denominadas "agentes activos de superficie" y tienden no solo a almacenarse en las superficies, sino que, cambian las propiedades de estas. Estos agentes, se adsorben en interfases que pueden ser sólido/líquido, líquido/líquido o líquido/gas, como resultado se reduce la tensión interfacial.

Figura 1. Cabeza y cola de un surfactante.



Nota. Tomado de Salager, J. (1992). El mundo de los surfactantes.

Durante el proceso de la reducción de la tensión interfacial, la parte hidrófila de los surfactantes se mantiene en el agua, al mismo tiempo que la parte hidrófoba trata de mantenerse en el aceite, produciendo un mayor contacto entre las dos fases y ocasionando la reducción. Cuando el aire está en la fase no polar la tensión interfacial se llama tensión superficial.

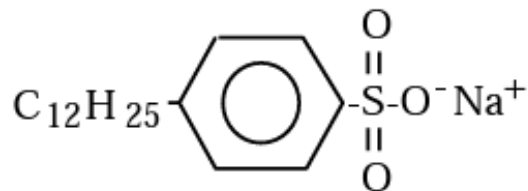
2.1.1 Clasificación de los surfactantes según su disolución en solución acuosa

La clasificación de los surfactantes depende de la carga existente del grupo de cabeza polar en las soluciones de la molécula del surfactante. De acuerdo con esto los surfactantes se clasifican en diferentes tipos: aniónicos, catiónicos y no iónicos.

2.1.1.1 Surfactantes aniónicos. Sagir et al. (2020) mencionan que, los surfactantes aniónicos son moléculas orgánicas que en solución acuosa adquieren carga negativa en su grupo de cabeza. Estos surfactantes se consideran los más importantes ya que se utilizan ampliamente en aplicaciones industriales, domésticas y procesos EOR. En las técnicas EOR su elección se debe a su eficiencia para reducir la tensión interfacial, su costo de fabricación relativamente bajo, su estabilidad a altas temperaturas y porque exhiben una adsorción baja en rocas areniscas cuya carga superficial es negativa como lo menciona Sheng, J. (2011).

La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo Salager, J. (2002). Existen diferentes tipos de surfactantes aniónicos tales como: jabones o carboxilatos, sulfatos y sulfonatos. Un ejemplo de la molécula del surfactante aniónico dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSS) se muestra en la **Figura 2.**

Figura 2. Molécula del surfactante aniónico DBSS.



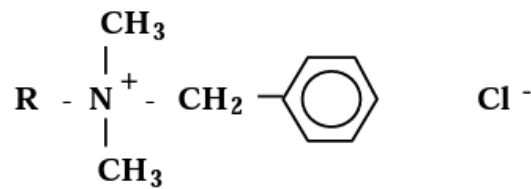
Nota. Tomado de Salager, J. (2002). Surfactantes tipos y usos

2.1.1.2 Surfactantes catiónicos. Los surfactantes catiónicos son considerados moléculas orgánicas que tienen cargas positivas en sus grupos solubles en agua, donde dependen del átomo de nitrógeno para llevar la carga. Salager, J y Fernandez, A. (2004) indican que, estos surfactantes no son ni buenos agentes espumantes, ni buenos detergentes y tampoco se pueden utilizar en formulaciones que contienen surfactantes aniónicos con excepción de los óxidos de amina en su

forma cuaternizada a pH ácido. Su carga positiva les facilita adsorberse sobre sustratos cargados negativamente y además los convierte en un buen dispersante de partículas sólidas.

Los surfactantes catiónicos (**Figura 3**) se pueden clasificar en: alquilaminas y alquilamonios lineales, surfactantes nitrogenados con otros grupos hidrofílicos y surfactantes catiónicos a partir del petróleo.

Figura 3. Molécula del surfactante catiónico Benzalconio cloruro.



Nota. Tomado de Salager, J y Fernández, A. (2004). Surfactantes, Surfactantes Catiónicos.

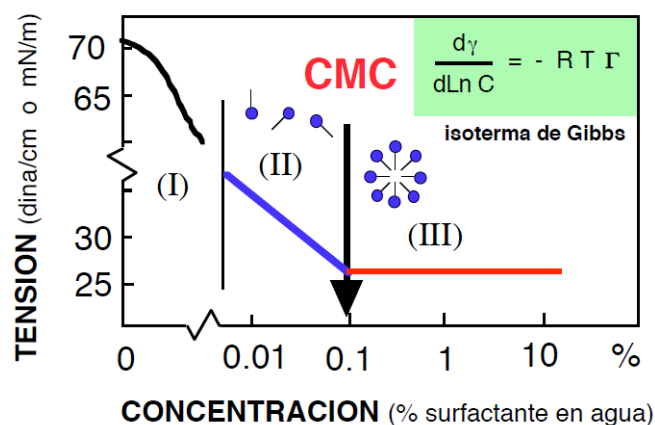
2.1.1.3 Surfactantes no-iónicos. En solución acuosa los surfactantes no-iónicos, como su nombre lo indica no producen iones en su grupo de cabeza y por ende son compatibles con otros tipos de surfactantes, de modo que son buenos candidatos para formulaciones complejas. Principalmente, son utilizados como disolventes y cosurfactantes para mejorar el comportamiento de fase del surfactante. De acuerdo con Fernández et al. (2004) estos son más tolerantes a los electrolitos, particularmente a los cationes divalentes en comparación con los surfactantes aniónicos, por lo que pueden ser utilizados en condiciones de alta salinidad. Sin embargo, Sheng, J. (2011) señala que, su menor capacidad de reducción de la tensión interfacial en relación con los surfactantes aniónicos limita su uso como surfactante primario en aplicaciones EOR. Se consideran buenos humectantes, detergentes, emulsionantes y algunos se caracterizan por ser excelentes espumantes.

Los principales surfactantes no-iónicos se clasifican en: alcoholes lineales etoxilados, alquil fenol etoxilados, tioles (mercaptanos) etoxilados, ésteres de ácidos grasos, derivados de aminas y de amidas.

2.2 Concentración micelar crítica

La concentración micelar crítica (CMC) es una propiedad característica de un surfactante, y hace referencia a la concentración mínima requerida para iniciar la formación de micelas. La CMC según Salager, J. (1993) depende de varios factores, entre ellos se destacan la presión, la temperatura, la constante dieléctrica del medio, el ambiente fisicoquímico y la longitud de la cadena alquílica. El autor también resalta que, esta propiedad se puede establecer con base en el cambio de la tendencia observada en las gráficas de diferentes propiedades fisicoquímicas como una función de la concentración. Entre estas se distinguen la conductividad eléctrica (únicamente para surfactantes iónicos), la tensión superficial, la presión osmótica, la resonancia magnética, la autodifusión y la solubilización.

Figura 4. La variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante permite determinar la concentración micelar crítica.



Nota. Tomado de Salager, J. (1993). Surfactantes en solución acuosa.

La **Figura 4** muestra la formación de micelas en donde, la transición entre las zonas II y III se refiere a la concentración micelar crítica (CMC), esta concentración no representa un valor exacto, sino un rango el cual puede ser bastante extenso dependiendo de la mezcla de especies químicas presentes en el surfactante, es decir, si estas especies son diferentes entre sí. Al extrapolar las tendencias observadas por encima y por debajo de la zona de cambio de variabilidad, se puede obtener un valor aproximado de la concentración micelar crítica, esto debido a que la transición no es siempre muy evidente.

El método para llevar a cabo nuestro proyecto de investigación para la determinación de la CMC por tensión superficial es el método de gota colgante el cual se describe a continuación.

2.2.1 Tensión superficial: Método de gota colgante

Entre los métodos experimentales para la medición de la tensión superficial se destaca el método de gota colgante. Este método se fundamenta en la ecuación de Laplace-Young **Eq. (1)**, que establece una relación entre el perfil de una gota colgante y la tensión superficial presente.

$$\Delta p = \sigma * \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

Donde:

Δp : Diferencia de presión entre el interior y exterior de una gota.

σ : Tensión interfacial.

r_1 y r_2 : Radios de curvatura de la superficie de una gota.

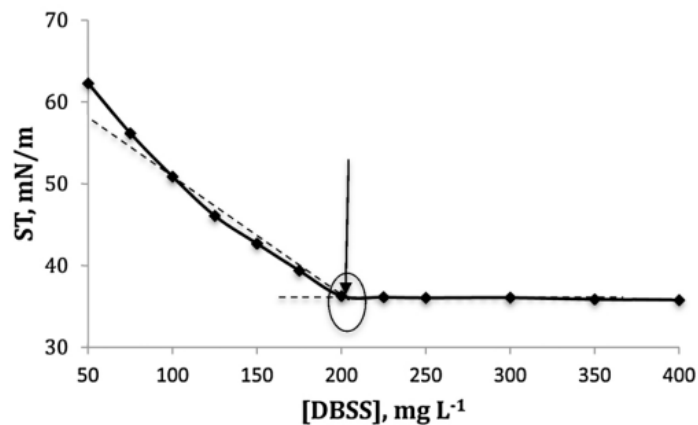
El equipo experimental requerido para llevar a cabo la medición de la tensión superficial por el método de la gota colgante emplea una aguja, una cámara y una fuente de luz y consiste en cargar una jeringa con muestra de líquido en un soporte dentro del equipo, donde se libera una pequeña cantidad de líquido de la jeringa hasta formar una gota que cuelgue de la aguja de la jeringa. Posteriormente, el equipo realiza una captura de imagen digital de la gota y se extrae la

forma de la gota de la imagen obtenida, finalmente “la ecuación de Young-Laplace se resuelve de forma iterativa para encontrar los parámetros físicos que describen con mayor precisión el perfil de caída extraído utilizando técnicas de optimización” (Berry et al., 2015).

La CMC se halla en la concentración correspondiente al punto de inflexión de la curva y se representa por un gráfico de tensión superficial en función de la concentración o el logaritmo de la concentración.

La **Figura 5** representa un ejemplo de la concentración micelar crítica obtenida por tensión superficial por el método de gota colgante para el DBSS.

Figura 5. Determinación de la concentración micelar crítica por tensión superficial frente a la concentración de surfactante para el DBSS.

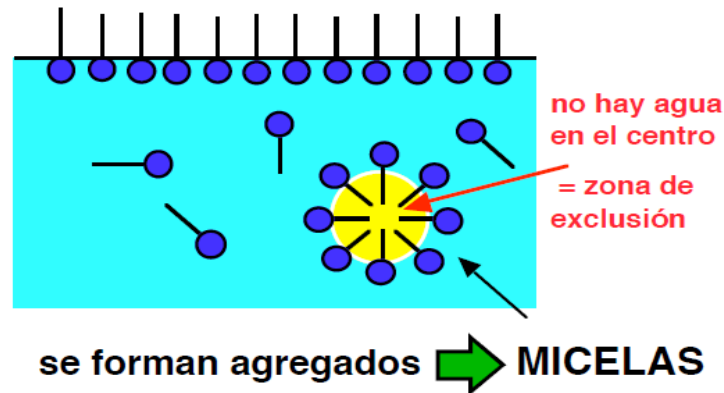


Nota. Tomado de Ortega et al. (2017). Recovery of phenolic compounds from wastewaters through micellar enhanced ultrafiltration.

2.2.2 Micelas y tipos de micelas

Como ya se ha mencionado, cuando la concentración de surfactante en solución sobrepasa la concentración micelar crítica, ocurre la formación de micelas. A los agregados dinámicos de moléculas de surfactante se les denomina micela. La **Figura 6** muestra un esquema donde se observa que la estructura micelar satisface la doble afinidad de las moléculas de surfactante.

Figura 6. Micela: Agregado de moléculas de surfactante.

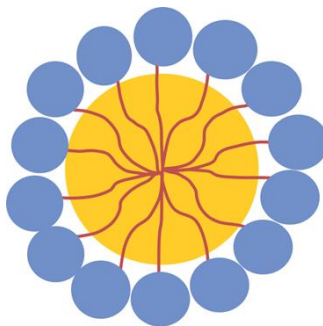


Nota. Tomado de Salager, J. (1993). Surfactantes en solución acuosa.

Con relación a la afinidad del surfactante por el solvente se originan dos tipos diferentes de micelas:

Micelas normales, representadas por la **Figura 7** se forman por asociación, donde los grupos hidrofílicos de la molécula del surfactante se localizan en contacto con disolvente polares, a diferencia de los grupos hidrofóbicos, que se encuentran en el corazón de la micela lejos del ambiente polar.

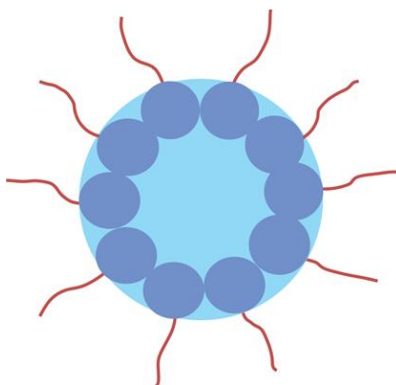
Figura 7. Micela normal.



Nota. Modificado de Torres, A. (2015). Análisis de un proceso de recuperación mejorada durante la inyección de químicos modificadores de la mojabilidad a alta temperatura.

Micelas inversas, representada por la **Figura 8** se forman en medios no polares, donde el solvente es una fase de aceite y los grupos hidrofílicos de la molécula de surfactante, están apartados hacia dentro de la micela.

Figura 8. Micela inversa.



Nota. Elaborada por las autoras.

2.3 Propiedades de los Surfactantes

Las propiedades de los surfactantes resultan de dos factores importantes que son, la capacidad que poseen de adsorberse a las interfases y la propensión a agruparse para formar estructuras organizadas.

2.3.1 Asociación

El autor Salager, J. (1992) indica que, la asociación es el proceso mediante el cual se forma una micela, esta se define como un compuesto de agregación de varias moléculas de surfactante. En solución acuosa la fuerza que impulsa la formación de micelas se conoce como efecto hidrófobo, que consiste en sustraer del surfactante la parte acuosa, la cual está en contacto con la parte apolar, este fenómeno se denomina micelización y se produce a una concentración llamada concentración micelar crítica (CMC).

2.3.2 Adsorción

Salager, J. (1998) menciona que, la adsorción de surfactantes es el fenómeno de acumulación bidimensional, y es un medio para neutralizar y suplir las fuerzas de atracción de un átomo o una molécula, presentes en una sustancia en la superficie de un sólido o en la interfase entre dos fluidos. Las fuerzas de atracción resultan de la discontinuidad en la naturaleza de la

estructura, por esta razón, la adsorción produce un descenso de la energía libre interfacial o la reducción de la tensión si se trata de una interfase fluido/fluido. En este fenómeno se distinguen tres tipos de interfase: sólido /líquido (S/L), aceite/agua (O/W) y aire/agua (A/W).

Los fenómenos de estabilización de interfases, el número de inestabilidades capilares, la formación de gotas y la curvatura de las interfases dependen de la tensión. La reducción de la tensión contribuye en la deformación y en la ruptura de una interfase, la formación de sistemas dispersos como, por ejemplo, las emulsiones o las espumas y la movilización del petróleo residual.

2.4 Adsorción de surfactantes sólido- líquido

La adsorción de surfactante es un proceso de transferencia de moléculas de surfactante desde la fase de solución hasta la interfase sólido-líquido. La adsorción de surfactante en la interfaz sólido-líquido juega un papel importante en muchas aplicaciones tecnológicas e industriales, como detergencia, flotación de minerales, inhibición de la corrosión, dispersión de sólidos, recuperación de petróleo, etc. Uno de los rasgos característicos del surfactante es su tendencia a adsorberse en la interfase sólido-líquido principalmente de forma orientada.

El fenómeno de la adsorción de surfactante se ha estudiado para determinar: (1) una medida de cobertura de la interfase sólido-líquido por el surfactante, que a su vez determina el rendimiento del surfactante en muchos procesos industriales; (2) la orientación de las moléculas de surfactante en la interfase sólido- líquido, que a su vez determina cómo la interfase sólido- líquido se verá afectada por la adsorción, es decir, si se volverá más hidrófila o hidrófoba. (Paria, S y Khilar, K., 2004).

La adsorción de los surfactantes en la interfase sólido-líquido de acuerdo con Rosen. (2004) como se citó en García, O. (2015) se ve significativamente influenciada por diversos factores que permiten estipular el mecanismo por el cual se presenta la adsorción y su eficiencia como por

ejemplo el arreglo molecular que presenta el tensioactivo, el cual puede ser no iónica o iónica, la naturaleza del grupo hidrofílico y la extensión de la cadena aromática o alifática; la estructura y su naturaleza de grupos dispuestos en la superficie sólida, que abarcan las heterogeneidades en la superficie, al igual que su carga eléctrica y la densidad de los sitios de adsorción; por último, las características de la fase acuosa que incluyen el pH, la temperatura y la existencia de electrolitos, etc.

La adsorción de surfactantes en el medio poroso consiste en la transferencia de las moléculas de surfactantes desde la solución acuosa hasta la interfase sólido- líquido, debido a que es energéticamente favorable para los surfactantes ubicarse en esta posición. Es importante tener en cuenta, que junto a las moléculas de surfactantes compiten otros componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio por ocupar los sitios activos de las superficies sólidas.

Este proceso de adsorción involucra el movimiento de monómeros en vez de micelas y se ve afectado por las propiedades fisicoquímicas de la solución como pH, temperatura, fuerza iónica, cantidad de adsorbente y concentración electrolítica, que a su vez influyen la disolución de minerales, lo cual resulta en cambios significativos en la precipitación de surfactantes. (Bera et al., 2013 como se citó en Londoño, A y Paternina, C., 2017).

2.4.1 *Isotermas de adsorción*

A las representaciones gráficas que describen la cantidad de químico adsorbido por unidad de masa o unidad de área del adsorbente al variar la concentración del adsorbato frente a la concentración de equilibrio se denomina según Ali, M y Mahmud, B. (2015) isoterma de adsorción. De acuerdo con Rosen, M. (2004) las isotermas permiten determinar la eficiencia con la que el surfactante se adsorbe a una determinada concentración en la fase líquida y la eficacia con la cual la superficie sólida se vuelve completamente saturada; analizan la cantidad de

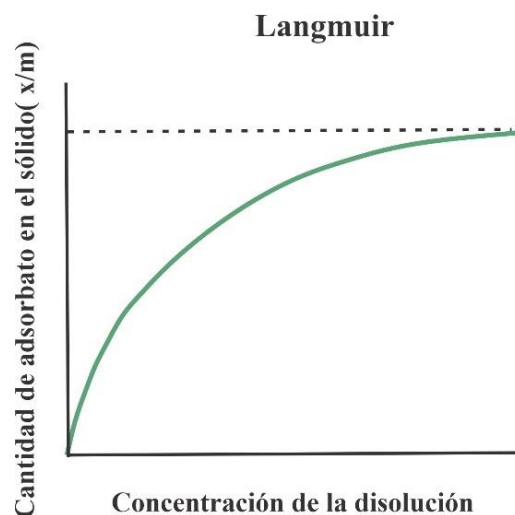
surfactante que se adhiere a la interfase sólido- líquido a una cierta temperatura y; establecen la orientación de las moléculas del surfactante y las propiedades del sólido adsorbente.

La adsorción de surfactantes se puede describir por medio de las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, BET.

2.4.1.1 Isotherma de Langmuir. Este modelo fue propuesto en 1916 por Irving Langmuir (**Figura 9**) para explicar el mecanismo adsorción-desorción sobre una superficie plana basándose en el principio de movimiento (cinética), indicando que la tasa de adsorción es la misma que la tasa de desorción desde la superficie. Para validar este modelo isotérmico, es necesario que se satisfagan las siguientes condiciones según Ruthven, D. (1984) como se citó en Hu et al. (2023):

- La adsorción monocapa ocurre en la superficie estructuralmente homogénea.
- Cada sitio de adsorción solo puede contener una especie de adsorbato.
- Todos los sitios de adsorción son energéticamente equivalentes e independientes.
- No hay interacción entre las moléculas de adsorbato adsorbidas en sitios vecinos.

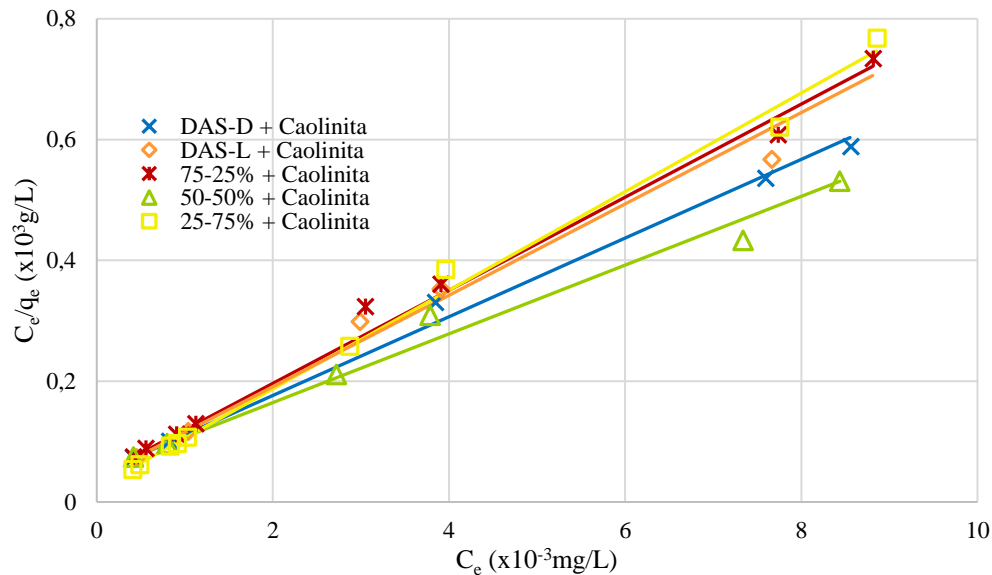
Figura 9. Isotherma de Langmuir.



Nota. Modificado de Contreras et al. (2003). Estudio de adsorción de fenantreno en diferentes tipos de arcillas.

Ebaga, J y Chon, B. (2018) estudiaron el comportamiento de adsorción de los surfactantes dodecil alquil sulfato lineal (DAS-L) y ramificado (DAS-D) sobre caolinita para evaluar la competitividad y compatibilidad isotérmica. Los autores aplicaron a las soluciones de surfactantes diseñadas las ecuaciones del modelo de Langmuir y como resultado obtuvieron la siguiente gráfica (**Figura 10**) la cual representa un buen ajuste para los surfactantes lo que se respalda mediante los valores de R^2 los cuales tienden a acercarse a la unidad.

Figura 10. Comportamiento de la isoterma de adsorción de Langmuir de diferentes esquemas de soluciones de surfactantes.

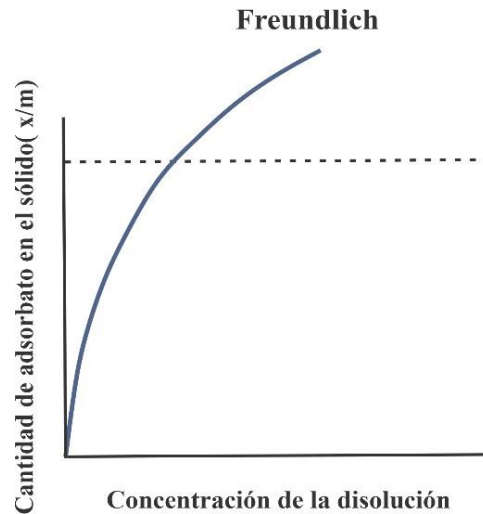


Nota. Tomado de Ebaga, J y Chon, B. (2018). Static adsorption of dodecyl alkyl sulfate onto kaolinite: an experimental investigation for enhanced oil recovery purposes.

2.4.1.2 Isotherma de Freundlich. Este modelo basado en resultados experimentales fue desarrollado por Herber Freundlich en 1906 (**Figura 11**), el cual permite describir la adsorción en superficies heterogéneas con multisitios de adsorción. Sin embargo, Hu et al. (2023) mencionan que en concentraciones altas no alcanza una meseta ni cumple a la ley de Henry en concentraciones

bajas, además en el rango de concentraciones moderadas solo proporciona una representación precisa de los datos experimentales.

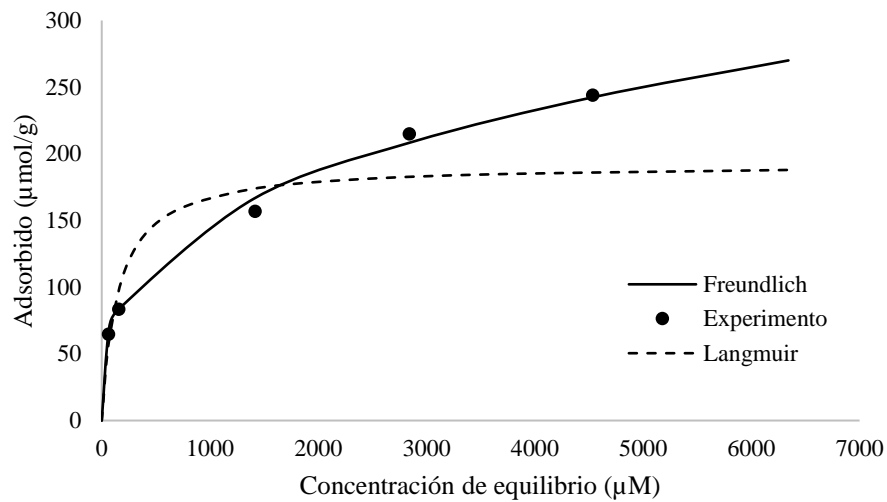
Figura 11. Isotherma de Freundlich.



Nota. Modificado de Contreras et al. (2003). Estudio de adsorción de fenantreno en diferentes tipos de arcillas.

Wu et al. (2002) investigaron las isotermas de adsorción de molibdato, sulfato, selenato y selenito sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en soluciones de mezclas simples y binarias para estimar la adsorción competitiva entre estos aniones. Los autores utilizaron las isotermas de Langmuir y Freundlich y concluyeron que los datos de la isoterma de adsorción se ajustaron mejor a la ecuación de Freundlich (**Figura 12**).

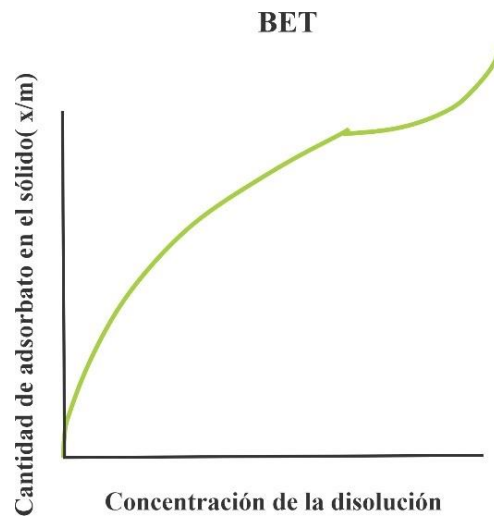
Figura 12. Isotherma de adsorción de MoO_4^{2-} sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\text{pH } 5.7 \pm 0.2$ y 25°C .



Nota. Tomado de Wu et al. (2002). Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm.

2.4.1.3 Isotherma de BET. Desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 (**Figura 13**) es considerada la isoterma más empleada para la evaluación de la adsorción en multicapas y ha sido utilizada para la determinación de la superficie de sólidos, vapores en superficies y adsorción de gases. Según Wang, J y Guo, X. (2020) este modelo explica un procedimiento de adsorción física en el cual la fuerza predominante que impulsa el proceso es la fuerza de van der Waals.

Figura 13. Isoterma de BET.

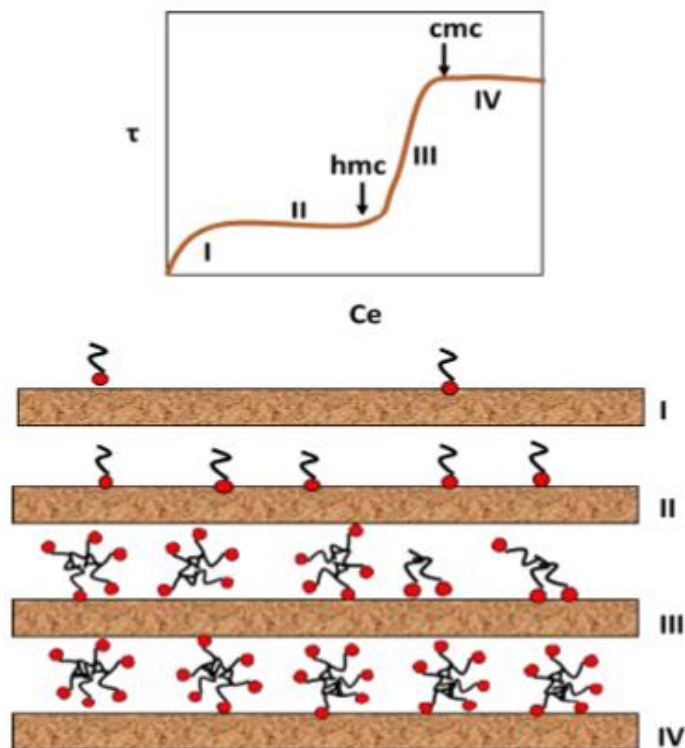


Nota. Modificado de Contreras et al. (2003). Estudio de adsorción de fenantreno en diferentes tipos de arcillas.

Existen otros modelos disponibles que se emplean para explicar el proceso de adsorción de un surfactante en una superficie sólida, como los que se describen a continuación:

2.4.1.4 Modelo de 2 Pasos. En 1987 Gao y otros autores propusieron un modelo de dos pasos (**Figura 14**) que permite describir la adsorción de un surfactante catiónico sobre sílice. Así mismo, autores como Rupprecht en 1971, Rupprecht y Pharm en 1972, Rupprecht y Gu en 1991, Thibaut et al. en 2002 y Gu y Huang en 1989 describieron este modelo para diferentes combinaciones de surfactantes y sustratos.

Figura 14. Modelo de adsorción de 2 pasos.



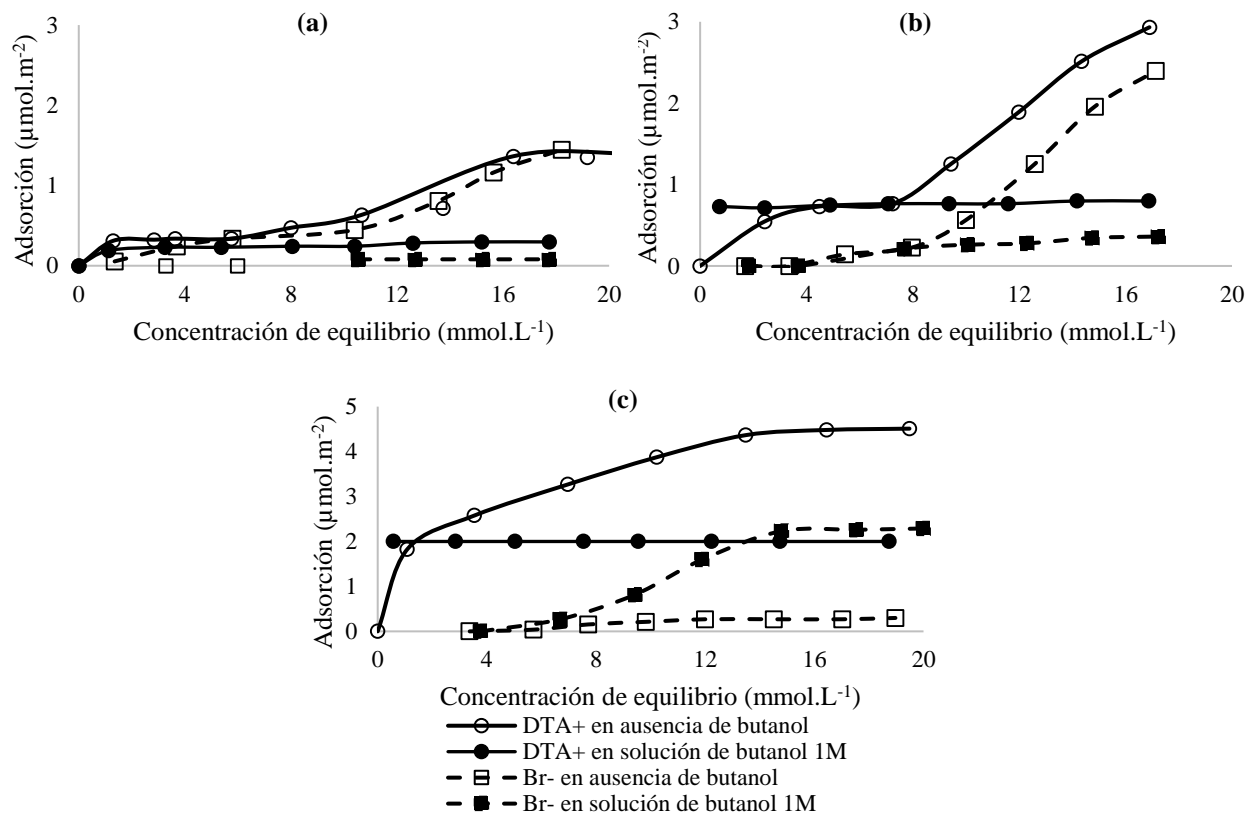
Nota. Modificado de Atkin et al. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface

Atkin et al. (2003) mencionan que, en una escala lineal, el gráfico de la isoterma exhibe cuatro regiones distintas, con dos fases de estabilización, tal como se ilustra en la **Figura 14**. En la primera región o también conocida como región de bajo exceso superficial (Región I), la adsorción es lenta y se atribuye principalmente a fuerzas electrostáticas, lo que resulta en interacciones poco significativas entre las moléculas de surfactante adsorbidas. La segunda región, es decir, la primera región de meseta (Región II) muestra la primera etapa de estabilización, la cual resulta de la neutralización del sustrato. Aun así, la actividad del agente químico en la solución no es suficiente como para inducir alguna forma de agregación en la interfaz. Por lo tanto, los surfactantes continúan adsorbidos como monómeros. En la tercera región o región de interacción hidrofóbica (Región III), marcada por el repentino incremento de la adsorción en el hmc , se

observan interacciones hidrofóbicas entre los monómeros debido a que la concentración de surfactante en la solución es lo suficientemente alta. Por último, la cuarta región (Región IV) representa la segunda etapa de estabilización, que ocurre por encima de la Concentración Micelar Crítica (CMC), donde se forman agregados hasta alcanzar la máxima cobertura superficial.

Bijsterbosch, B. (1973) estudió la adsorción de iones dodeciltrimetilamonio (DTA^+) y cetiltrimetilamonio (CTA^+) junto con la de los contraiones Br^- sobre dos tipos de sílice en función del pH de la solución acuosa. Los resultados experimentales indicaron que a un pH de 8 y 9, las isotermas de adsorción del DTA^+ exhiben un carácter de dos pasos (**Figura 15**). La adsorción del contraión Br^- no se inicia antes de que la adsorción del DTA^+ comience a aumentar hasta alcanzar la segunda meseta. A pH 10, la adsorción del DTA^+ aumenta de manera continua hasta alcanzar un valor de meseta final, pero nuevamente, la adsorción del Br^- solo comienza una vez que se alcanza una cierta concentración mínima.

Figura 15. Isotermas de adsorción de DTA+ e iones Br⁻ en Cab-O-Sil M5: (a) pH 8; (b) pH 9; y (c) pH 10.



Nota. Tomado de Bijsterbosch, B. (1973). Characterization of Silica Surfaces by Adsorption from Solution. Investigations into the Mechanism of Adsorption of Cationic Surfactants.

2.4.1.5 Modelo de 4 Regiones. “Este modelo es representado a través de la **Figura 16** y comprende tres zonas fundamentales, la zona electrostática, la zona electrostática e hidrófoba y la zona hidrófoba” (Avendaño et al. 2009). En la Región I a bajas concentraciones de surfactante la adsorción aumenta linealmente con la concentración gracias a la interacción de fuerzas electrostáticas.

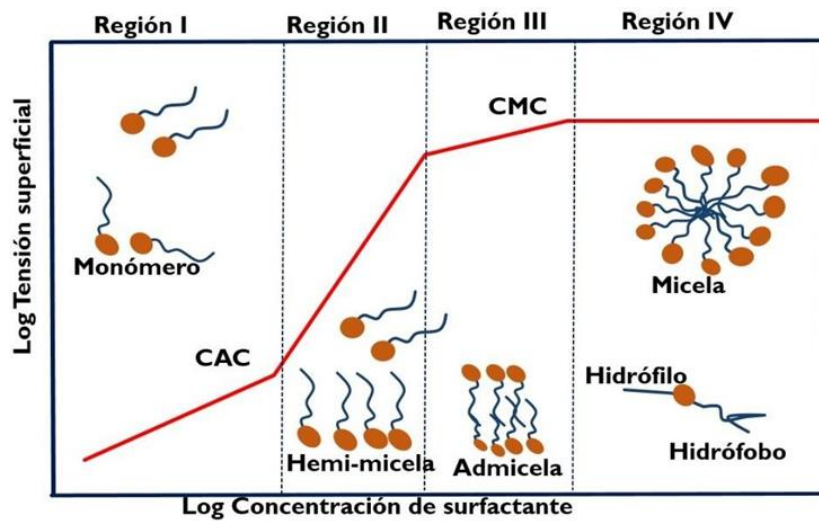
Al inicio de la Región II hay un aumento de la concentración y por ende un aumento de la adsorción, por lo que los surfactantes comienzan a formar agregados superficiales conocidos como coloides (hemimicelas, admicelas) alrededor del sólido.

En la Región III la adsorción electrostática no tiene espacio para interactuar como resultado de una neutralización de cargas, es decir, la densidad de adsorción es relativamente baja debido a la indisponibilidad de sitios de adsorción y, por tanto, la adsorción en esta región se debe a la interacción lateral de largas cadenas de hidrocarburo. La parte hidrófoba de los surfactantes ya adsorbidos interactúan con nuevas moléculas y de esta manera se da el proceso de adsorción, un proceso lento, en el cual un indicativo es la disminución de la pendiente en la región.

Finalmente, en la Región IV los niveles de adsorción no aumentan con el incremento de la concentración de surfactante, esto se debe a que se alcanza la concentración micelar crítica, y el surfactante permanece en el seno de la solución formando micelas.

La **Figura 16** representa la cantidad de surfactante adsorbido mediante la variación de la concentración de adsorbato contra la concentración de equilibrio.

Figura 16. Isoterma de adsorción de 4 regiones.

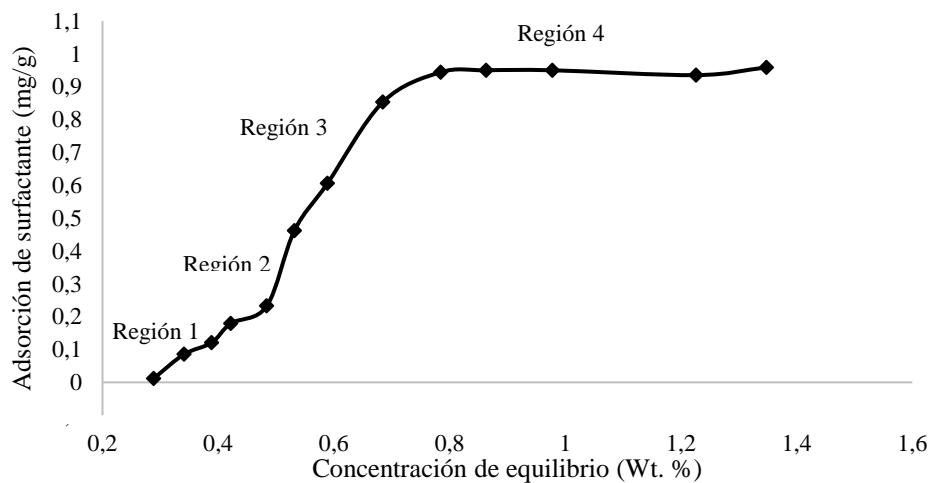


Nota. Tomado de Londoño, A y Paternina, C. (2017). Influencia de la salinidad y la dureza del agua sobre la adsorción estática de surfactantes extendidos en el medio poroso.

Azam et al. (2013) investigaron la adsorción estática de un surfactante aniónico sintetizado sobre arena de Berea triturada, para ello utilizaron el modelo de 4 Regiones, el cual según Bashir

et al. (2022) es el modelo empleado en la adsorción de un surfactante aniónico sobre arenisca. Esta adsorción ocurre por minerales arcillosos presentes en el sustrato debido a las cargas superficiales de la arcilla, que resultan de la sustitución isomórfica, los defectos de la red y los enlaces rotos. Por consiguiente, la adsorción de un surfactante aniónico sobre los minerales arcillosos se ve influenciada por fuerzas electrostáticas y de van der Waals. La **Figura 17** muestra que la región 1 se identifica por la interacción de cargas opuestas lo que resulta en una velocidad de adsorción más alta, la cual depende menos de la concentración del surfactante. En la región 2, se observa una adsorción mayor y constante. La región 3 ocurre en un intervalo estrecho y por lo tanto es difícil de identificar. Finalmente, la región 4 representa el límite superior de adsorción, indicando que no hay un aumento adicional en la densidad de adsorción más allá de 0.96 mg/g.

Figura 17. Isoterma de adsorción de surfactante en arenisca de Berea a temperatura ambiente.



Nota. Tomado de Azam et al. (2013). Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone.

2.5 Antecedentes

Para documentar la importancia de la presente investigación se exponen una serie de estudios que se han realizado y desarrollado en la literatura. Estos presentan una estrecha relación

con la adsorción de surfactantes y su interacción sobre superficies o interfases. De acuerdo con lo anterior, se destacan los trabajos que se mencionan a continuación:

Mousalli, V. (2021) en su tesis de doctorado llamada “Análisis de la composición mineralógica de las formaciones Misoa y Mirador y su efecto en la adsorción de surfactantes en recuperación mejorada del petróleo” la autora determinó experimentalmente los niveles de adsorción de un surfactante aniónico conocido como DBSS mediante pruebas estáticas sobre dos formaciones geológicas, formación Mirador y formación Misoa, utilizando el Modelo de las 4 Regiones. Así mismo evaluó el efecto de la variación de la salinidad de la fase acuosa que tenía sobre el proceso en el sistema. Los resultados experimentales indicaron que las composiciones minerales de las formaciones Mirador y Misoa afectan la adsorción del surfactante aniónico DBSS influenciada por la presencia de minerales de arcilla, en las cuales se menciona la presencia de caolinita. Además, la variación de la salinidad mostró que afecta la adsorción sobre las formaciones Mirador y Misoa, generando que a mayor contenido de NaCl se presenta una mayor adsorción del agente químico.

Elías et al. (2016) en su artículo de investigación “Características de adsorción de surfactantes en diferentes materiales de yacimientos de petróleo” estudiaron la adsorción de surfactantes sobre componentes minerales de diferentes yacimientos (polvo de alúmina, harina de sílice fina, caolín e ilmenita) para ello usaron los modelos de Langmuir y Freundlich de un surfactante aniónico (dodecilsulfato de sodio, SDS) y uno catiónico (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB) a diversas concentraciones del surfactante y de salinidad. De igual manera estudiaron el efecto del pH mediante la formulación de una mezcla de surfactante alcalino utilizando varias concentraciones de NaOH. Con los resultados los autores concluyeron que el surfactante catiónico tiene una tendencia a adsorberse fuertemente sobre los sustratos analizados

en comparación al surfactante aniónico. De igual manera establecieron que la capacidad de adsorción del surfactante aniónico aumenta a medida que aumenta la salinidad, mientras que la capacidad de adsorción del surfactante catiónico se ve favorecida con el aumento de la alcalinidad del sistema a temperatura ambiente.

Park et al. (2015) en su artículo de investigación llamado “Comportamiento de adsorción de los surfactantes para la inyección química en la recuperación mejorada del petróleo” realizaron pruebas de adsorción usando el modelo de Langmuir y Freundlich a cuatro candidatos de surfactantes, 2 no-iónicos (polisorbato 20, PS20 y nonilfenil polioxietilen glicol, PONP) y 2 aniónicos (dodecilbenceno sulfato de sodio, DBSS y lignosulfonato de sodio, LS), y como sustrato emplearon caolinita. Los resultados experimentales y el análisis indicaron que los datos de la isoterma de adsorción de los cuatro surfactantes se ajustaron mejor al modelo de Langmuir. Como resultado, los autores encontraron que DBSS era el candidato más apropiado para la inyección de surfactante entre los analizados considerando la pérdida financiera.

Paria, S y Khilar, K. (2004) en su artículo de investigación llamado “Una revisión de los estudios experimentales de adsorción de surfactantes en la interfase hidrofílica sólido-agua” describieron los avances en la comprensión de la adsorción de surfactantes sobre sólidos hidrofílicos. Se destacan estudios de cinética y equilibrio de diferentes surfactantes. Además, se analiza el comportamiento y el mecanismo de adsorción de diferentes sistemas de surfactantes mixtos, como aniónico-catiónico, aniónico-noiónico y catiónico-noiónico. Los autores mencionan que la isoterma característica de los surfactantes en términos generales puede dividirse en cuatro regiones, observada principalmente en la adsorción de surfactantes iónicos en superficies sólidas con carga opuesta y en la adsorción de surfactantes no iónicos en superficies de sílice.

Contreras et al. (2003) en su informe técnico titulado “Estudio de adsorción de fenantreno en diferentes tipos de arcillas” investigaron la capacidad de adsorción del fenantreno sobre caolinita, illita, montmorillonita, vermiculita y moscovita. Los datos de las isothermas de adsorción de todas las arcillas se ajustaron al modelo de Freundlich a excepción de la moscovita. Los resultados experimentales indicaron que la caolinita muestra la menor capacidad de adsorción, aunque su intensidad de adsorción es mayor que en las otras arcillas a excepción de la montmorillonita que presenta una capacidad de adsorción alta, seguida por la illita y la vermiculita. Por otra parte, los autores mencionaron que la capacidad de adsorción de las arcillas puede verse afectada por la fuerza iónica y el pH, lo cual está vinculado a sus propiedades superficiales. Estos factores pueden alterar el área interiónica y modificar su hidrofobicidad, lo que a su vez afecta la adsorción del fenantreno.

Pavan et al. (1999) en su artículo de investigación “Adsorción de dodecilsulfato de sodio en un compuesto similar a la hidrotalcita. Efecto de la temperatura, el pH y la fuerza iónica” los autores investigaron el efecto de la temperatura, pH y fuerza iónica en la adsorción del surfactante SDS sobre arcillas con alta capacidad de intercambio catiónico (layered double hidroxides, LDH) también conocida como hidrotalcita, mediante el ajuste del pH utilizando soluciones de NaOH. Los autores concluyeron que, el aumento del pH causó una disminución en el surfactante adsorbido.

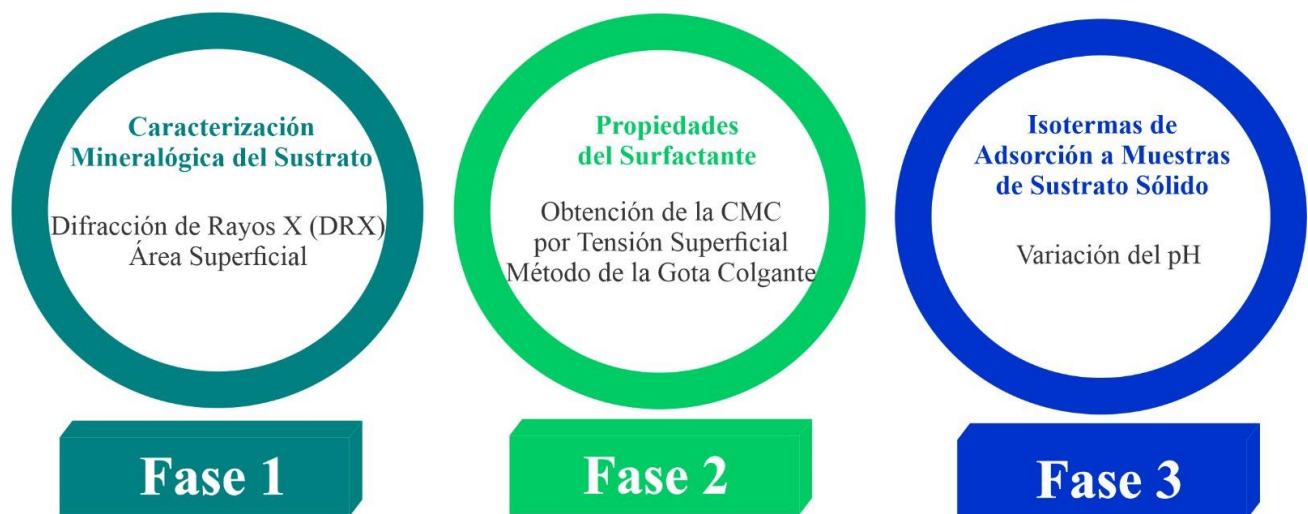
Siracusa, P y Somasundaran, P. (1986) en su artículo de investigación llamado “Adsorción-desorción e histéresis de sulfonatos sobre caolinita: efectos del pH” investigaron el comportamiento de adsorción- desorción e histéresis de un surfactante iónico DBSS sobre caolinita en condiciones controladas de pH. Encontraron que la naturaleza del máximo de adsorción y la

histéresis obtenida depende fuertemente del cambio de pH, de manera que la adsorción aumenta a medida que se disminuye el pH.

3. Metodología experimental

A continuación, se describe la metodología experimental empleada para la caracterización del sustrato, algunas de las propiedades ópticas del surfactante DBSS y la medición de las isothermas de adsorción estática del surfactante sobre muestras de un sustrato sólido. Este procedimiento se sintetizó en tres fases (**Figura 18**) para dar cumplimiento a los objetivos específicos.

Figura 18. Metodología experimental.






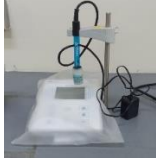






3.1 Reactivos, equipos y materiales

A continuación, en la **Tabla 1** se presentan los reactivos, equipos y materiales utilizados para el desarrollo de este proyecto de investigación.

Tabla 1.

Reactivos, equipos y materiales.

Reactivos, equipos y materiales	Descripción	Imagen
Dodecilbenceno sulfonato de sodio (DBSS)	Este surfactante se caracteriza por ser un sólido blanco a amarillo pálido como la arena, cuya fórmula química es $C_{18}H_{29}NaO_3S$ y su peso molecular corresponde a 348,48 g/mol fabricado por Aldrich con una pureza del 99,9%.	
Agua destilada	Agua utilizada para las pruebas de laboratorio.	
Químicos	Se utilizaron soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) al 0.5%.	
	Se utilizó Cloruro de sodio (NaCl) al 99% de pureza fabricado por Merck, con un peso molecular de 58,44 g/mol.	
Sustrato	Muestra de sustrato sólido.	
pHmetro	Medidor de sobremesa de PH700 pH meter fabricado por la compañía Apera Instruments.	
Espectrofotómetro	El equipo implementado para la medición de la absorbancia es el espectrofotómetro Uv/visible, doble haz, Mapada p5/p6, con rangos de 200 a 800 nm para medición de espectros, fabricado por Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd.	
Balanza	El equipo utilizado para pesar el sustrato es una balanza analítica precisa modelo B0757K817J, capacidad 20mg - 10,58 oz, fabricado por Yuchengtech.	
Centrífuga	La centrífuga empleada corresponde a una Centrífuga Cef-50.6, 6 agujeros, rotor angular, 3400 rpm, fabricado por DAIHAN Scientific Co.	

<p>Tensiómetro</p>	<p>El equipo utilizado para la medición de la tensión superficial es el tensiómetro OCA 15EC, con rango de medición para la tensión superficial e interfacial de 0,01 – 2000 mN/m con una resolución de 0,01 mN/m, fabricado por Dataphysics.</p>	
---------------------------	---	---

3.2 Procedimiento experimental

En el siguiente apartado se desglosará de manera detallada y completa todos los procedimientos experimentales que se realizaron para el desarrollo de este trabajo de investigación, los cuales se presentaran en tres fases como ya se mencionó y se describen a continuación.

3.2.1 Fase 1. Caracterización mineralógica del sustrato

La determinación de la composición mineralógica del sustrato sólido empleado en este estudio se llevó a cabo mediante una prueba de difracción de rayos X. El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci en colaboración con el Laboratorio de Rayos X.

El área superficial del sustrato se determinó a partir de la técnica de fisisorción de nitrógeno utilizando el método de BET, el cual se fundamenta según el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. (2019) en los procesos que ocurren en la interfase entre el sólido o adsorbente en estudio y el fluido que se adsorbe o adsorbato. El análisis correspondiente se ejecutó mediante el programa FLEX V.4.03 disponible en los equipos VAC PREP 0.61 y FLEXTM utilizados para dicha medición en colaboración con el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT).

3.2.2 Fase 2. Propiedades del surfactante DBSS

La concentración micelar crítica (CMC) del dodecibenceno sulfonato de sodio (DBSS) se determinó de manera experimental por tensión superficial por el método de la gota colgante, esta medida se realizó tanto en soluciones DBSS + agua destilada sin NaCl como en soluciones de DBSS + 1% p/v de NaCl. Adicionalmente, se realizó una revisión documental sobre los valores de

CMC encontrados en los diversos estudios para el surfactante DBSS sin NaCl por el método de tensión superficial, con el fin de soportar el dato encontrado en el laboratorio con los resultados disponibles en la literatura.

Así mismo, se determinaron las propiedades espectroscópicas, es decir, el máximo de absorción en el rango UV-Vis para definir la longitud de onda bajo la cual se leerán los valores de absorbancia y la absorptividad molar para establecer las concentraciones de surfactante a partir de la lectura de la absorbancia de acuerdo con la ley de Beer haciendo uso del espectrofotómetro.

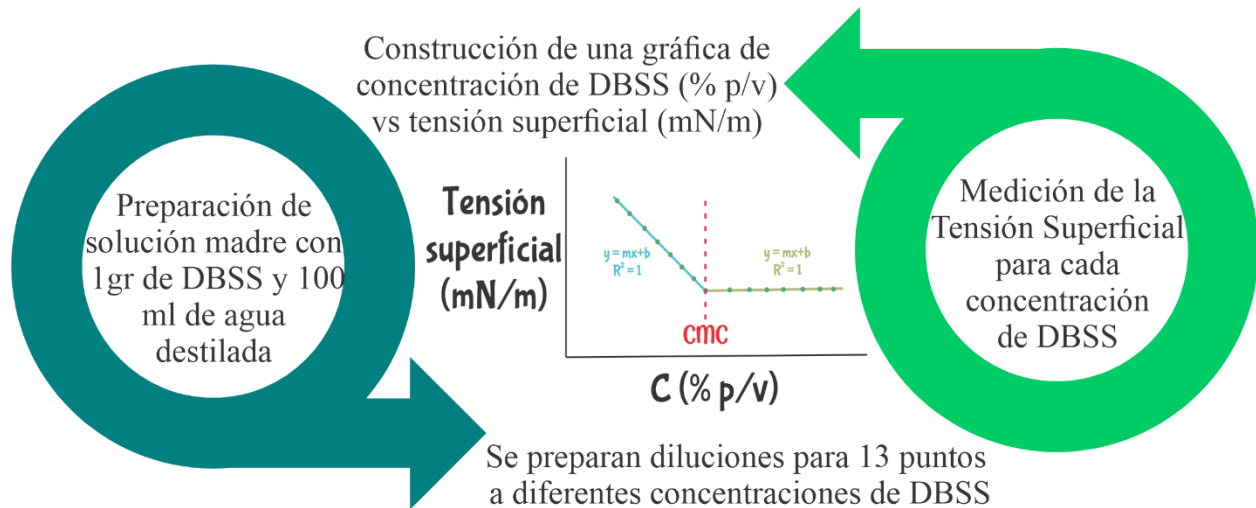
3.2.2.1 Determinación de la CMC

Se destaca que el procedimiento descrito a continuación, también se realizó para una solución madre con una concentración de 1% p/v de DBSS + 1 % p/v de NaCl, esto con el fin de determinar si existe una variación en los resultados con respecto a la agregación de NaCl.

En primer lugar, se preparó una solución madre con una concentración de 1% p/v de DBSS + agua destilada sin NaCl para la cual se pesaron en la balanza 1 gr de DBSS, para ser disueltos en 100 ml de agua destilada. Seguidamente, se realizaron diluciones de la solución madre y agua destilada para 13 puntos con diferentes concentraciones y luego se procedió a realizar la medición de la tensión superficial para cada punto de concentración. Finalmente, se construyó una gráfica de concentración de DBSS (% p/v) vs tensión superficial (mN/m); donde la CMC se obtuvo al observar un cambio en las pendientes de las rectas, no obstante, para obtener un valor más exacto se procedió a igualar las ecuaciones de estas.

La **Figura 19** ilustra el procedimiento experimental de la fase 2 el cual se basa en la determinación de la CMC del surfactante.

Figura 19. Procedimiento experimental fase 2 determinación de la CMC del surfactante.



3.2.2.2 Determinación del rango UV-Vis y la absorptividad molar

Se obtiene el máximo de absorción en longitud de onda UV-Vis a partir de la medición desde 200 a 300 nm, a una solución de surfactante de DBSS al 5×10^{-5} % p/v + 1% p/v de NaCl. Para la determinación de la absorptividad molar, inicialmente, se preparó una solución madre con una concentración de 1×10^{-4} % p/v de DBSS y 1% p/v de NaCl para cada pH a estudiar. Después, se realizaron diluciones para 10 puntos a diferentes concentraciones de DBSS y se dejaron en reposo aproximadamente 24hr.

Seguidamente, se midió la absorbancia en el espectrofotómetro a la longitud de onda determinada en el rango UV-Vis. Finalmente, se construyó una gráfica de concentración de DBSS (% p/v) vs absorbancia (ua) para la aplicación de la ley de Beer.

3.2.3 Fase 3. Isotermas de adsorción estática a muestras de sustrato sólido.

Para la preparación de las isotermas de adsorción del DBSS sobre muestra de sustrato sólido, se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros:

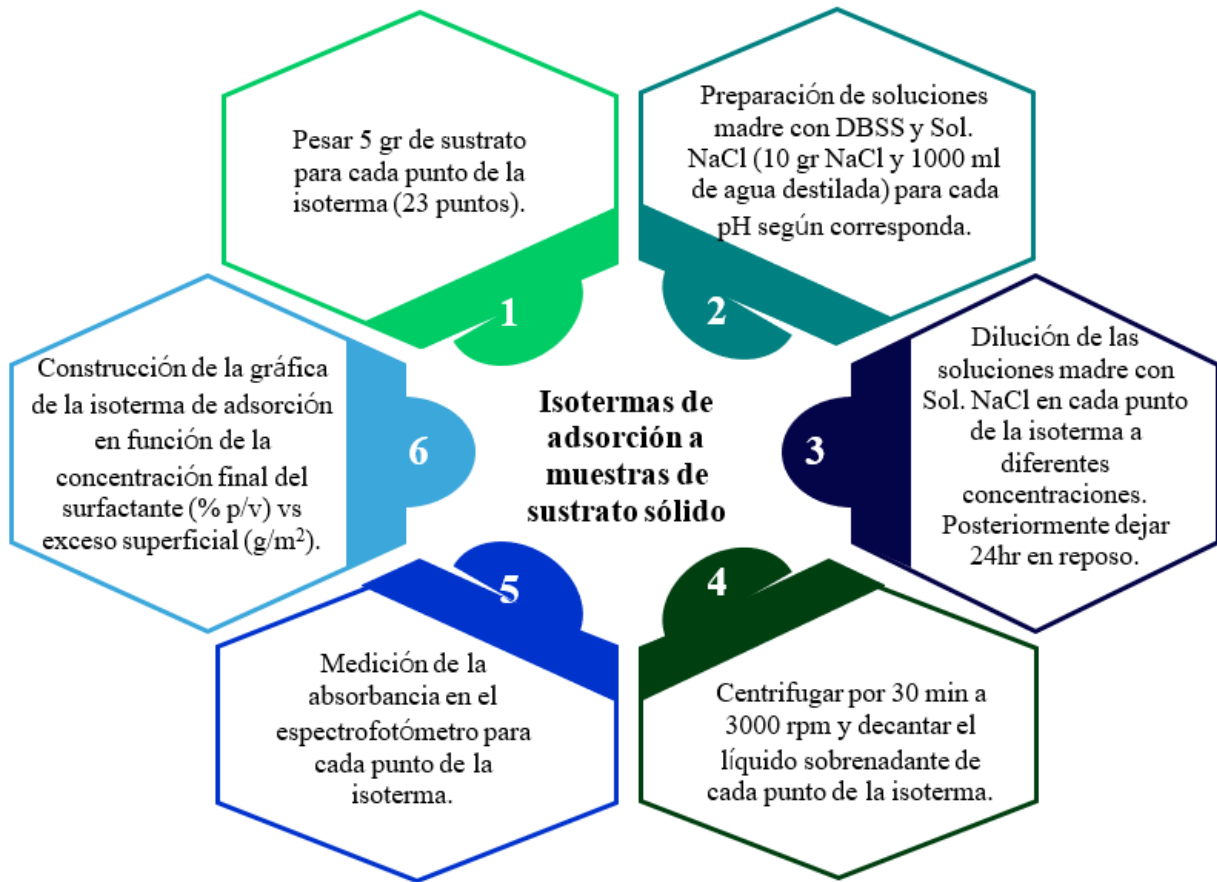
- Temperatura constante: **25°C**
- Concentración de NaCl: **1% p/v**

- pH 4, 7 y 9
- Concentración de DBSS: (0,001% p/v – 10% p/v)
- Tiempo de equilibrio: **24 horas**
- Relación sólido/fluido: **5g/7.5ml**

Se pesaron 5 g de sustrato sólido en cada uno de los tubos de centrifuga de 50 ml para un total de 23 puntos, seguidamente se prepararon soluciones madre para los pH en estudio las cuales se componen de 0,1 % p/v de DBSS + 1 % p/v de NaCl para la solución madre 1; 0,01 % p/v de DBSS + 1 % p/v de NaCl para la solución madre 2; 0,5% p/v de DBSS + 1% p/v de NaCl para la solución madre 3; 1 % p/v de DBSS + 1% p/v de NaCl para la solución madre 4; 5% p/v de DBSS + 1% p/v de NaCl para la solución madre 5 y 10% p/v de DBSS + 1% p/v de NaCl para la solución madre 6, luego, se realizaron diluciones de las soluciones madre con solución de NaCl 1% p/v y se agregaron a cada uno de los recipientes con diferentes concentraciones de DBSS. Posteriormente, se agitó cada recipiente y se dejaron en reposo por aproximadamente 24 horas, luego se centrifugaron por 30 minutos a 3000 rpm y se decantó el líquido sobrenadante en cada punto de la isoterma para la medición de la absorbancia en el espectrofotómetro a la longitud de onda determinada en el rango UV-Vis. Finalmente se construyó la gráfica de la isoterma de adsorción en función de la concentración final del surfactante (% p/v) vs el exceso superficial (g/m^2).

La **Figura 20** ilustra una breve descripción del procedimiento experimental para la preparación de las isotermas de adsorción.

Figura 20. Procedimiento experimental fase 3 isotermas de adsorción a muestras de sustrato sólido.



Cabe resaltar que cada medida se realiza por triplicado para garantizar la reproducibilidad del experimento.

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización mineralógica del sustrato

A partir del informe de resultados de análisis DRX se describen los minerales presentes en la muestra de sustrato, los cuales se exponen en la siguiente tabla (**Tabla 2**).

Tabla 2.

Composición de minerales de la muestra de sustrato.

Mineral	Porcentaje en peso (%)
Cuarzo	47,12%
Microclina	1,43%
Anatasa	1,12%
Moscovita- 2M1 Férrica	37,47%
Caolinita-1A	10,66%
Moscovita 2M1	2,20%

El cuarzo se clasifica como un tectosilicato y de acuerdo con Lepe, J. (2015) es considerado el mineral más abundante en la tierra, así como el componente principal de una amplia variedad de tipos de rocas. Dentro de todos los minerales, el cuarzo se destaca por ser un compuesto químico casi completamente puro, con propiedades invariables. Según Cornelius, S y Hurlbut, D. (1959) su fórmula empírica es SiO_2 y su composición química corresponde a Si= 46,7%; O=53,3%. El cuarzo exhibe un sistema cristalino hexagonal y trigonal. En su estructura, se forma una armazón tridimensional a partir de tetraedros de silicio y oxígeno, donde cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio, además, no se produce la sustitución de otros iones en las posiciones de silicio.

La microclina, $(\text{Si}_3\text{AlO}_8)\text{K}$, es un mineral catalogado como un tectosilicato que pertenece al grupo de los feldespatos alcalinos o potásicos. Químicamente es un silicato aluminico potásico que presenta una composición centesimal de $\text{K}_2\text{O}=16,9\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3=18,4\%$; $\text{SiO}_2=64,7\%$. La

microclina presenta una estructura cristalina triclinica y “se halla en masas exfoliables, en cristales y como constituyente de rocas, en granos irregulares” (Cornelius, S y Hurlbut, D., 1959).

La Anatasa, también conocida como octaedrita, es un polimorfo del óxido de titanio, con una estructura cristalina tetragonal y fórmula química TiO_2 . Según Cornelius, S y Hurlbut, D. (1959), su composición química es de Ti=60% y O=40%.

La moscovita, $(AlSi_3O_{10}) KAl_2(OH)_2$, es considerado un filosilicato del grupo de las micas, con frecuencia contiene trazas de hierro férrico y ferroso, magnesio, calcio, sodio, litio, flúor y titanio. Caracterizado por su exfoliación basal extremadamente perfecta según la base [001], es un mineral monoclinico prismático y de acuerdo con Nosrati et al. (2012) posee una estructura 2:1, que consiste en una capa octaédrica (O) de Al-O-M (M= Al, o Fe, Mg) intercalada entre dos capas tetraédricas (T) de Si-O-Al.

La caolinita corresponde a un filosilicato y es el principal componente de la arcilla o el caolín. “Es uno de los minerales predominantes en los primeros diez metros de la corteza continental” (Bartolomé, J., 1997). Químicamente, la caolinita consiste en un silicato aluminico hidratado, “cuya composición química es $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ y su composición centesimal corresponde a $Al_2O_3= 39.5\%$; $SiO_2=46.5\%$; $H_2O=14\%$ ” (Cornelius, S y Hurlbut, D., 1959). La estructura cristalina de la caolinita corresponde a un mineral de la arcilla del tipo 1:1. Es decir, está constituida por una lámina de tetraedros en cuyos vértices se sitúan los oxígenos y en el centro el átomo de silicio. Así mismo, es combinada con otra lámina de octaedros de alúmina en cuyos vértices se sitúan los grupos hidroxilo y dos oxígenos que están compartidos entre las dos láminas y en el centro está el átomo de aluminio. La caolinita es un mineral de arcilla no expansivo que se puede entender desde dos aspectos, el primero es que las capas de cristal se unen estrechamente a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas intermoleculares y, por lo tanto, es difícil que el agua

entre en la estructura cristalina y el segundo se debe a cationes intercambiables en la superficie cristalina.

La tabla que se muestra a continuación (**Tabla 3**) presenta los valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) y superficie específica para los principales minerales que componen el sustrato sólido empleado en este proyecto de investigación.

Tabla 3.

CIC y superficie específica del cuarzo, moscovita y caolinita.

Mineral	CIC (meq/100g)	Superficie específica (m²/g)
Cuarzo	1-2 [*]	--
Moscovita	10-40 ^{**}	105 ^{***}
Caolinita	3-20 ^{**}	10-30 ^{**}

Nota. Tomado de ^{*}Abrego, F. (s. f.). Calidad ambiental de suelos. Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico. ^{**}Lozada, S. (2022). Génesis, caracterización mineralógica y evaluación minera de los depósitos de arcilla negra en la vereda artesanal la chamba, municipio del guamo (Tolima). ^{***}Sánchez et al. (2008). Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays.

Mousalli, V. (2021) menciona que, durante el proceso de adsorción, un aspecto fundamental del sustrato es el área superficial, el cual permite determinar el exceso superficial disponible para adsorber. El valor de área superficial obtenido es presentado en la **Tabla 4** y será utilizado para la realización de las isothermas de adsorción estáticas con variación del pH.

Tabla 4.

Área superficial del sustrato.

Muestra	Área superficial
Sustrato Sólido	8,4722 m ² /g

4.2 Propiedades del surfactante DBSS

Esta fase abarca la determinación de algunas propiedades del DBSS, tales como: la CMC y las propiedades espectroscópicas, como el rango UV-Vis y la absorptividad molar para aplicar la Ley de Beer.

4.2.1 Determinación de la CMC

En la **Tabla 5** se presentan los resultados de la medición de la tensión superficial para 23 puntos a diferentes concentraciones de surfactante DBSS con 1% p/v de NaCl.

Tabla 5.

Medidas de conductividad para la CMC.

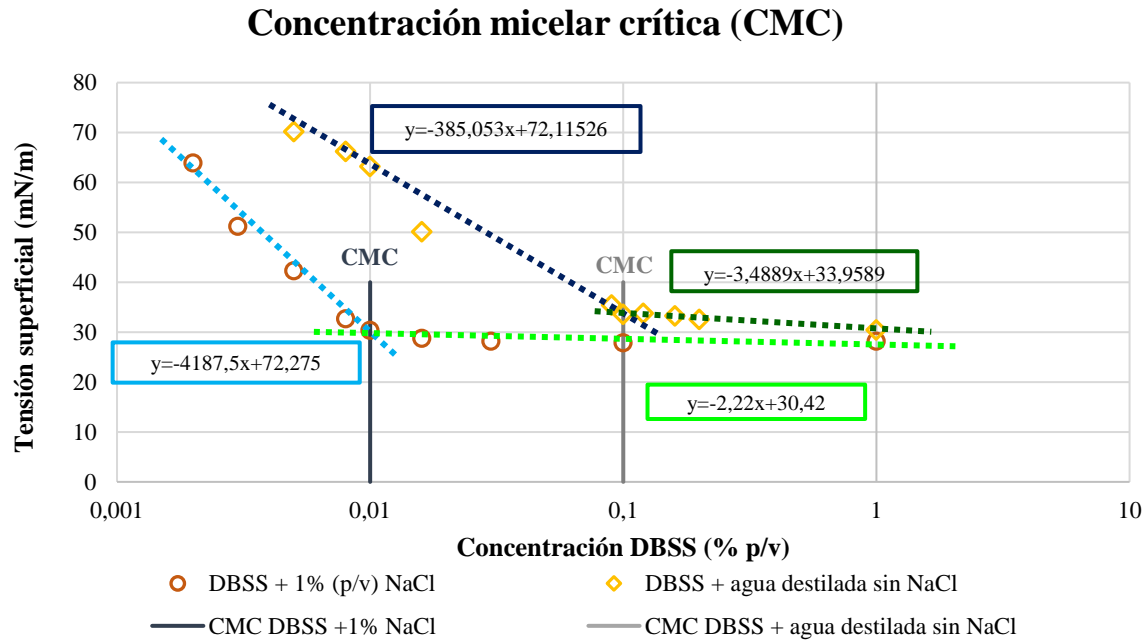
Concentración (%)	Tensión (mN/m)	Promedio (mN/m)
0,0005	71,81	71,63
	71,67	
	71,4	
0,0006	70,7	70,50
	70,24	
	70,55	
0,0008	70,05	70,03
	70,13	
	69,92	
0,001	70,26	69,69
	69,02	
	69,79	
0,002	63,04	64,00
	63,21	
	65,74	
0,003	52,55	51,17
	51,67	
	49,3	
0,005	42,02	42,28
	43,08	
	41,73	
0,008	33,02	32,65
	32,17	
	32,76	

	29,88	
0,01	30,52	30,40
	30,81	
	28,52	
0,016	28,83	28,76
	28,93	
	28,19	
0,03	28,32	28,27
	28,31	
	28	
0,1	27,95	27,97
	27,95	
	28,03	
1	28,06	28,27
	28,71	

Teniendo en cuenta que, la CMC planteado por Paternina, C. (2021) representa la concentración de surfactantes a la cual se forman las primeras micelas, en otras palabras, es el punto en el cual las fuerzas hidrofóbicas adquieren la suficiente intensidad para prevenir la adsorción del surfactante en la interfase.

En vista de lo anterior y de acuerdo con las líneas de tendencia establecidas (rectas pendientes) y el punto de intersección entre ellas, el valor de la CMC para el surfactante DBSS + 1% p/v de NaCl y DBSS + agua destilada sin NaCl corresponde a aproximadamente 0,01 % p/v y 0,1 % p/v respectivamente como se muestra en la **Figura 21**.

Figura 21. Concentración micelar crítica del DBSS sin NaCl y DBSS + 1% p/v de NaCl.



Las pruebas para la determinación de la CMC fueron realizadas por triplicado donde se aseguran bajas desviaciones estándar que al ser graficadas a través de las barras de error no se alcanzan a visualizar en la gráfica.

El cálculo matemático que permite corroborar el valor obtenido gráficamente para el DBSS + 1% p/v de NaCl y DBSS + agua destilada sin NaCl se presenta a continuación, donde se igualan las ecuaciones de las rectas y se despeja el valor de x.

DBSS + 1% p/v de NaCl:

$$-4187,5x + 72,275 = -2,22x + 30,4222$$

$$-4187,5x + 2,22x = 30,4222 - 72,275$$

$$-4185,28x = -41,8528$$

$$x = 0,01\%$$

DBSS sin NaCl:

$$-385,053x + 72,1153 = -3,4889x + 33,9589$$

$$-385,053x + 3,4889x = 33,9589 - 72,1153$$

$$-381,564x = -38,1564$$

$$x = 0,1\%$$

De acuerdo con los valores de CMC encontrados en la revisión documental realizada, se elaboró una tabla (**Tabla 6**) que reúne los resultados obtenidos por los diferentes autores, se puede decir que el valor de la CMC hallado para el surfactante DBSS + agua destilada sin NaCl en este trabajo se encuentra en el rango reportado en la literatura.

Tabla 6.

Valores de CMC por diferentes autores para DBSS sin NaCl.

Autores	Método de medición	Valor CMC (% p/v)
(Mousalli, V., 2021)	Tensión superficial	0,11 %
(Mandal, A Y Ojha, K., 2008)	Tensión superficial	0,075 %

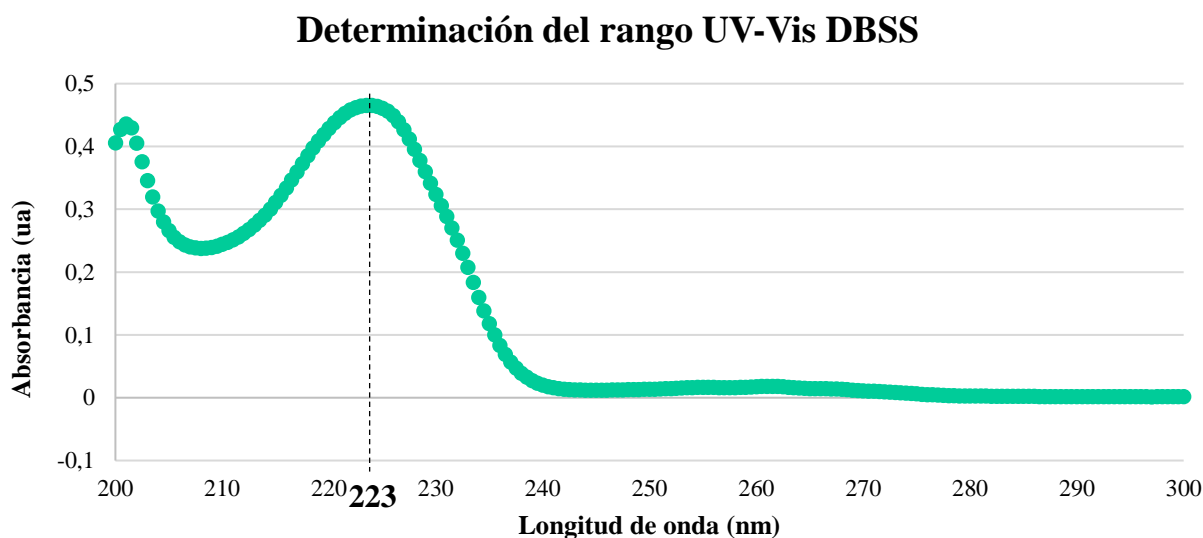
Mushtaq et al. (2023) y Salager, J. (1993) mencionan que la agregación de electrolitos o sales tiende a reducir la CMC, debido a que el espesor de la doble capa eléctrica que rodea las micelas disminuye. Este fenómeno resulta en una reducción de las fuerzas de repulsión entre grupos hidrofílicos adyacentes, lo que facilita la formación de agregados a concentraciones más bajas de surfactante, lo cual se evidencia en nuestro caso por la disminución de una orden de magnitud de la CMC.

4.2.2 Determinación del rango UV-Vis y la absortividad molar

Para la determinación del máximo de absorbancia en el rango UV-Vis se utilizó una concentración de 5×10^{-5} % p/v de DBSS y 1% p/v de NaCl. Los resultados indican una longitud de onda de 223 nm medido a una absorbancia de 0,464 ua (**Figura 22**) valor que se encuentra en

el rango reportado en la literatura por La Cruz, S y Cabrera, J. (2013); Mohamed et al. (2015) y Zhiqin et al. (2023) en 224 nm, por Paria et al. (2005) en 223 nm y por Mousalli, V. (2021) quien encontró esta longitud de onda en aproximadamente 222 nm para el DBSS.

Figura 22. Curva de máximo de absorbancia en el rango UV-Vis.



En cuanto a la determinación de la absorptividad molar, las curvas de calibración para las soluciones de surfactante con 1% p/v de NaCl a diferentes valores de pH y que fueron usadas para la aplicación de la ley de Beer **Eq. (2)** cómo se observa en la **Figura 23** presentan un comportamiento lineal que se puede describir a través de la ecuación de la recta con un R² cercano a 1. Estas gráficas permiten determinar la concentración final del surfactante en el sobrenadante a partir de valores medidos de absorbancia.

$$A = \varepsilon * b * c \tag{2}$$

Donde:

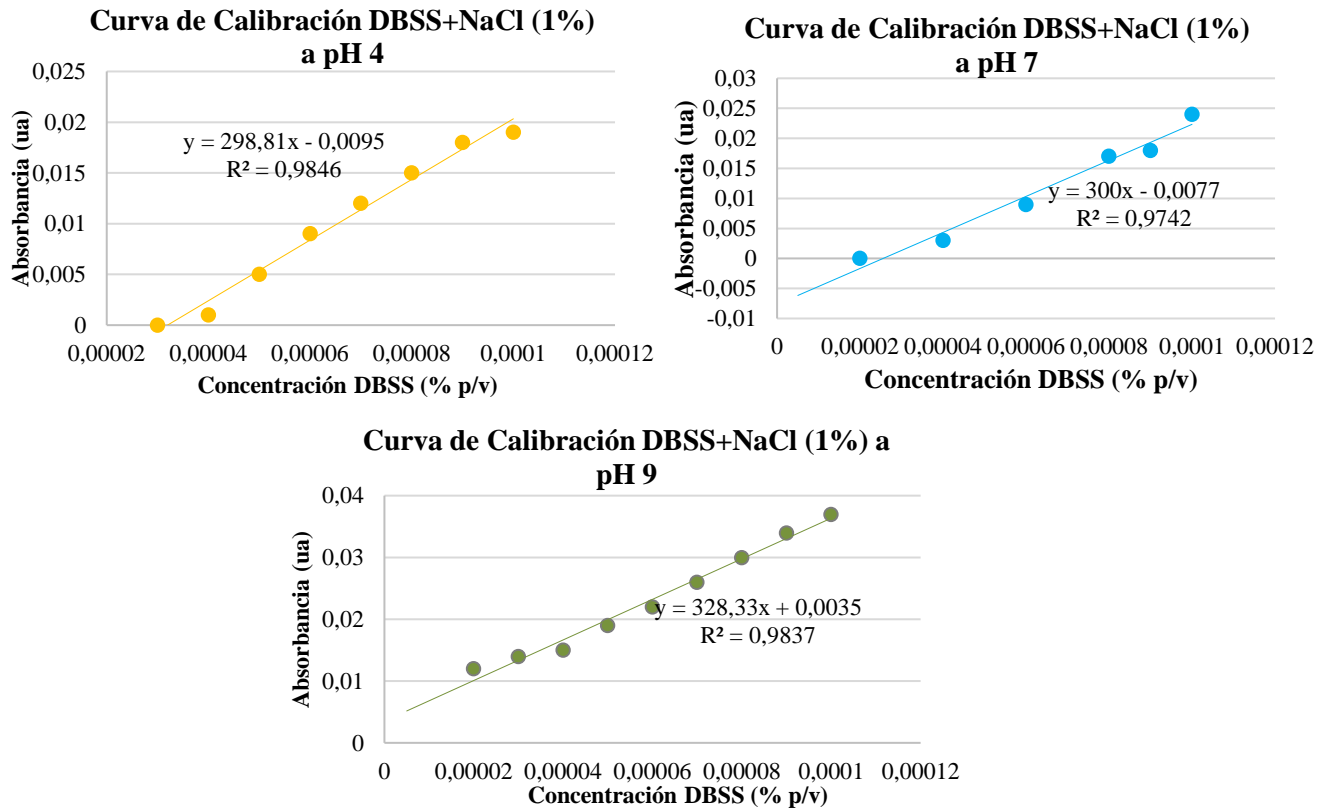
A: Absorbancia (ua)

ε : Absortividad molar (M⁻¹ * cm⁻¹)

b: Longitud de la celda (1 cm)

C: Concentración final de surfactante (M)

Figura 23. Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS + 1% p/v de NaCl a pH 4, 7 y 9.



La concentración final al equilibrio del surfactante en las isotermas de adsorción estáticas se puede calcular a través de la ecuación de la recta obtenida para cada pH seleccionado, como se indica en el ejemplo mostrado a continuación, para la Curva de calibración DBSS + 1% NaCl a pH 4.

$$y = 298,81x - 0,0095 \tag{3}$$

Donde y es la absorbancia y x es la concentración final (cf), por ende, la Eq. (3) se convierte en:

$$ABS = 298,81 \text{ } cf - 0,0095 \tag{4}$$

Al despejar cf de la Eq. (4) se obtiene:

$$cf = \frac{ABS + 0,0095}{298,81} \quad (5)$$

Para la medición en el espectrofotómetro UV-Vis se realizaron diluciones a los volúmenes de solución de sobrenadante obtenidos de cada isoterma siguiendo la relación 1:25. Teniendo la cf 0,000497 M se procedió a llevar este dato a la $cf_{no\ diluida}$ con la siguiente ecuación:

$$cf_{no\ diluida} = \frac{cf * 25}{1} = 0,0124243 M \quad (6)$$

4.3 Isotermas de adsorción con variación del pH.

El análisis de las pruebas de adsorción estáticas se llevó a cabo a partir de la determinación de las isotermas de adsorción para el DBSS a muestras de sustrato sólido con variación del pH (4, 7 y 9), teniendo en cuenta el valor de CMC para el DBSS + 1% p/v de NaCl.

Estos valores de pH se seleccionan considerando que, en la mayoría de los casos, los yacimientos muestran un pH cercano a 7, por lo que las pruebas de isotermas de adsorción se llevan a cabo en estas condiciones. Los pH por debajo y por encima del pH neutro, es decir pH de 4 y 9, se eligen para determinar en cual se presenta mayor adsorción esto con el fin de tratar de evitar o minimizar este fenómeno, manteniéndose por debajo o por encima según sea el caso.

Para representar las isotermas de adsorción estática se realizó una gráfica de concentración final de DBSS (% p/v) vs el exceso superficial (g/m^2) donde, el exceso superficial se calculó a partir del área superficial del sustrato.

La **Figura 24, 25 y 26** representa las isotermas de adsorción obtenidas para los pH 4, 7 y 9, estas isotermas se pueden describir teniendo en cuenta el Modelo de las 4 Regiones, el cual, es el modelo que se emplea para representar de manera más precisa el proceso de adsorción de surfactantes en sustratos sólidos, además en este tipo de sistemas las isotermas de adsorción como Langmuir, Freundlich y BET no son recomendables debido a fundamentos que rigen estas

isotermas mencionados en la sección 2.4.1. Así mismo, una diferencia que presenta el Modelo de 2 pasos con respecto al Modelo de 4 Regiones es que “el Modelo de 4 Regiones predice que la formación de la hemimicela ocurre en la segunda región, mientras que el Modelo de 2 pasos tiene la formación de la hemimicela en concentraciones de soluciones más altas, en la tercera región” (Giesurin, L., 2016). Por lo anterior, las isotermas de adsorción de esta investigación se ajustan al Modelo de 4 Regiones.

Figura 24. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl a pH 4.

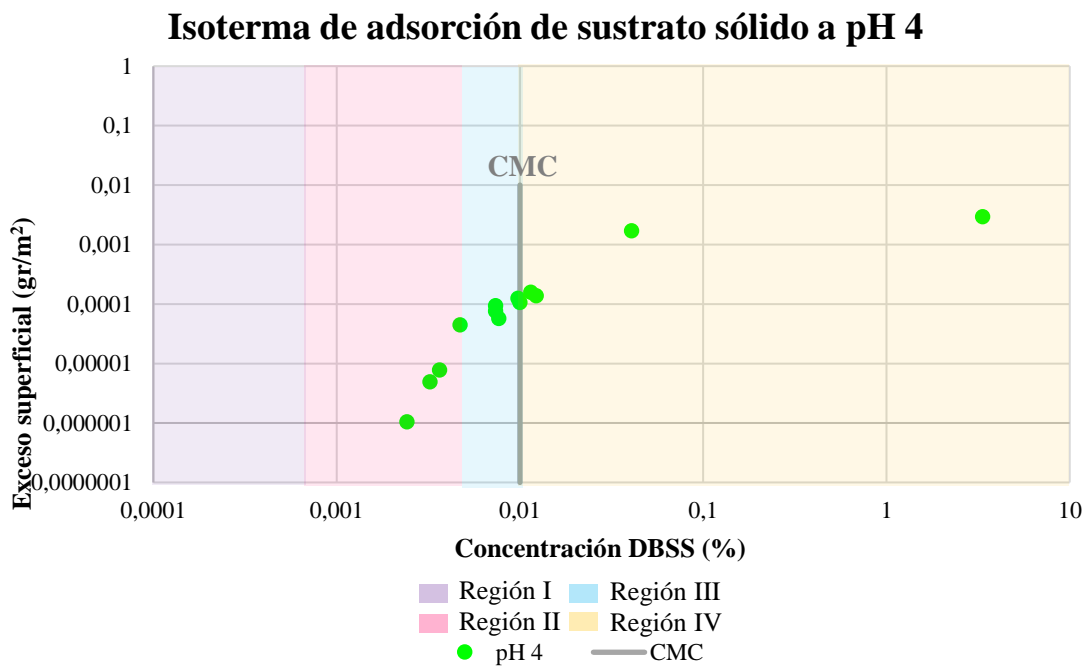


Figura 25. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl a pH

7.

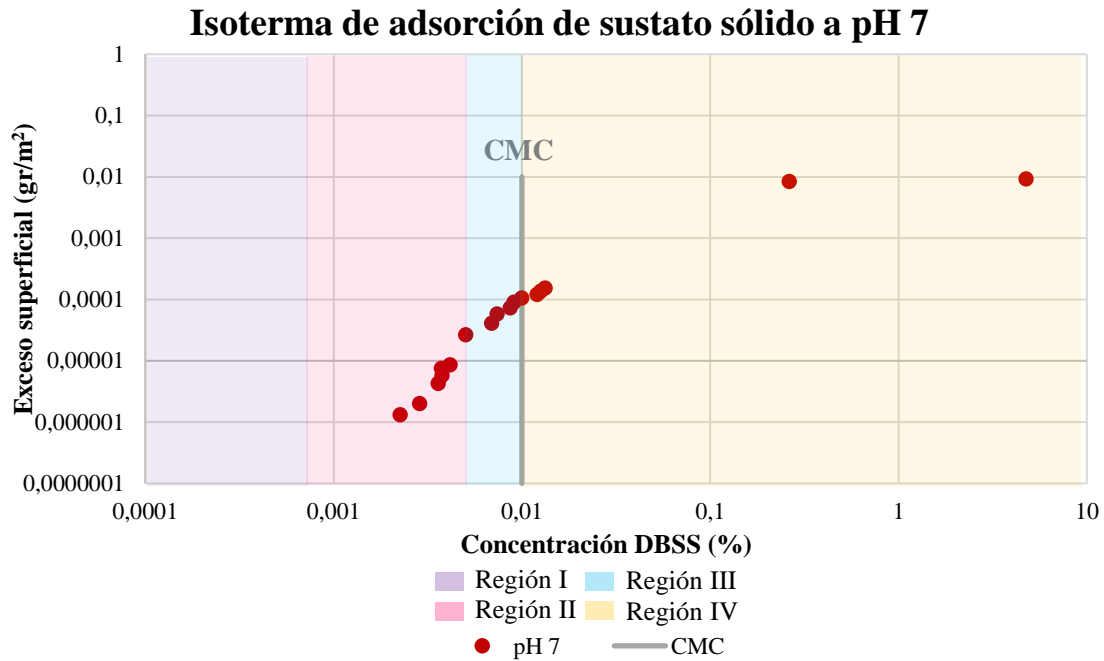
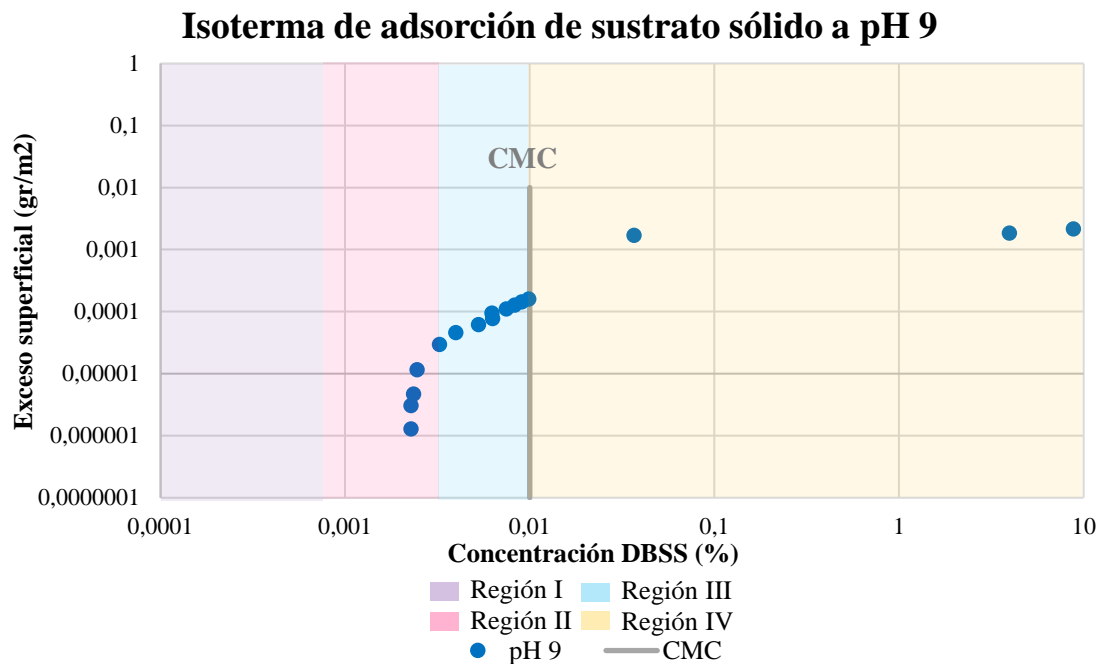


Figura 26. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl a pH

9.



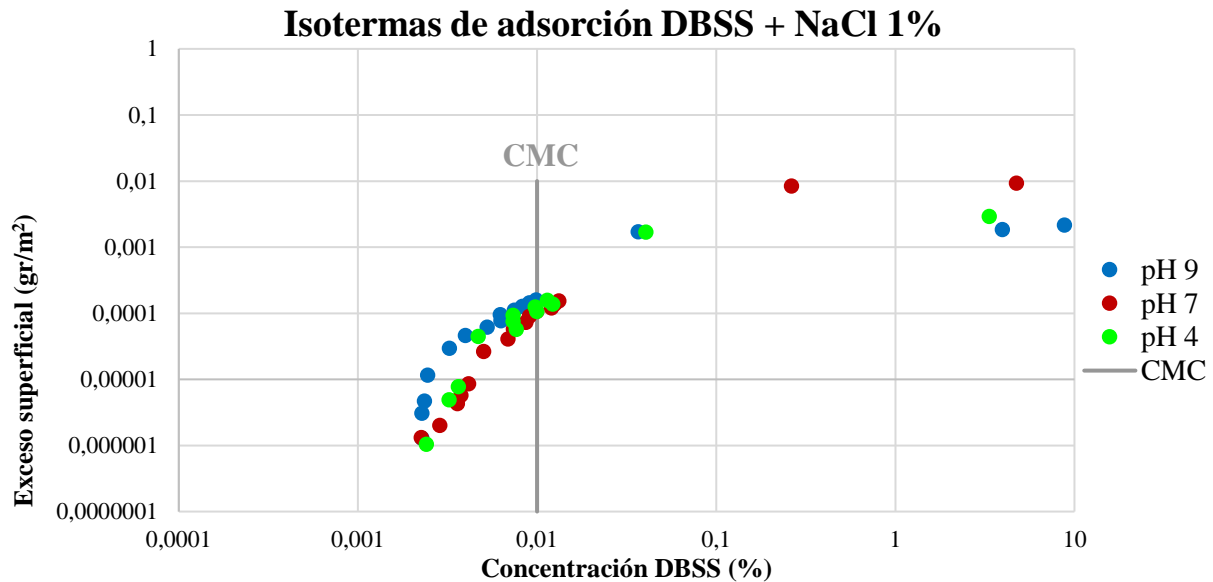
En la región I (sección morada) la concentración de surfactante es tan baja que no puede ser detectada en el rango UV-Vis, resultando en la visualización únicamente de tres regiones (Región II, III y IV).

Se puede evidenciar que las isothermas de adsorción estáticas presentan comportamientos similares en los pH de estudio, donde la Región II (sección rosada) indica un aumento de la adsorción por el mecanismo de interacción iónica debido al incremento de la concentración de surfactante lo cual se explica según Gaudin, A y Fuerstenau, D. (1955) en Zhang, R y Somasundaran, P. (2006) por la formación de moléculas de surfactantes conocidas como hemimicelas (agregados de moléculas de surfactantes que se producen en la interfase sólido-líquido al exceder la concentración crítica de agregación, CAC) a una concentración menor que la CMC denominada concentración hemimicelar crítica (HMC).

El cambio de pendiente entre la sección rosada y la sección azul representa el inicio de la Región III, donde se observa una disminución de la pendiente y por ende de la adsorción con respecto a la región anterior, de modo que, los lugares cargados han sido todos ocupados, siendo el mecanismo que rige esta región la interacción por rechazo hidrófobo, es decir, los surfactantes que quedaron adsorbidos empiezan a interactuar con las colas de los surfactantes que están en el seno de la solución y dan inicio a la formación de admicelas.

La Región IV (sección naranja) representa la formación de micelas donde la pendiente disminuye y adquiere un comportamiento constante por lo que la adsorción no aumenta al incrementar la concentración de surfactante.

Figura 27. Isotermas de adsorción a muestra de sustrato sólido con DBSS + 1% p/v de NaCl.



De la **Figura 27** se puede decir que para las composiciones del sustrato empleado no se observa una diferencia significativa con respecto a la adsorción de surfactante entre los pH en estudio (4, 7 y 9), sin embargo, a pH básico (pH 9) la isoterma de adsorción muestra que dentro del rango de concentraciones de surfactante que se realizaron para este estudio hay un leve desplazamiento de mayor adsorción con respecto a pH neutro y ácido (pH 4 y 7).

Wang et al. (2016) mencionan que la moscovita posee una afinidad mayor por los surfactantes catiónicos en un extenso rango de pH debido a que la mica moscovita presenta planos basales con carga negativa permanente. Por otra parte, los autores han comprobado que la adhesión de dodecilamina sobre moscovita ocurre por fuerzas electrostáticas con la carga negativa de la superficie, así mismo por enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno presentes en la moscovita, además han sugerido que la capacidad de adsorción es mayor a pH básicos.

Elías et al. (2016) afirmaron que ajustar el pH de la solución puede reducir o alterar la adsorción de surfactantes iónicos en las superficies de rocas minerales, lo cual es de suma

importancia para garantizar la viabilidad económica en la aplicación de surfactantes en los procesos de Recuperación Mejorada de Petróleo.

5. Conclusiones

El análisis de la adsorción del surfactante aniónico DBSS sobre la muestra de sustrato sólido mostró mayor adsorción del agente químico en un rango de concentraciones de 0,0024% p/v a 0,0032% p/v de DBSS para todos los pH en estudio, además, se observa que en esta investigación la adsorción no está fuertemente influenciada por el pH debido a la heterogeneidad del sustrato.

Los resultados de las pruebas de difracción de rayos x y área superficial en este estudio indicaron que la muestra de sustrato sólido utilizada está compuesta principalmente por cuarzo (47,12 %), moscovita (39,67 %) y caolinita (10,66%) y en menor proporción por microclina (1,43%) y anatasa (1,12%) con un área superficial de 8,4722 m²/g.

La CMC y el máximo de absorbancia en el rango Uv-vis, permitieron identificar que el DBSS + 1% p/v de NaCl y DBSS sin NaCl presentan una CMC de aproximadamente 0,01 % p/v y 0,1% p/v respectivamente y una longitud de onda de 223 nm, resultados que exhiben similitudes con valores encontrados en la literatura.

Las isotermas de adsorción estáticas del DBSS sobre el sustrato sólido se ajustaron al modelo de las 4 regiones evidenciando un desplazamiento poco significativo de la curva a pH 9 donde se observa una mayor adsorción con respecto a los pH 4 y 7, por lo tanto, se puede concluir que no existe una diferencia marcada en la adsorción con la variación del pH.

6. Recomendaciones

Se recomienda investigar el efecto de la caolinita en la adsorción del surfactante aniónico DBSS en procesos de recobro químico, considerando que este mineral es uno de los más predominantes en los yacimientos.

Se recomienda analizar la adsorción del surfactante DBSS sobre otros sustratos para verificar si el comportamiento se mantiene, es decir, que no se presenten cambios representativos en la adsorción del agente químico al variar el pH.

Referencias Bibliográficas

- Abrego, F. (s. f.). *CALIDAD AMBIENTAL DE SUELOS Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico*. Recuperado 21 de abril de 2024, de https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes/_archivos/002012_Ronda%20012/000300_Lic.%20Fabio%20L.%20Abrego%20-%20UNNOBA/000300_Determinaci%C3%B3n%20de%20CIC.pdf
- Ali, M., & Mahmud, H. (2015). The effects of concentration and salinity on polymer adsorption isotherm at sandstone rock surface. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 78(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/78/1/012038>
- Atkin, R., Craig, V., Wanless, E., & Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103(3), 219-304. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00002-2)
- Avendaño, J., Celis, M., Salager, J., & Mercado, R. (2009). Adsorción de surfactantes catiónicos sobre arena en función de la carga superficial del sustrato y la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 30, 15-23. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=507550784003>
- Azam, M., Tan, I., Ismail, L., Mushtaq, M., Nadeem, M., & Sagir, M. (2013). Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea sandstone. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3(3), 195-201. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0057-y>

- Bartolomé, J. (1997). El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Boletín Sociedad española de cerámica y vidrio*, 36(1), 7-19.
<http://boletines.secv.es/upload/111222333.199736007.pdf>
- Bashir, A., Sharifi Haddad, A., & Rafati, R. (2022). A review of fluid displacement mechanisms in surfactant-based chemical enhanced oil recovery processes: Analyses of key influencing factors. En *Petroleum Science* (Vol. 19, Número 3, pp. 1211-1235). China University of Petroleum Beijing. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.021>
- Berry, J., Neeson, M., Dagastine, R., Chan, D., & Tabor, R. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 226-237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>
- Bijsterbosch, B. (1973). Characterization of Silica Surfaces by Adsorption from Solution. Investigations into the Mechanism of Adsorption of Cationic Surfactants. *Laboratory for Physical and Colloid Chemistry*. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90092-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90092-7)
- Contreras, M., Escolano, O., Rodríguez, V., Díaz, F., Pérez, R., García, S., & García, F. (2003). Estudio de adsorción de fenantreno en diferentes tipos de arcillas. *Informes Técnicos Ciemat*.
- Cornelius, S., & Hurlbut, D. (1959). *Manual de mineralogía: Tratado moderno para la enseñanza en universidades y escuelas especiales y para guía de ingenieros de minas y geólogos* (Reverté, S, A., Vol. 2).
- Ebaga, J., & Chon, B. (2018). Static adsorption of dodecyl alkyl sulfate onto kaolinite: an experimental investigation for enhanced oil recovery purposes. *Article in International*

Journal of Applied Engineering Research, 13, 14438-14446.
<http://www.ripublication.com>

Elias, S. D., Rabiú, A., Oluwaseun, O., & Seima, B. (2016). Adsorption Characteristics of Surfactants on Different Petroleum Reservoir Materials. *The Online Journal of Science and Technology*, 6(4). www.tojsat.net

Fernandez, A., Salager, J., & Scorzza, C. (2004). *Surfactantes. IV. Surfactantes noiónicos. Cuaderno FIRP S303-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Mérida, Venezuela. Universidad de los Andes.* <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S303.pdf>

García, O. (2015). *Estudio de la adsorción de diferentes sulfonatos sobre sustratos sólidos* [Tesis de pregrado]. Universidad de los Andes.

Giesurin, L. (2016). *Evaluación fisicoquímica de una formulación a base de surfactante no iónico y aditivos empleados en la fabricación de pinturas.* Universidad de Carabobo .

Hu, Q., Lan, R., He, L., Liu, H., & Pei, X. (2023). A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. *Journal of Environmental Management*, 329. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117104>

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. (2019). *ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.*

La Cruz, S., & Cabrera, J. (2013). *Descripción mineralógica y petrográfica de la formación mirador con fines de formulación óptima en recuperación mejorada de petróleo.* Universidad de los Andes.

Lepe, J. (2015). *Mineralogía y Petrología.* https://www.academia.edu/download/39349208/Informe_Minerales.pdf

- Londoño, A., & Paternina, C. (2017). *Influencia de la salinidad y la dureza del agua sobre la adsorción estática de surfactantes extendidos en el medio poroso*. [Tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander.
- Lozada, S. (2022). *Génesis, caracterización mineralógica y evaluación minera de los depósitos de arcilla negra en la vereda artesanal la chamba, municipio del guamo (Tolima)*. <https://repositorio.artesantiasdecolombia.com.co/bitstream/001/8468/1/INST-D%202002.%20255.pdf>
- Mandal, A., & Ojha, K. (2008). Optimum Formulation of Alkaline-Surfactant-Polymer Systems for Enhanced Oil Recovery. SPE 114877. *SPE International*, 20-22. <https://doi.org/https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.2118/114877-MS>
- Mohamed, C., Gaspard, S., & Sillanpää, M. (2015). As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 195-203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.039>
- Mousalli, V. (2021). *Análisis de la composición mineralógica de las formaciones Misoa, y Mirador y su efecto en la adsorción de surfactantes, en recuperación mejorada de petróleo*. Universidad de los Andes.
- Mushtaq, M., Al-Shalabi, Emad., & AlAmeri, W. (2023). A review on retention of surfactants in enhanced oil recovery: A mechanistic insight. En *Geoenergy Science and Engineering* (Vol. 230). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212243>
- Nosrati, A., Addai-Mensah, J., & Skinner, W. (2012). Muscovite clay mineral particle interactions in aqueous media. *Powder Technology*, 219, 228-238. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.048>

- Ortega, V., Martins, R., Gando, L., & Quinta, R. (2017). Recovery of phenolic compounds from wastewaters through micellar enhanced ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531, 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.080>
- Paria, S., & Khilar, K. C. (2004). A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110(3), 75-95. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.03.001>
- Paria, S., Manohar, C., & Khilar, K. (2005). Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on a cellulosic surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(2-3), 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.022>
- Park, S., Lee, E., & Sulaiman, W. (2015). Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1239-1245. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.040>
- Paternina, C. (2021). *Evaluación del efecto de la adición de nanopartículas de diferente hidrofobicidad sobre la adsorción de una mezcla binaria de surfactantes sobre un sustrato mineral*. Universidad Industrial de Santander.
- Pavan, P. C., Crepaldi, E. L., Gomes, G., & Valim, J. B. (1999). Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154(3), 399-410. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00847-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00847-4)
- Rosen, M. J. (2004). Adsorption of Surface-Active Agents at Interfaces: The Electrical Double Layer. En *Surfactants and Interfacial Phenomena* (pp. 34-104). Wiley-Interscience. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471670561.ch2>

- Sagir, M., Mushtaq, M., Suleman Tahir, · M, Bilal Tahir, M., & Ravoof Shaik, A. (2020). *Surfactants for Enhanced Oil Recovery Applications*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-18785-9>
- Salager, J. (1992). *El mundo de los surfactantes. Cuaderno FIRP S311-A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales*. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S311A.pdf>
- Salager, J. (1993). *Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno FIRP S201-A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Mérida, Venezuela. Universidad de los Andes*. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S201A.pdf>
- Salager, J. (1998). *Adsorción- Mojabilidad. Cuaderno FIRP S160A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Mérida, Venezuela. Universidad de los Andes*. https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S160A_AdsorcionMojabilidad.pdf
- Salager, J. (2002). *Surfactantes Tipos y Usos. Cuaderno FIRP S300-A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Mérida, Venezuela. Universidad de los Andes*. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S300A.pdf>
- Salager, J., & Fernandez, A. (2004). *Surfactantes. V. Surfactantes catiónicos. VI. Otros surfactantes. Cuaderno FIRP S304-PP. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Mérida, Venezuela. Universidad de los Andes*. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S304.pdf>
- Sánchez, M., Dorado, M., Del Hoyo, C., & Rodríguez, M. (2008). Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), 115-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.093>

- Sheng, J. (2011). Surfactant Flooding. En *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery* (pp. 239-335). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-1-85617-745-0.00007-3>
- Siracusa, P., & Somasundaran, P. (1986). Adsorption-Desorption and Hysteresis of Sulfonates on Kaolinite: pH Effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 114(1), 184-193. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90251-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90251-1)
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, L., Liu, R., Hu, Y., & Sun, W. (2016). PH effects on adsorption behavior and self-aggregation of dodecylamine at muscovite/aqueous interfaces. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 67, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2016.05.004>
- Wu, C., Kuo, C., Lin, C., & Lo, S. (2002). Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm. *Chemosphere*, 47, 283-292. [https://www.sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/abs/pii/S004565350100217X](https://www.sciencedirect.com/bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/abs/pii/S004565350100217X)
- Zhang, R., & Somasundaran, P. (2006). Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126(SPEC. ISS.), 213-229. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004>
- Zhiqin, H., Li, Y., & Qi, B. (2023). A new and low-cost surface-functionalized corn straw adsorbent for adsorptive removal of sodium dodecylbenzene sulfonate: Adsorbent preparation and adsorption performance. *Separation and Purification Technology*, 309. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122999>