

Evaluación experimental de la concentración micelar crítica de surfactantes implementados en procesos de recobro mejorado a través de métodos convencionales y DOSY RMN

María Camila Burgos Guerrero, Paula Andrea Romero Melo

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera de Petróleos

Director

Samuel Fernando Muñoz Navarro

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirectora

Ana Paula Villaquirán Vargas

Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo principalmente a Dios por darme salud y fuerzas día a día para lograr terminar mi carrera.

A Eloísa y Miguel Ángel, mis padres, que durante años se esforzaron para hacer posible este logro, nunca me abandonaron y siempre confiaron en mí. Todos mis triunfos siempre serán para ustedes; los amo infinito.

A mi hermana, mi confidente, que estuvo a mi lado en las buenas y en las malas a lo largo de mi carrera, y siempre encontró palabras de apoyo cuando más las necesitaba.

A mis amigos de la universidad que con el tiempo se convirtieron en una familia para mí, esta experiencia jamás habría sido la misma sin ustedes, los llevaré en mi corazón por siempre colegas.

A Camila, mi mejor amiga, mi partner in crime, por compartir conmigo infinidad de momentos de alegría y risas, además por dar todo de sí para la elaboración de este proyecto.

Al cuerpo profesoral UIS, quienes lograron formar en mí una profesional íntegra.

Paula Romero

Dedicatoria

A Dios por darme la vida y por darme la fortaleza para superar los obstáculos cada día

A mis padres, Gladys y Luis Alberto, quienes siempre se han esforzado por darme lo mejor, por los valores que me inculcaron desde pequeña y por su ejemplo de dedicación y perseverancia. Gracias por su amor y confianza en mí, sin ustedes definitivamente esto no hubiera sido posible.

A mis amigos de la universidad, Sebastián, Clara y Roberto, que durante cinco años fueron un apoyo incondicional para mí, dándome los mejores consejos y alegrando mis días, siempre serán parte de mi vida y mi familia, los amo.

A mi mejor amiga y compañera de tesis, Paula, quien siempre me escuchó, me ayudó y me acompañó en todas mis locuras, gracias por tanto momentos de risas.

A todas las personas que de alguna manera estuvieron conmigo durante todo este proceso y que me ayudaron a ser mejor persona.

Camila Burgos

Agradecimientos

Al Grupo de Investigación de Recobro Mejorado por permitirnos crecer y aprender dentro del grupo y apoyarnos durante este proceso.

Al profesor Daniel Molina y su grupo de trabajo por guiarnos durante el desarrollo de nuestra tesis y por su confianza en nosotras.

Al grupo de investigación GIMBA especialmente a Yuri por siempre estar dispuesta a colaborarnos.

Al laboratorio de análisis petrofísicos por permitirnos hacer uso de sus equipos para el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por habernos formado como profesionales y personas.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	17
1. Generalidades de los surfactantes	19
1.1 Surfactantes	19
1.2 Tipos de surfactantes	19
1.2.1 Aniónicos	19
1.2.2 Catiónicos	20
1.2.3 No iónicos	20
1.2.4 Anfóteros	20
1.3 Micelización	20
1.4 Propiedades de los surfactantes	22
1.4.1 Concentración micelar crítica	22
1.4.2. Punto Krafft	23
1.4.3 Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)	23
1.4.4 Relación R	23
1.5 Factores que afectan la concentración micelar crítica	24
1.5.1 Estructura del surfactante	24
1.5.2 Temperatura	26
1.5.3 Salinidad	27
1.5.4 Porcentaje de alcohol	29
1.6 Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)	30
1.6.1 Medida de la conductividad	31

1.6.2 Medida de la turbidez.....	33
1.7 Resonancia Magnética Nuclear.....	35
1.7.1 Estado de equilibrio	36
1.7.2 Perturbación	37
1.7.3 Relajación	39
1.7.4 Relajación espín-red.....	39
1.7.5 Relajación espín-espín	40
1.8 DOSY RMN.....	41
2. Metodología	45
2.1 Materiales.....	45
2.1.1 Surfactantes.....	45
2.2 Preparación de soluciones de surfactante	46
2.2.1 Soluciones para prueba de conductividad y turbidimetría	46
2.2.2 Soluciones para prueba DOSY RMN	46
2.3 Conductimetría.....	46
2.4 Turbidimetría	47
2.5 DOSY RMN.....	48
3. Análisis de resultados	49
3.1. Conductividad.....	49
3.2. Turbidimetría	53
3.3. DOSY RMN.....	56
4. Conclusiones	61
5. Recomendaciones	63

Referencias Bibliográficas.....	64
---------------------------------	----

Apéndices.....	68
----------------	----

Lista de figuras

Figura 1. Magnitud de diferentes propiedades físicas vs concentración de surfactante.	22
Figura 2. Relación de la CMC con el número de átomos de carbono.	25
Figura 3. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB a 122°, 212°, 257° y 306°F..	26
Figura 4. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB a 306°, 347° y 437°F	27
Figura 5. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB en salmuera a 122°F.	28
Figura 6. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB en salmuera a 212°F.	29
Figura 7. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB en BuOH a 212°F.	30
Figura 8. Conductímetro utilizado para medición de la CMC.....	32
Figura 9. Conductividad vs Concentración de surfactante.	33
Figura 10. Turbidez vs Concentración de surfactante.	34
Figura 11. Turbidímetro utilizado para medición de la CMC	34
Figura 12. Principio físico del turbidímetro.....	35
Figura 13. Dirección del campo magnético en función del sentido de rotación.....	36
Figura 14. Estado de equilibrio.....	37
Figura 15. Transferencia de energía debida a B1.	38
Figura 16. Núcleos alineados y sincronizados en fase.....	38
Figura 17. Relajación.....	39
Figura 18. Relajación longitudinal.....	40
Figura 19. Relajación transversal.....	40
Figura 20. Espectro 1H-DOSY del asfalto analizado en 10 wt% de tolueno-d8 a 20°C. .	42
Figura 21. Interacción entre moléculas donde el aumento del rh produce cambio en el D ..	43
Figura 22. Surfactantes	45

Figura 23. Medición de la conductividad	47
Figura 24. Tubo de vidrio ubicado en el portamuestra	48
Figura 25. Equipo para DOSY RMN.....	49
Figura 26. Gráfica Conductividad vs. Concentración de surfactante A	50
Figura 27. Gráfica Conductividad vs. Concentración de surfactante B.....	51
Figura 28. Gráfica Conductividad vs. Concentración de surfactante C.....	52
Figura 29. Gráfica Turbidez vs. Concentración de surfactante A.....	53
Figura 30. Gráfica Turbidez vs. Concentración de surfactante B.....	54
Figura 31. Gráfica Turbidez vs. Concentración de surfactante C.....	55
Figura 32. Espectro 2D DOSY del surfactante A a 400 ppm	57
Figura 33. Espectro 2D DOSY del surfactante A a 300 ppm	58
Figura 34. Espectro 2D DOSY del surfactante A a 1000 ppm	58
Figura 35. Espectro 2D DOSY del surfactante no-iónico a 30 ppm.....	60
Figura 36. Espectro 2D DOSY del surfactante no-iónico a 3000 ppm.....	60
Figura 37. Estructura química del surfactante no-iónico	61

Lista de tablas

Tabla 1. Conductividad del surfactante A a diferentes concentraciones.	49
Tabla 2. Conductividad del surfactante B a diferentes concentraciones.	50
Tabla 3. Conductividad del surfactante C a diferentes concentraciones.	51
Tabla 4. Concentración micelar crítica obtenida por medio de conductividad.....	52
Tabla 5. Turbidez del surfactante A a diferentes concentraciones.	53
Tabla 6. Turbidez del surfactante B a diferentes concentraciones.....	54
Tabla 7. Turbidez del surfactante C a diferentes concentraciones.....	55
Tabla 8. Concentración micelar crítica obtenida por medio de turbidimetría	56
Tabla 9. Errores relativos de las pruebas convencionales.....	56
Tabla 10. Análisis del espectro ^1H	59

Lista de apéndices

Apéndice A. Preparación de las soluciones de surfactante para la prueba de conductividad y turbidez	68
Apéndice B. Preparación de las soluciones de surfactante para la prueba DOSY RMN.	70
Apéndice C. Resultados DOSY RMN	72

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DE SURFACTANTES IMPLEMENTADOS EN PROCESOS DE RECOBRO MEJORADO A TRAVÉS DE MÉTODOS CONVENCIONALES Y DOSY RMN¹

AUTORAS: MARÍA CAMILA BURGOS GUERRERO, PAULA ANDREA ROMERO MELO²

PALABRAS CLAVE: SURFACTANTES, CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA, DOSY RMN, CONDUCTIMETRÍA, TURBIDIMETRÍA.

DESCRIPCIÓN:

La caracterización de los surfactantes consiste en la determinación de propiedades como la concentración micelar crítica (CMC), balance hidrofílico-lipofílico, punto de Krafft, entre otros. Dentro de estas propiedades, una de las más importantes es la concentración micelar crítica, la cual está relacionada directamente con la cantidad mínima de surfactante que se debe utilizar para que el proceso de recobro mejorado sea eficiente, ya que a concentraciones mayores a la CMC no se evidencian cambios significativos en la tensión interfacial. En el presente trabajo se realizó la medición de la concentración micelar crítica para tres surfactantes aniónicos de tipo sulfonato mediante conductimetría y turbidimetría; adicionalmente se implementó DOSY RMN como metodología alternativa para la estimación de esta propiedad. La concentración micelar crítica a partir de los datos obtenidos con las metodologías convencionales se determinó gráficamente en el punto correspondiente a la intersección entre las dos tendencias generadas, los resultados entre estas dos técnicas fueron contrastados y mostraron errores relativos menores al 4%. Sin embargo, con la técnica DOSY RMN no fue posible determinar la concentración micelar crítica, debido a que el coeficiente de difusión mantuvo un valor constante al aumentar la concentración de surfactante, lo que indicó que el equipo no estaba detectando la formación de agregados micelares y los coeficientes de difusión obtenidos corresponden únicamente a los monómeros de surfactante.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Samuel Fernando Muñoz Navarro, Magister en Ingeniería de Hidrocarburos.

ABSTRACT

TITLE: EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE CRITICAL MICELLAR CONCENTRATION OF SURFACTANTS IMPLEMENTED IN ENHANCED OIL RECOVERY PROCESSES THROUGH CONVENTIONAL METHODS AND DOSY RMN³

AUTHORS: MARÍA CAMILA BURGOS GUERRERO, PAULA ANDREA ROMERO MELO⁴

KEYWORDS: SURFACTANTS, CRITICAL MICELLAR CONCENTRATION, DOSY RMN, CONDUCTIMETRY, TURBIDIMETRY.

DESCRIPTION:

Surfactant characterization consists in the determination of properties such as the critical micellar concentration (CMC), hydrophilic-lipophilic balance, Krafft point, among others. Within these properties, one of the most important is the critical micellar concentration, which is directly related to the minimum amount of surfactant that must be used so that the improved recovery process is efficient since at concentrations higher than the CMC there are no significant changes in interfacial tension. In the present work, the measurement of the critical micellar concentration for three anionic sulphonate surfactants was performed by conductimetry and turbidimetry; in addition, DOSY NMR was implemented as an alternative methodology for the estimation of this property. The critical micellar concentration from the data obtained with conventional methodologies was determined graphically at the point corresponding to the intersection between the two trends generated, the results between these two techniques were contrasted and showed relative errors of less than 4%. However, with the DOSY NMR technique it was not possible to determine the critical micellar concentration because the diffusion coefficient maintained a constant value by increasing the surfactant concentration, which indicated that the equipment was not detecting the formation of micellar aggregates and diffusion coefficients obtained correspond only to the surfactant monomers.

³ Bachelor Thesis

⁴ Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Samuel Fernando Muñoz Navarro, Magister en Ingeniería de Hidrocarburos.

Introducción

La implementación de métodos de recobro mejorado se ha convertido en objeto importante de estudio, ya que estos juegan un papel fundamental en el balance energético mundial, incrementando el factor de recobro e incorporando reservas de hidrocarburos a campos existentes. Dentro de estos métodos se encuentra el uso de los surfactantes, que tienen como función principal reducir la tensión interfacial crudo-agua, mejorando la movilidad del crudo hacia los pozos productores y así cambiar la saturación residual de aceite e incrementando el recobro de petróleo.

La factibilidad de la implementación de surfactantes como método de recobro mejorado se evalúa en función de varios parámetros, entre los cuales predominan el factor de recobro y la cantidad de surfactante requerido para lograr un proceso eficiente; este último depende de la reducción en la tensión interfacial crudo-agua y de la concentración micelar crítica.

La concentración micelar crítica, es una propiedad que está relacionada directamente con la cantidad mínima de surfactante que se debe utilizar para que el proceso de recobro sea eficiente, puesto que a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica, la tensión interfacial no presenta cambios significativos. Los errores asociados a la medición de esta propiedad podrían implicar gastos adicionales, por lo cual es de gran importancia implementar nuevas técnicas no intrusivas, de alta precisión que logren disminuir los errores asociados a la medición de la CMC.

DOSY RMN es una técnica que se basa en la diferencia de las tasas de difusión para las moléculas presentes en una solución permitiendo determinar parámetros como, el radio hidrodinámico, peso molecular, coeficiente de difusión y estado de agregación.

Implementar DOSY RMN como una metodología alternativa para la medición de la concentración micelar crítica, puede disminuir el porcentaje de incertidumbre en los resultados,

con lo cual se obtendrían valores de la CMC más cercanos a la realidad y se podría desarrollar proceso de recobro mejorado que sea eficiente y económicamente viable.

En la presente investigación se realizó una revisión bibliográfica de los factores que afectan la concentración micelar crítica y de los principios físicos de las técnicas implementadas para determinar esta propiedad como la conductimetría, turbidimetría y DOSY RMN. Posteriormente, se llevó a cabo la estimación de la concentración micelar crítica de tres surfactantes aniónicos mediante pruebas de laboratorio utilizadas convencionalmente en la industria y DOSY RMN.

Sin embargo, con la técnica DOSY RMN no se logró determinar la CMC de este tipo de surfactantes, debido a que no se evidenció un cambio en los coeficientes de difusión. Por lo que se decidió usar un surfactante no-iónico, con el cual sí se observaron cambios en los espectros que permiten la determinación de la concentración micelar crítica.

1. Generalidades de los surfactantes

1.1 Surfactantes

Un surfactante es un agente tensioactivo de humectación, cuyas moléculas están compuestas por un segmento hidrofílico y uno hidrofóbico, lo cual se conoce como una estructura anfipática. Los surfactantes actúan directamente en la interfase de dos fluidos inmiscibles, disminuyendo su tensión interfacial (Dávila y Ramírez, 2016).

En la industria de los hidrocarburos los surfactantes se usan como un método de recobro mejorado, ya que se enfocan en disminuir la tensión interfacial entre el aceite y el agua y lo cual se consigue gracias a la creación de una microemulsión donde se busca establecer miscibilidad entre ambos fluidos dentro del medio acuoso, (Méndez y Pichina, s.f), con la finalidad de aumentar la movilidad del aceite para lograr un desplazamiento eficaz hasta el pozo productor.

1.2 Tipos de surfactantes

Basándose en la naturaleza del grupo hidrofílico o polar, los surfactantes se clasifican en cuatro grupos principales: aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos

1.2.1 Aniónicos. Se caracterizan porque las moléculas que lo conforman están cargadas negativamente. Los surfactantes aniónicos son los más comunes en el desplazamiento micelar porque son más resistentes a la retención en comparación con los otros tipos de surfactantes y su costo es relativamente bajo. En este grupo de surfactantes se encuentran los sulfonatos de petróleo y los sulfonatos sintéticos, los cuales son bastante usados en el recobro de petróleo (Jiménez, 2009).

Los sulfonatos de petróleo son derivados del petróleo obtenidos como productos de refinería, son fáciles de obtener y se caracterizan por tener una alta actividad interfacial. Y los sulfonatos sintéticos son más costosos, pero son más eficaces en el desplazamiento de petróleo.

Adicionalmente, tienen una mejor resistencia a los iones metálicos en solución, particularmente Ca^{++} y Mg^{++} (Gómez, Hernández y Merchán, 2011).

1.2.2 Catiónicos. Se caracterizan porque el segmento polar está cargado positivamente. En este caso, la molécula del surfactante contiene un anión inorgánico para equilibrar la carga. Los surfactantes catiónicos son generalmente estables a los cambios en el pH, tanto ácido como alcalino; y son incompatibles con la mayoría de los surfactantes aniónicos mientras que con los surfactantes no iónicos si muestran compatibilidad. Los surfactantes catiónicos se usan poco en el desplazamiento micelar porque son altamente adsorbidos por las superficies aniónicas de las arcillas intersticiales (Olmos y Carbajal, 2012).

1.2.3 No iónicos. Son aquellos que en solución acuosa no se disocian, sirven principalmente como co-surfactantes para mejorar el comportamiento de fases ya que son compatibles con otros surfactantes. Los no iónicos son mucho más tolerantes a las altas salinidades que los aniónicos (Jiménez, 2009).

1.2.4 Anfóteros. Resultan de la combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres aniónicos y catiónicos. Son compatibles con casi todas las demás clases de surfactantes, aunque poco solubles en solventes orgánicos.

Ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónicos a pH ácido y de tipo aniónico a pH alto. Su fabricación resulta bastante costosa por lo que su uso no es tan amplio (Olmos y Carbajal, 2012).

1.3 Micelización

El fenómeno de micelización corresponde a un proceso reversible, espontáneo y de naturaleza principalmente entrópica (Becerra, 2005). La micelización inicia con la formación de pequeños microagregados los cuales crecen rápidamente en un intervalo estrecho de concentración que

depende de cada surfactante, generalmente para los surfactantes utilizados en métodos de recobro mejorado esta concentración es de aproximadamente 10^{-5} a 10^{-4} mol/L.

Al continuar adicionando surfactante al sistema, el número de microagregados presentes en solución aumenta, mientras que el tamaño y forma micelar permanecen relativamente invariables en un rango dado.

Dependiendo del medio en el cual se forme la micela, esta puede ser normal (directa) o inversa (indirecta). Por ejemplo, en una solución acuosa o medio polar, las cabezas hidrofílicas de los surfactantes que son afines al medio se dirigen hacia el exterior de la micela, mientras que las colas hidrocarbonadas se dirigen hacia el centro de la micela, a esto se le conoce como micela normal. Por otro lado, cuando el medio es apolar, las micelas que se forman son inversas porque las colas de los surfactantes al tener cadenas hidrocarbonadas en sus estructuras tienen mayor afinidad con el medio por lo que se dirigen al exterior de la micela y las cabezas hidrofílicas se dirigen hacia el interior.

El proceso de micelización es el resultado de un balance entre fuerzas repulsivas y atractivas (Becerra, 2005), el cual ocasiona cambios significativos en propiedades macroscópicas del sistema como tensión superficial, turbidez, presión osmótica, solubilización y auto-difusión. Estas propiedades en función de la concentración de surfactante se comportan de forma diferente, sin embargo, en todas las curvas se observa un quiebre, el cual representa la concentración micelar crítica (CMC), ver Figura 1.

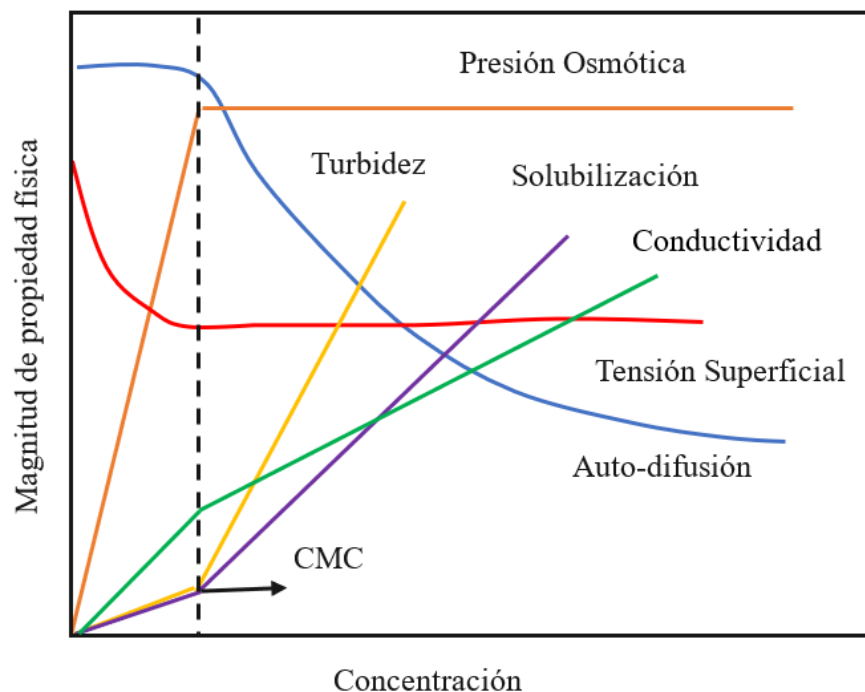


Figura 1. Magnitud de diferentes propiedades físicas vs concentración de surfactante. Adaptado de Mandavi, R. (2011). Kinetic studies of some esters and amides in presence of micelles. Capítulo 2. Recuperado de https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/3938/8/08_chapter%202.pdf

1.4 Propiedades de los surfactantes

1.4.1 Concentración Micelar Crítica. Al agregar surfactantes en un sistema, inicialmente estos se distribuyen en la interfase reduciendo la energía libre del sistema. Posteriormente, cuando la superficie se satura y la energía libre disminuye, los surfactantes comienzan a agregarse en micelas.

La concentración micelar crítica es una de las propiedades fisicoquímicas más importantes en la caracterización de los surfactantes, se define como la concentración a partir de la cual las micelas se empiezan a formar espontáneamente (Becerra, 2005) y está relacionada directamente con la cantidad mínima de surfactante que se debe utilizar para que el proceso de recobro sea eficiente, esto se debe a que al alcanzar esta concentración la tensión interfacial no presenta cambios significativos.

1.4.2 Punto Krafft. La temperatura Krafft o temperatura micelar crítica es la mínima temperatura a la cual los surfactantes forman micelas. A temperaturas inferiores a ésta, las micelas no pueden formarse (Sheng, 2011).

1.4.3 Balance hidrofílico-lipofílico (HLB). Es un número indica la tendencia del surfactante a solubilizar en agua o en aceite, y por ende la tendencia a formar emulsiones de agua en aceite o de aceite en agua. Bajos números de HLB son asignados a surfactantes que tienden a ser más solubles en aceite y a formar emulsiones de agua en aceite (Sheng, 2011).

$$HLB = \frac{20M_{wh}}{M_w}$$

M_{wh} : Masa molecular de la parte hidrofílica de la molécula.

M_w : Masa molecular de toda la molécula.

Un valor de 0 corresponde a una molécula completamente hidrofóbica y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrofílica.

1.4.4 Relación R. Si la interacción entre las moléculas de aceite y las moléculas del surfactante es lo suficientemente fuerte, el surfactante tiene afinidad a la fase oleica. Esa interacción es denotada como A_{co} , e incluye la interacción de las moléculas de aceite tanto con la parte lipofílica como hidrofílica. Asimismo, si la interacción entre las moléculas de agua y las moléculas de surfactante es fuerte, el surfactante tiene afinidad con la fase acuosa. Esta interacción se denota como A_{cw} (Sheng, 2011).

$$A_{CO} = A_{LCO} + A_{HCO}$$

$$A_{CW} = A_{ICW} + A_{HCW}$$

La relación R es la relación entre la afinidad del surfactante con el aceite y la afinidad con el agua.

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}}$$

Cuando $R < 1$ la miscibilidad relativa con el agua ha aumentado y/o con el aceite ha disminuido.

Cuando $R > 1$ la miscibilidad relativa con el aceite ha incrementado y/o con el agua ha disminuido.

1.5 Factores que afectan la concentración micelar crítica

1.5.1 Estructura del surfactante. La concentración micelar crítica es inversamente proporcional al número de átomos de carbono presentes en el surfactante, esta disminuye a medida que la parte hidrofóbica del surfactante aumenta.

De acuerdo con Lindman (1984), esta disminución en la concentración micelar crítica se da de manera más rápida en los surfactantes no iónicos que en los iónicos. Para los surfactantes iónicos, la CMC se reduce a la mitad cuando un grupo metileno se añade a la cadena hidrocarbonada; mientras que, en el caso de los surfactantes no iónicos, la CMC se reduce a su tercera parte.

La concentración micelar crítica de varios surfactantes con cadena alquílica lineal se comporta de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\log CMC = A - BN$$

Donde:

N: Número de grupos CH_2 de cadena lipofílica lineal

A: Constante que depende del grupo hidrófilo

B: Factor de proporcionalidad (0.5 no iónicos y 0.3 iónicos)

La anterior ecuación está representada en la Figura 2, donde se observa la relación lineal entre el logaritmo de la concentración micelar crítica y el número de átomos de carbono. Cuando la cadena hidrocarbonada tiene más de 16 carbonos, no se observa un efecto significativo en la concentración micelar crítica debido a que al ser cadenas tan largas tienden a doblarse sobre sí mismas (Mandavi, 2011).

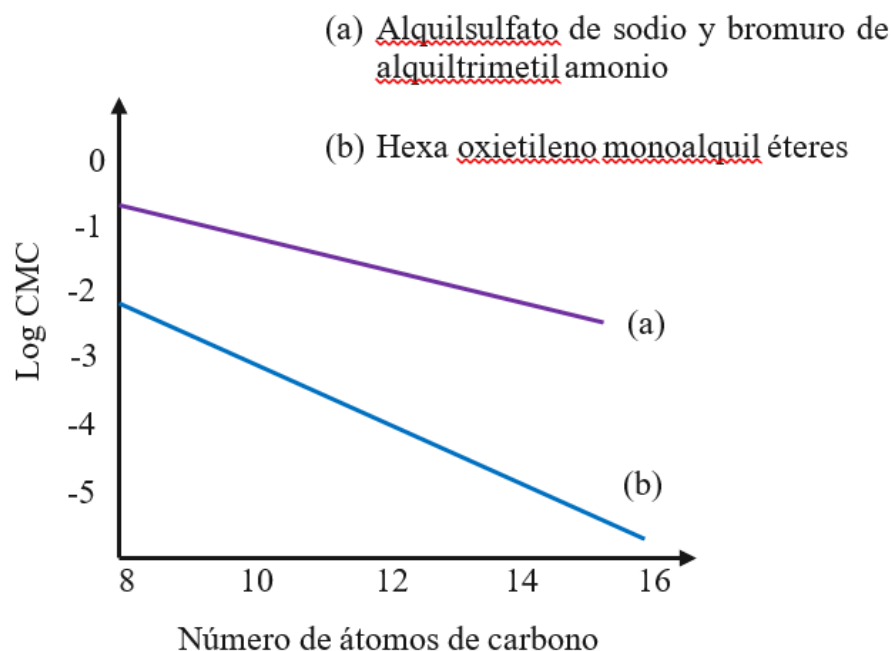


Figura 2. Relación de la concentración micelar crítica con el número de átomos de carbono. Adaptado de Mandavi, R. (2011). Kinetic studies of some esters and amides in presence of micelles. Capítulo 2. Recuperado de <https://bit.ly/337ImQA>

En un estudio realizado por Noll (1991), se evaluó el efecto de la temperatura, salinidad y porcentaje de alcohol sobre la concentración micelar crítica. Para ello se utilizaron tres surfactantes comerciales de la familia de los sulfonatos: Chevron's Chaser SD1000 (Buen agente espumante), Diamond-Shamrock's Sellogen WL (No es un espumante de alta temperatura) y Shell's Enordet AOS 1416 (Presenta un comportamiento espumante intermedio), y el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DDTAB).

1.5.2 Temperatura. El rango de temperatura en el cual evaluaron la concentración micelar crítica fue de 122°F a 437°F. Como se muestra en las Figuras 3 y 4, a medida que la temperatura aumenta, la concentración micelar crítica aumenta; esto se afirma debido a que la CMC corresponde al punto donde hay un quiebre en las curvas.

Adicionalmente, se observa que a mayor temperatura la región de la CMC es más difusa y esto está relacionado directamente con un número de agregación micelar pequeño. A temperatura de 437°F, la región es tan difusa que no es posible determinar un valor exacto para la concentración micelar crítica.

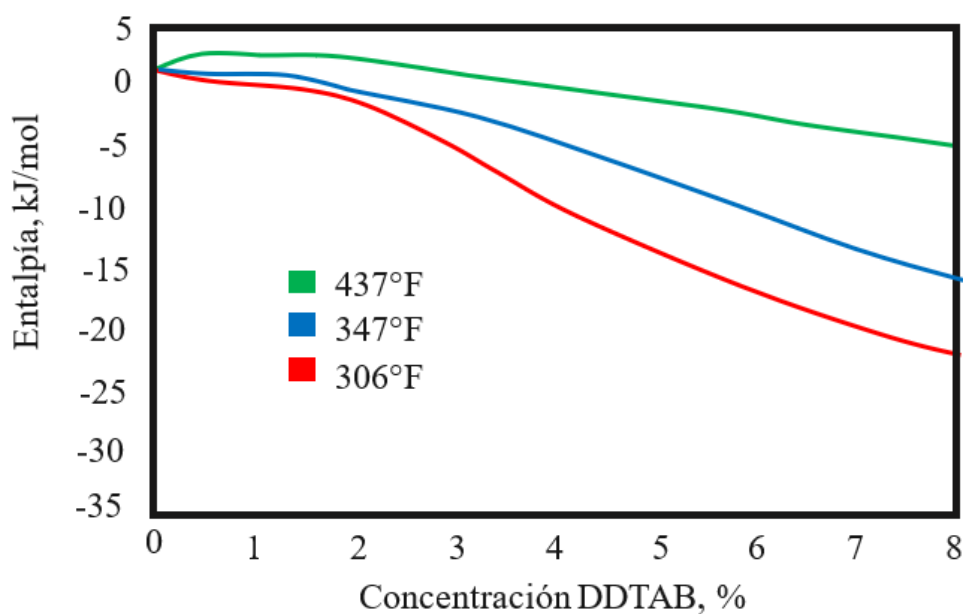


Figura 3. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB a 122°, 212°, 257° y 306°F. Adaptado de Noll, L.A. (1991). The Effect of Temperature, Salinity, and Alcohol on the Critical Micelle Concentration of Surfactants. 21032-MS SPE Conference Paper.

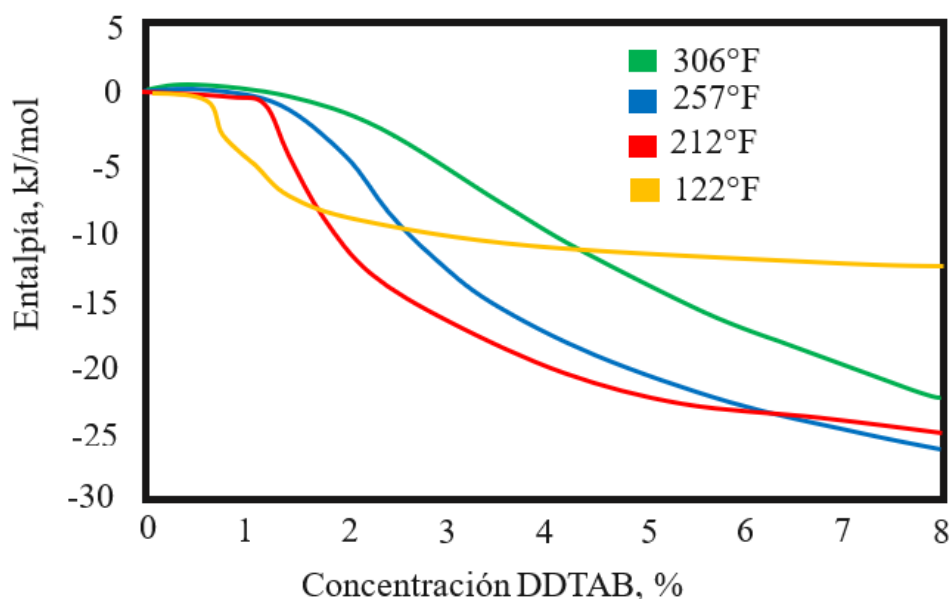


Figura 4. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB a 3606°, 347° y 437°F. Adaptado de Noll, L.A. (1991). The Effect of Temperature, Salinity, and Alcohol on the Critical Micelle Concentration of Surfactants. 21032-MS SPE Conference Paper.

No obstante, la relación entre temperatura y concentración micelar crítica no siempre es directamente proporcional. Para surfactantes iónicos, la CMC primero decrece y luego crece con la temperatura y este fenómeno es similar para los surfactantes no iónicos (Salager, 1993).

Cuando la temperatura aumenta, disminuye la hidratación del grupo hidrofílico favoreciendo al proceso de micelización, es decir, se producen micelas a menor concentración, por lo tanto, la CMC disminuye. Un mayor incremento de la temperatura conlleva a la desorganización o ruptura de la estructura del agua que rodea la cadena hidrocarbonada, reduciendo las interacciones repulsivas y aumentando la compatibilidad, lo que desfavorece la formación de las micelas (Becerra, 2005).

1.5.3 Salinidad. Noll (1991) evaluó el efecto de la salinidad sobre la concentración micelar crítica a tres temperaturas 122°, 212° y 347°F, y con diferentes porcentajes de salmuera.

A partir de las Figuras 5 y 6 se concluye que la presencia de sal disminuye la CMC. Asimismo, se observa que a medida que la temperatura aumenta, se requieren mayores concentraciones de sal para reducir la CMC. Este fenómeno se debe a que la presencia de sal produce una mayor concentración de iones alrededor de la superficie de las micelas, lo cual resulta en un apantallamiento de las repulsiones electrostáticas entre las cabezas hidrofílicas del surfactante (Iñiguez, 2012). De esta manera, se genera un ambiente óptimo para el agrupamiento de las moléculas de surfactante, lo cual se traduce en una disminución de la concentración micelar crítica.

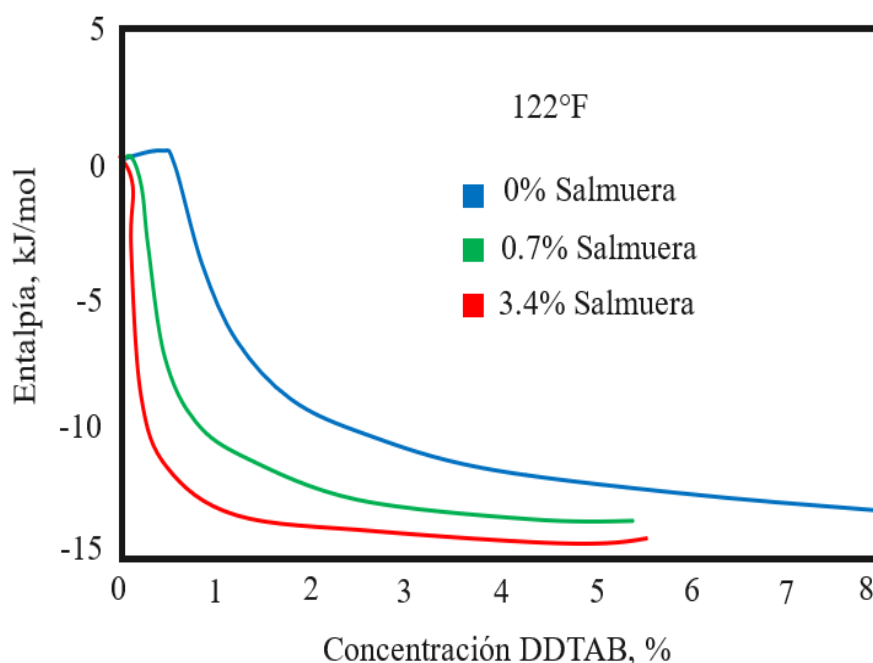


Figura 5. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB en 0%, 0.7% y 3.4% de salmuera a 122°F. Adaptado de Noll, L.A. (1991). The Effect of Temperature, Salinity, and Alcohol on the Critical Micelle Concentration of Surfactants. 21032-MS SPE Conference Paper.

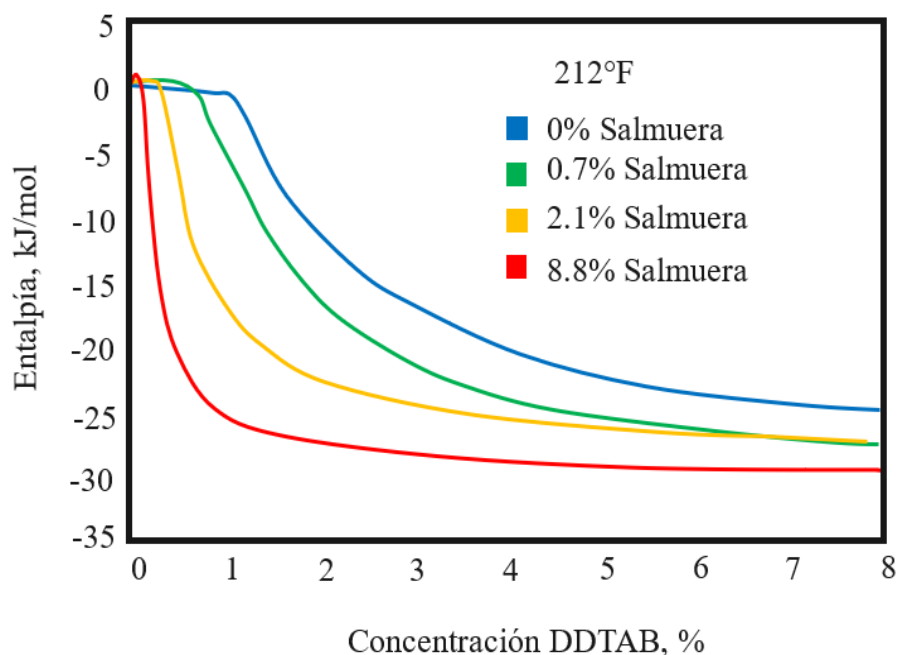


Figura 6. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB en 0%, 0.7%, 2.1% y 8.8% de salmuera a 212°F. Adaptado de Noll, L.A. (1991). The Effect of Temperature, Salinity, and Alcohol on the Critical Micelle Concentration of Surfactants. 21032-MS SPE Conference Paper.

1.5.4 Porcentaje de alcohol. Noll (1991) determinó la concentración micelar crítica en soluciones de butanol (BuOH) de 1.5% y 4.3% a 212°F y 347°F. Como se observa en la Figura 7, para una temperatura de 212°F a medida que el porcentaje de alcohol aumenta, la CMC disminuye; sin embargo, a 347°F el porcentaje de alcohol no tiene un efecto significativo en la CMC.

Este fenómeno se debe a que la presencia de moléculas de alcohol genera una disminución de la energía libre de la micela debido a una menor densidad de carga superficial, como consecuencia se reducen las fuerzas repulsivas entre las partes hidrofílicas del surfactante (Iñiguez, 2012) y de esta manera el proceso de micelización se ve favorecido.

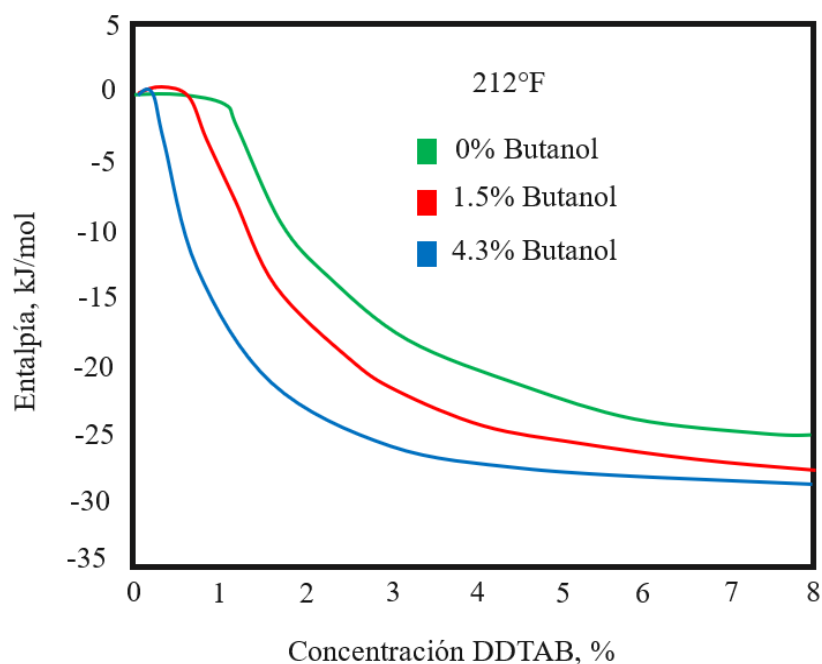


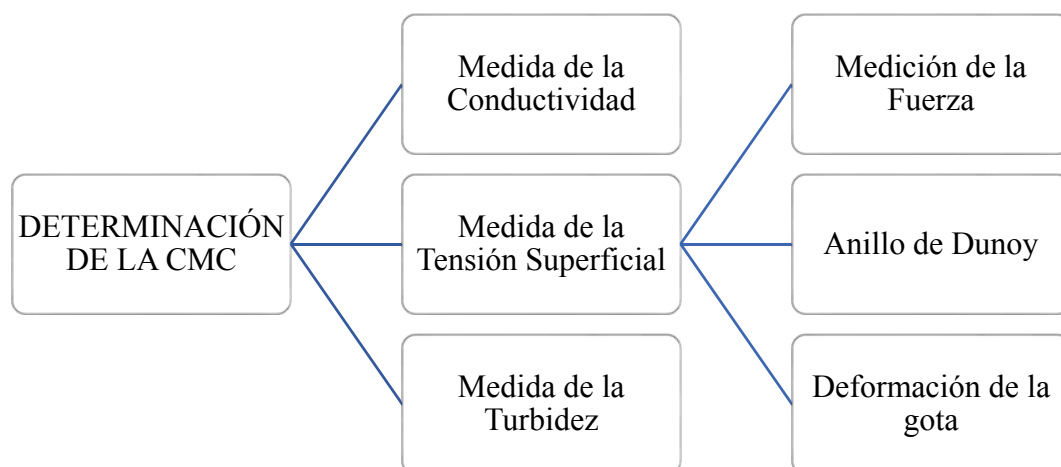
Figura 7. Entalpías molares aparentes relativas del DDTAB en 0%, 1.5% y 4.3% BuOH a 212°F. Adaptado de Noll, L.A. (1991). The Effect of Temperature, Salinity, and Alcohol on the Critical Micelle Concentration of Surfactants. 21032-MS SPE Conference Paper.

1.6 Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)

La concentración micelar crítica es la concentración de surfactante en la solución a la cual se comienzan a formar agregados de tipo coloidal llamados micelas, su formación se debe a la saturación de tensioactivos en la superficie. A concentraciones mayores a la CMC se obtiene el mínimo valor de tensión superficial, el cual tiende a mantenerse prácticamente constante.

Existen numerosos métodos para determinar la CMC de un agente tensioactivo. Muchos de estos métodos analizan directamente las propiedades de la solución como lo son la medición de la tensión superficial, la conductividad, la dispersión de la luz, la presión osmótica, la presión de vapor, y el punto de congelación. Otros métodos se basan en los cambios de las propiedades, típicamente colorantes para el análisis de absorción o de emisión de fluorescencia.

A continuación, se muestran los métodos más destacados para la determinación de la CMC en laboratorio.



1.6.1 Medida de la conductividad. La conductividad es una magnitud que describe la habilidad de un material o solución para conducir corriente eléctrica, esta depende del número y la movilidad de los iones y las partículas cargadas presentes en la solución (Universidad Aalto, sf). En el caso de los surfactantes aniónicos el cambio en la conductividad es causado por el grado de ionización del surfactante, es decir, los monómeros de surfactante se comportan como electrolitos fuertes mientras que las micelas están parcialmente ionizadas. (Domínguez, Fernández, González, Iglesias y Montenegro, 1997) y este cambio en la conductividad permite la determinación de la CMC.

Para la determinación de la conductividad mediante el uso de un conductímetro (ver Figura 8) se requiere realizar un lavado de todos los instrumentos a usar con una solución de HCl.



Figura 8. Conductímetro Hach HQ 430d Flexi utilizado para medición de la CMC

El procedimiento consiste en:

1. Cálculo de la masa de surfactante necesaria para preparar 250 ml de una solución 5000 ppm de cada uno de los surfactantes seleccionados (solución madre). Pesaje de la masa necesaria del surfactante en la balanza analítica (precisión de 4 decimales), disolución del surfactante en agua destilada y medida exacta de la marca del volumen en el balón. Al preparar las soluciones se debe evitar la formación de espuma durante la disolución del surfactante, en la transferencia de la solución al balón volumétrico y en el ajuste del volumen de la solución en el balón.
2. Cálculo del volumen de surfactante necesario para obtener 30 ml de cada una de las diluciones.
3. Preparación cuidadosa de las soluciones diluidas, pipeteando exactamente los volúmenes necesarios y ajustándolos a la marca del volumen de los balones.
4. Lavado cuidadoso de la celda de medida del conductímetro con agua destilada.
5. Ejecución de las medidas de conductividad de las soluciones, iniciándose las medidas desde la solución menos concentrada.
6. Elaboración de los gráficos Log-Log de conductividad vs concentración, utilizando la plantilla electrónica de Excel  .

7. Identificación del valor de concentración micelar crítica de cada uno de los surfactantes.

La CMC de un determinado surfactante corresponde a una concentración en que ocurre un punto de inflexión en las curvas de logaritmo de conductividad vs concentración de surfactante, ver Figura 9.

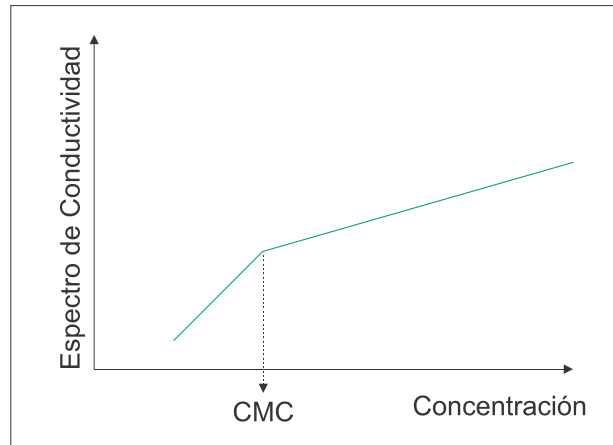


Figura 9. Conductividad vs Concentración de surfactante. Modificado Valero, M. (2010). Determinación de la concentración micelar crítica y el grado de ionización de un tensioactivo mediante medidas de conductividad. Recuperado de <https://bit.ly/2R03IZg>.

1.6.2 Medida de la turbidez. La concentración del surfactante en solución afecta notoriamente la medida de la turbidez, como se muestra en la Figura 10. Esto se debe a que la turbidez es una medida indirecta de los sólidos en suspensión, que en este caso corresponden a las micelas. Se tiene una variación casi nula de la turbidez para concentraciones micelares menores a la crítica debido a que no se han formado micelas. Para concentraciones mayores a la crítica, se van a tener micelas que aumentarán de tamaño con el aumento de la concentración, lo cual, se verá reflejado en un aumento de la turbidez.

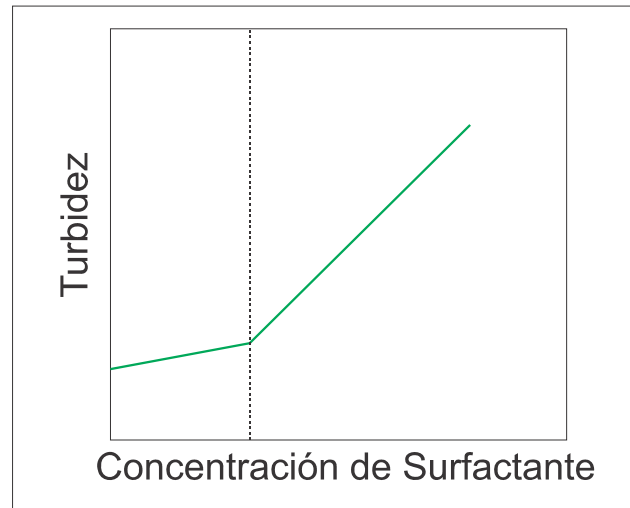


Figura 10. Turbidez vs Concentración de surfactante. Modificado de Busti, P. (2015). Propiedades Superficiales.

La turbidez se mide en NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez), y el equipo que se usa para su medición es un turbidímetro (ver Figura 11), el cual capta la intensidad de la luz dispersada a 90° cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra, como se observa en la Figura 12.



Figura 11. Turbidímetro Hach 2100N utilizado para medición de la CMC

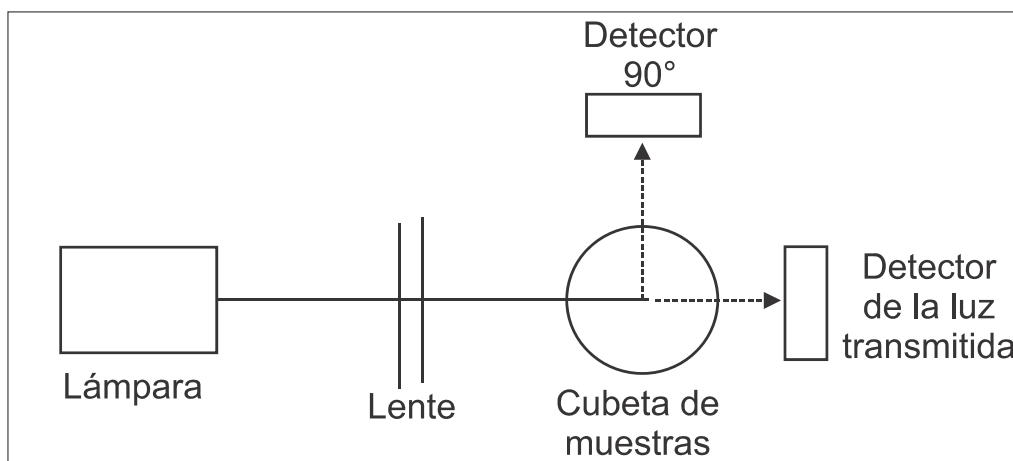


Figura 12. Principio físico del turbidímetro. Adaptado de HACH. (2004). Turbidímetro Portátil, Modelo 2100P, Manual del instrumento.

1.7 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica que mide la respuesta del comportamiento de los niveles energéticos de los núcleos de átomos en presencia de campos magnéticos externos (estáticos y alternos), para determinar diferentes propiedades de los compuestos.

Núcleos impares como carbono (^{13}C), flúor (^{19}F), fósforo (^{31}P) y sodio (^{23}Na) y (^1H), entre otros, poseen un movimiento rotacional sobre su propio eje, lo cual genera un momento cinético o Spin (S); al tener estos núcleos una carga eléctrica dada su rotación genera un campo magnético ($\vec{\mu}$) en la misma dirección de su momento cinético, ver Figura 13.

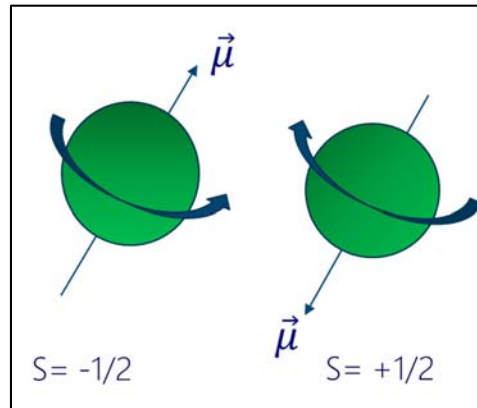


Figura 13. Dirección del campo magnético en función del sentido de rotación. Modificado de Rincón Santander, M. M. (2004). Identificación de Petrofacies y Fluidos de Formación a partir de Resonancia Magnética en Tapones de Núcleos de Pozos del Miembro Naricual Inferior, Campo Santa Bárbara, Norte de Monagas.

1.7.1 Estado de equilibrio. En ausencia de un campo externo las partículas se alinean en el espacio de manera aleatoria, pero, en presencia de un campo magnético externo estático ($\vec{B}_0$) los núcleos se alinearán ya sea de manera paralela o antiparalela a la dirección del campo externo. La población de núcleos que se ubica de manera paralela (nivel energético Beta) se considera que poseen un nivel energético bajo, mientras que los que se ubican de manera antiparalela (nivel energético Alfa) poseen un nivel energético alto. Además de la alineación, las partículas precesan a una frecuencia angular ω_0 alrededor de $\vec{B}_0$.

$$\omega_0 = \gamma \vec{B}_0$$

Donde ω_0 es la frecuencia angular de Larmor, γ es la constante giromagnética (propia de cada átomo).

Debido al exceso de protones en el nivel energético beta, se genera un vector magnetización neta ($\vec{M}_0$) en la misma dirección del vector $\vec{B}_0$, este estado se denomina estado de equilibrio, ver Figura 14.

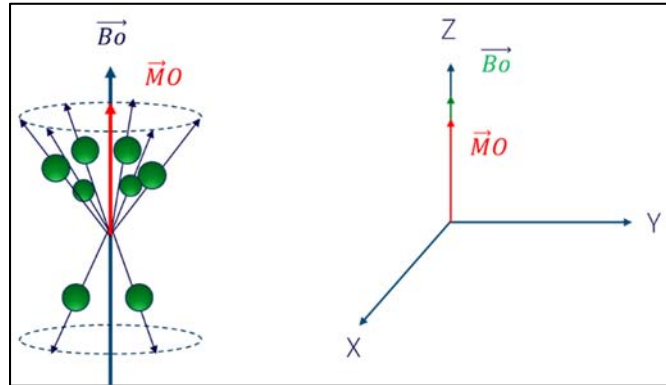


Figura 14. Estado de equilibrio. Modificado de Ávila, D. (2002). Determinación de propiedades petrofísicas y petrofacies aplicando tecnología de resonancia magnética nuclear a muestras de núcleo de las formaciones gasíferas San Juan y San Antonio del campo Santa Rosa (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

1.7.2 Perturbación. Después de tener el sistema en equilibrio se genera una perturbación mediante la aplicación de un campo electromagnético oscilante ($\vec{B}_1$) en sentido transversal a $\vec{B}_0$, ver Figura 15.

Con el fin de lograr la resonancia requerida para la técnica, la frecuencia de $\vec{B}_1$ (ω_r) debe ser igual a la frecuencia de angular (ω_o). Con la aplicación de energía algunos núcleos pasarán de un estado beta a un estado alfa, además comenzarán a precesar en fase haciendo que sus momentos magnéticos longitudinales se anulen y aumente el magnético transversal. Es decir que la presencia de este campo en el sistema genera que $\vec{M}_0$ rote 90° haciendo que sus componentes estén en el plano X-Y (Faulkner, 1996).

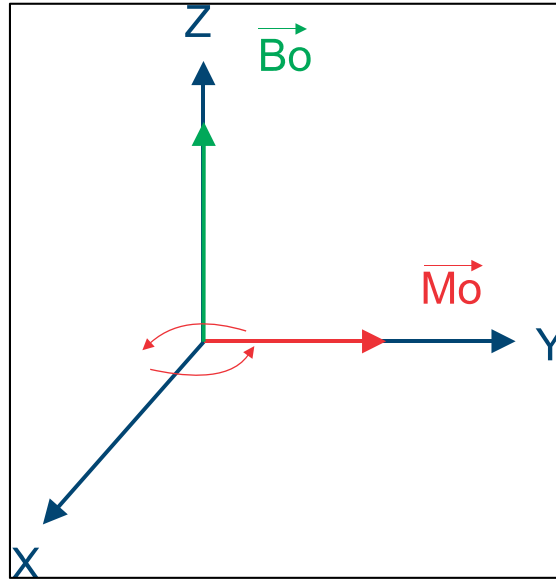


Figura 15. Transferencia de energía debida a B1. Modificado de Rincón, M. (2004). Identificación de petrofacies y fluidos de formación a partir de resonancia magnética en tapones de núcleos de pozos del miembro naricual inferior, campo Santa Bárbara, Norte de Monagas (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Aunque $\vec{M}_O$ cambie su dirección continuará rotando en sentido transversal a $\vec{B}_O$, con un efecto de doble precesión debido a unión de las frecuencias angulares ω_o y ω_r siempre y cuando la perturbación se mantenga constante, ver Figura 16.

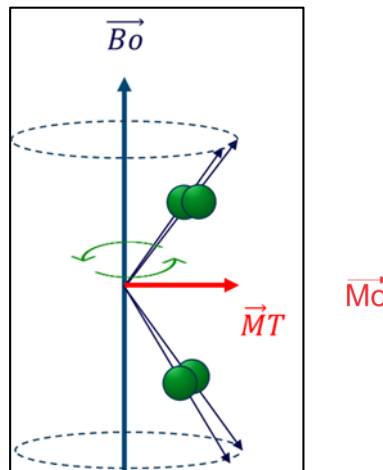


Figura 16. Núcleos alineados y sincronizados en fase. Modificado de Faulkner, W. (1996). MRI basic instrumentation, and quality control. Chattanooga, Estados Unidos: Blackwell Science Inc.

1.7.3 Relajación. Cuando la perturbación (pulso electromagnético) se detiene, las partículas comienzan a liberar la energía adquirida mediante la interacción entre las mismas y el campo $\vec{B}_0$. Debido a que el campo $\vec{B}_0$ no es totalmente homogéneo, este proceso no se da de manera sincronizada para todos los núcleos (Faulkner, 1996).

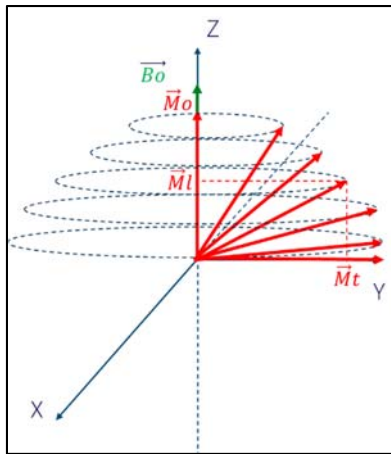


Figura 17. Relajación. Modificado de Kastler, B. (1997). Principios de Resonancia Magnética: Manual de aprendizaje.

Como se observa en la Figura 17 el proceso de relajación ocurre de manera longitudinal también llamado Espín- Red y de manera transversal denominado Espín-Espín. Ambos tipos de relajación se dan de manera simultánea.

1.7.4 Relajación espín-red. Al perturbar el vector magnetización con un pulso de radiofrecuencia, debe haber una interacción entre los espines y su entorno para drenar el exceso de energía y que de este modo el sistema vuelva al equilibrio, a este proceso se le conoce como relajación espín-red, el cual es un decaimiento exponencial caracterizado por una constante de tiempo de relajación T1. Este proceso de relajación se da cuando se ha recuperado el 63% de la magnetización original (Pachón Contreras, 2005). Ver Figura 18.

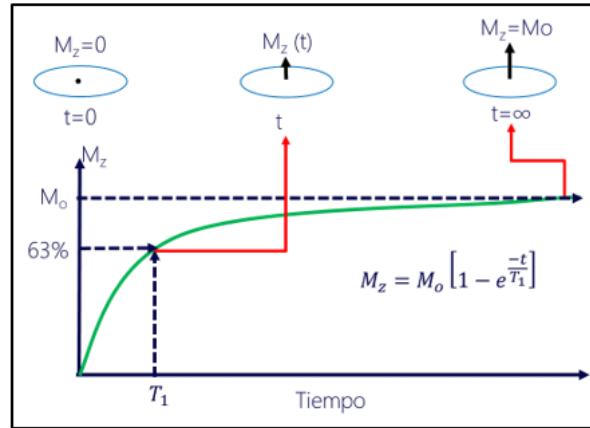


Figura 18. Relajación Longitudinal. Adaptado de Pachón, Z. (2005). Determinación de las propiedades petrofísicas de rocas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de resonancia magnética nuclear (Tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

1.7.5 Relajación espín-espín. Cuando el vector magnetización es desviado de su dirección en z por el campo magnético aparecen sus componentes en x y y, las cuales también vuelven al equilibrio y este decaimiento es lo que se conoce como relajación espín-espín, que es el resultado de la redistribución de la energía entre los espines. Este proceso de relajación es caracterizado por una constante de tiempo de relajación T_2 y se da cuando se ha perdido el 37% de la magnetización original, ver Figura 19.

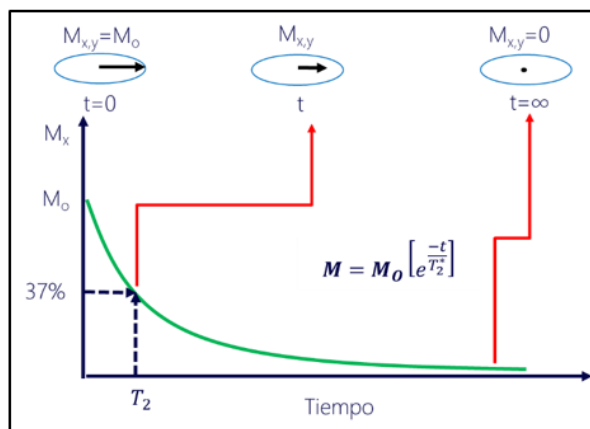


Figura 19. Relajación transversal. Modificado de Pachón, Z. (2005). Determinación de las propiedades petrofísicas de rocas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de resonancia magnética nuclear (Tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

1.8 DOSY RMN

La espectroscopia de difusión ordenada (DOSY) es un método propuesto por Morris y Johnson, que tiene como principio físico la aplicación de una secuencia de pulsos eco de espín con gradientes (PFGSE). Se basa en la diferencia de las tasas de difusión para las moléculas presentes en una solución (Ovenden et al., 2008), en el caso de los surfactantes para las moléculas monoméricas y micelizadas.

La técnica DOSY permite obtener información acerca de las propiedades fisicoquímicas como el radio hidrodinámico, peso molecular, coeficiente de difusión y estado de agregación (Durand et al., 2009). Por esta razón, DOSY ha sido utilizado para medir la concentración micelar crítica de diversos surfactantes y para estimar el tamaño y forma de las micelas.

El principio físico consiste en que el equipo realiza una división de la muestra en planos respecto al eje z , en las cuales el campo magnético aplicado es aproximadamente homogéneo. Antes de la aplicación del gradiente todos los vectores de magnetización están alineados. Posteriormente, se aplica un gradiente de desfase con una intensidad G y un tiempo δ , lo que genera que los vectores de cada plano adquieran una velocidad de precesión diferente, quedando desfasados. En este estado es imposible obtener una señal porque es necesario que los vectores estén en la misma fase. Para reenfocar los vectores de magnetización, se aplica un segundo gradiente de campo magnético con la misma duración e intensidad después de un cierto tiempo Δ ; sin embargo, si los espines se mueven o difunden durante el tiempo δ , la intensidad de la señal cambiará y este cambio permite determinar los coeficientes de difusión.

El espectro que se obtiene a través de este método es bidimensional, en donde la primera dimensión (eje x) es el espectro convencional que se obtiene por medio de Resonancia Magnética

Nuclear, chemical shift o desplazamiento químico y la segunda dimensión (eje y) muestra los coeficientes de difusión, ver Figura 20.

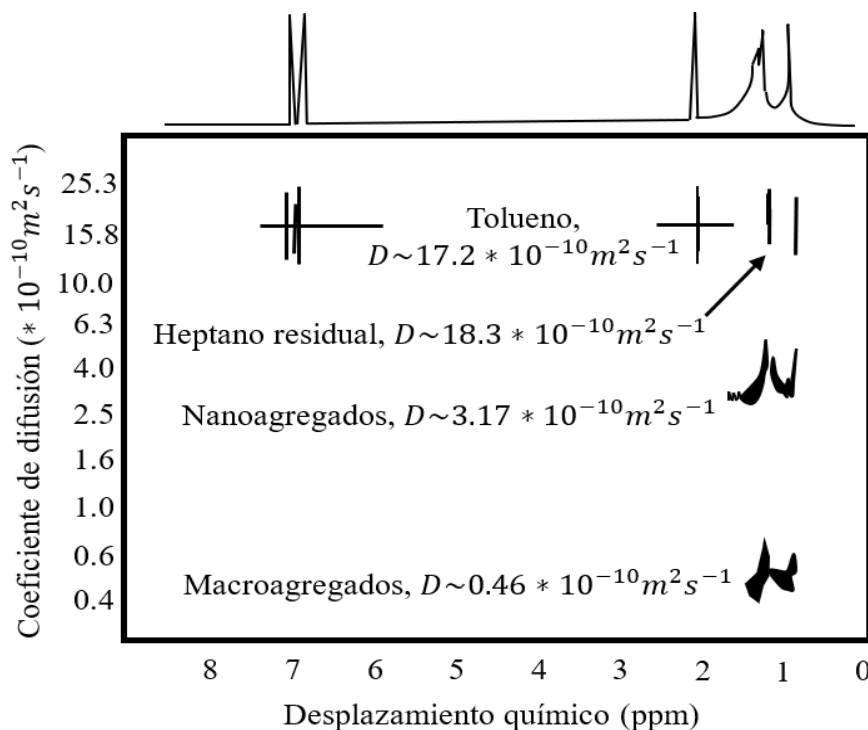


Figura 20. Espectro 1H-DOSY del asfalto analizado en 10 wt% de tolueno-d8 a 20°C. Adaptado de Durand, E., Clemancey, M., Lancelin, J., Verstraete, J., Espinat, D., Quoineaud, A. (2009). Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by 1H-Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance.

El coeficiente de difusión (D) es un valor que representa la facilidad con que cada soluto en particular se mueve en un disolvente determinado (Esturau, 2011). Depende de tres factores: tamaño y forma del soluto, temperatura, y viscosidad del disolvente. El aumento del tamaño del soluto o de la viscosidad del disolvente resulta en bajos coeficientes de difusión debido a que las moléculas se moverán más lento; mientras que el aumento de temperatura genera que las moléculas se muevan más rápido, por lo que el coeficiente de difusión será mayor (Escofet, 2011). Las unidades del coeficiente de difusión son m^2/s .

El valor D de una molécula es alterado tras la adición de otra molécula siempre que haya interacción entre ambas, donde el aumento en el radio hidrodinámico (r_h) de AB produce la disminución de la velocidad con que las dos moléculas se difunden, ver Figura 21.

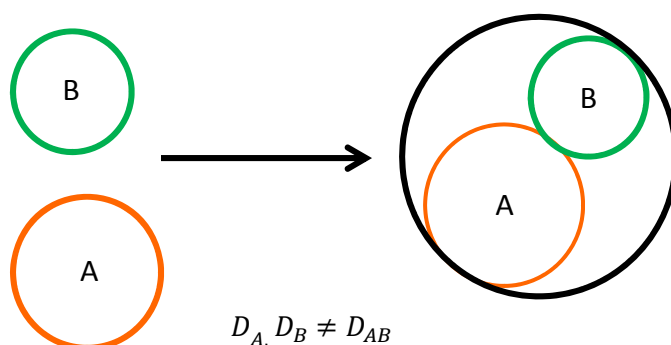


Figura 21. Interacción entre moléculas donde el aumento del r_h produce cambio en el D . Adaptado de Escofet, N. (2011). Medidas de coeficiente de difusión por RMN. metodología, aspectos experimentales y fundamentos (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.

El coeficiente difusión se puede calcular a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi n R_H}$$

Donde:

K_B : Constante de Boltzman $1.38066 \times 10^{-23} \frac{kg \ m^2}{K \ s^2}$

T : Temperatura, K

n : Viscosidad de la solución, $\frac{kg}{m \ s}$

R_H : Radio hidrodinámico de la partícula

La ecuación anterior describe un proceso de difusión para partículas esféricas que son mucho más grandes que las moléculas de solvente ($R_H > 5R_{solv}$) (Durand et al., 2009). Esta condición no se cumple en este caso debido a que las micelas de surfactantes toman diferentes formas y

tamaños a medida que se aumenta su concentración, por lo tanto, se debe utilizar la ecuación modificada de Stokes-Einstein, la cual tiene en cuenta el tamaño y la forma del soluto:

$$D = \frac{K_B T}{c (R_{solv}, R_H) f_s(a,b) \pi \eta R_H}$$

Donde:

R_{solv} y R_H : Radios hidrodinámicos del solvente y soluto respectivamente

f_s : Es una función que depende de la forma y tamaño del soluto

Donde c es un factor que depende de la relación entre el radio del soluto y del solvente (Cheng, 1984)

$$c = \frac{6}{1 + 0.695 \left(\frac{R_{solv}}{R_H} \right)^{2.234}}$$

Durante el desarrollo de la tesis se consideraron partículas esféricas, por lo tanto, f_s se asume igual a 1. Finalmente, la ecuación para calcular el radio hidrodinámico a partir del coeficiente de difusión que se obtiene del espectro DOSY NMR es:

$$D = \frac{K_B T}{\left(\frac{6}{1 + 0.695 \left(\frac{R_{solv}}{R_H} \right)^{2.234}} \right) \pi \eta R_H}$$

Para determinar experimentalmente el valor del coeficiente de difusión se aplica una secuencia PFGSE, la cual consiste en aumentar progresivamente la fuerza de los gradientes y analizar la atenuación de la intensidad de las señales en cada espectro (Escofet, 2011). La relación entre la intensidad de la señal obtenida con los gradientes es una función exponencial que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-D \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)}$$

Donde:

I_0 : Intensidad de la señal cuando el gradiente es igual a cero

δ : Duración de los gradientes, s

g : Fuerza del gradiente

γ : Radio giromagnético de la molécula

Δ : Separación entre los gradientes, s

2. Metodología

2.1 Materiales

2.1.1 Surfactantes. Se utilizaron 3 surfactantes aniónicos suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), cuya descripción se muestra a continuación.



Figura 22. Surfactantes

- Surfactante A. Es un surfactante aniónico de tipo sulfonato de olefina interna (IOS). Cuenta con una cadena de entre 20-24 carbonos en su estructura. Se aplica para un rango de temperatura entre la temperatura ambiente y 200 °C, y cuenta con un porcentaje de materia activa del 19%.

- Surfactante B. Es un surfactante aniónico de tipo dodecilbenceno sulfonato de sodio (DBSNa). Cuenta con un pH 7-8 y un porcentaje de materia activa del 20%.
- Surfactante C. Es un surfactante aniónico de tipo alquilaril sulfonato (AAS). Cuenta con una cadena entre 12 y 13 carbonos en su segmento lipofílico y 7 monómeros de óxido de propileno como extensor entre la cola y la cabeza polar. Se aplica para un rango de temperaturas entre la temperatura ambiente y 60°C, posee un pH 14 y un porcentaje de materia activa del 29.58%.

2.2 Preparación de soluciones de surfactante

2.2.1 Soluciones para prueba de conductividad y turbidimetría. Las soluciones de surfactante fueron preparadas empleando una solución madre con una concentración de 5000 ppm y agua destilada. A partir de la solución madre se prepararon 6 diluciones para cada surfactante a diferentes concentraciones. Cada solución se especifica en el Apéndice A.

2.2.2 Soluciones para prueba DOSY RMN. Análogamente a la preparación de soluciones para la medición de la CMC mediante turbidimetría y conductimetría, se utilizó una solución madre de 1000 ppm en agua desionizada, a partir de la cual se hicieron diluciones de forma que se analizara un barrido de concentraciones a través de DOSY RMN. Cada solución se especifica en el Apéndice B.

2.3 Conductimetría

Para realizar la medida de conductividad de las soluciones se empleó un conductímetro Hach HQ 430d Flexi  (ver Figura 23), que se encuentra en el laboratorio de análisis petrofísicos del Parque Tecnológico Guatiguará. Inicialmente se realizó la calibración del equipo, para lo cual se utilizó una solución de cloruro de sodio (NaCl) que presenta una conductividad conocida de 1000 μS . El equipo mostró una lectura de 956 μS , por lo tanto, se puede afirmar que el equipo presenta

un error en las mediciones de aproximadamente el 4.4%. Posteriormente se realizaron las medidas de conductividad para cada una de las soluciones preparadas, con una repetibilidad de 3, con el fin de disminuir la incertidumbre en los resultados.



Figura 23. Medición de la conductividad

2.4 Turbidimetría

Para realizar la medición de turbidez de las soluciones se empleó un turbidímetro Hach 2100N , que se encuentra en el laboratorio del grupo de investigación GIMBA del Parque Tecnológico Guatiguará. Las soluciones usadas en esta prueba fueron preparadas inmediatamente antes de hacer la prueba. Una vez hechas las soluciones se envasan en tubos de vidrios de 30 mL especiales para el equipo, a continuación, se agita la muestra vigorosamente con el fin de impedir el asentamiento de los sólidos en suspensión y posteriormente se ubican en el porta-muestra, como se indica en la Figura 24. Se cierra la tapa para cubrir la muestra y evitar la interferencia de la luz exterior y el equipo realiza la medida automáticamente.



Figura 24. Tubo de vidrio ubicado en el portamuestra

2.5 DOSY RMN

Para realizar la medida del coeficiente de difusión de las soluciones se empleó un espectrómetro Bruker Avance III  (ver Figura 25), que trabaja a una frecuencia de 400 MHz y se encuentra en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del Parque Tecnológico Guatiguará. Las muestras se colocaron en tubos de RMN de 5 mm a 25°C, el espectro de DOSY se adquirió con un programa de pulso LEDBPGP2S del software Bruker Topspin. Las primeras muestras analizadas fueron preparadas con agua desionizada y con tubo capilar de agua deuterada.



Figura 25. Equipo para DOSY RMN

Debido a que en el espectro obtenido el agua generaba una señal de gran magnitud y no se lograba observar con claridad la señal del surfactante, se decidió repetir las pruebas utilizando agua deuterada para la preparación de todas las soluciones.

3. Análisis de resultados

3.1. Conductividad

Los resultados de esta prueba para cada uno de los surfactantes se muestran en las Tablas 1, 2, y 3. A partir de las mediciones realizadas en el laboratorio se compilaron los resultados obtenidos en las gráficas log-log de conductividad vs. concentración de surfactante.

Surfactante A

Tabla 1. Conductividad del surfactante A a diferentes concentraciones.

Concentración surfactante (ppm)	Conductividad 1 (μS)	Conductividad 2 (μS)	Conductividad 3 (μS)	Conductividad promedio (μS)
100	228	228	228	228
300	260	261	261	260.67
500	295	295	295	295

1000	402	402	402	402
3000	808	805	805	806
5000	1207	1203	1203	1204.33

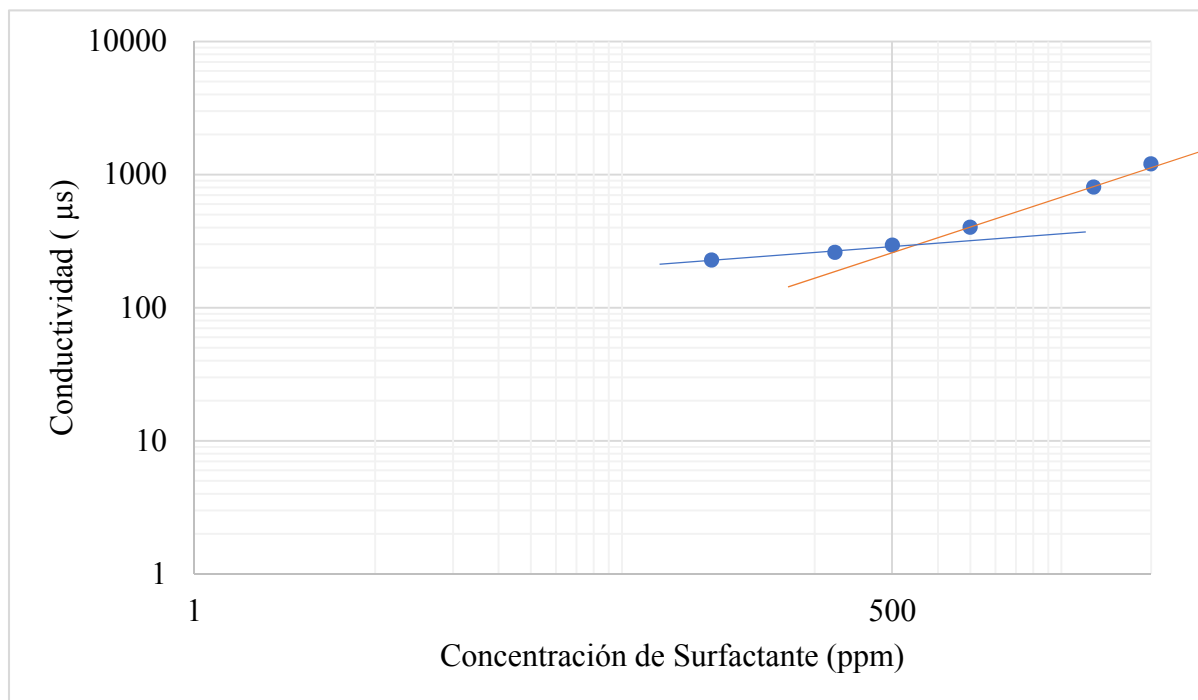


Figura 26. Gráfica Conductividad vs. Concentración de surfactante A

Surfactante B

Tabla 2. Conductividad del surfactante B a diferentes concentraciones.

Concentración surfactante (ppm)	Conductividad 1 (μS)	Conductividad 2 (μS)	Conductividad 3 (μS)	Conductividad promedio (μS)
100	230	227	227	228
300	242	239	239	240
500	253	252	251	252
1000	315	314	314	314.33
3000	543	541	542	542
5000	759	760	760	759.67

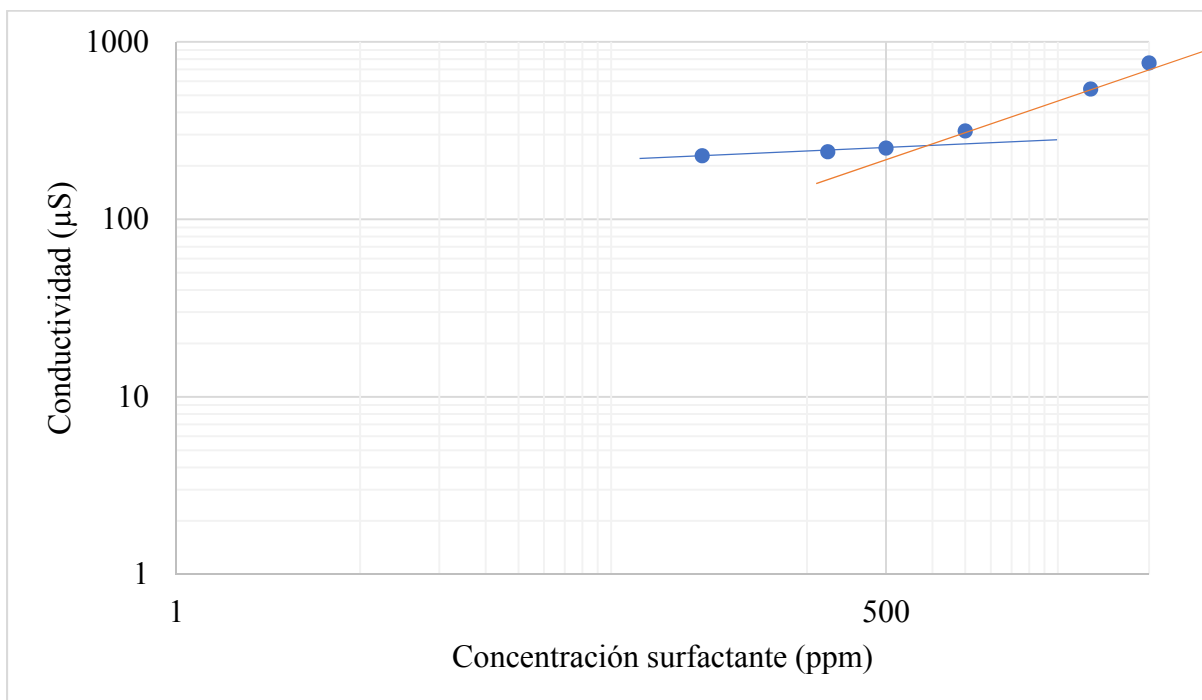


Figura 27. Gráfica Conductividad vs. Concentración de surfactante B

Surfactante C

Tabla 3. Conductividad del surfactante C a diferentes concentraciones.

Concentración surfactante (ppm)	Conductividad 1 (μS)	Conductividad 2 (μS)	Conductividad 3 (μS)	Conductividad promedio (μS)
100	225	226	226	225.67
300	247	247	247	247
500	270	270	270	270
1000	334	334	333	333.67
3000	652	654	653	653
5000	1007	1007	1006	1006.67

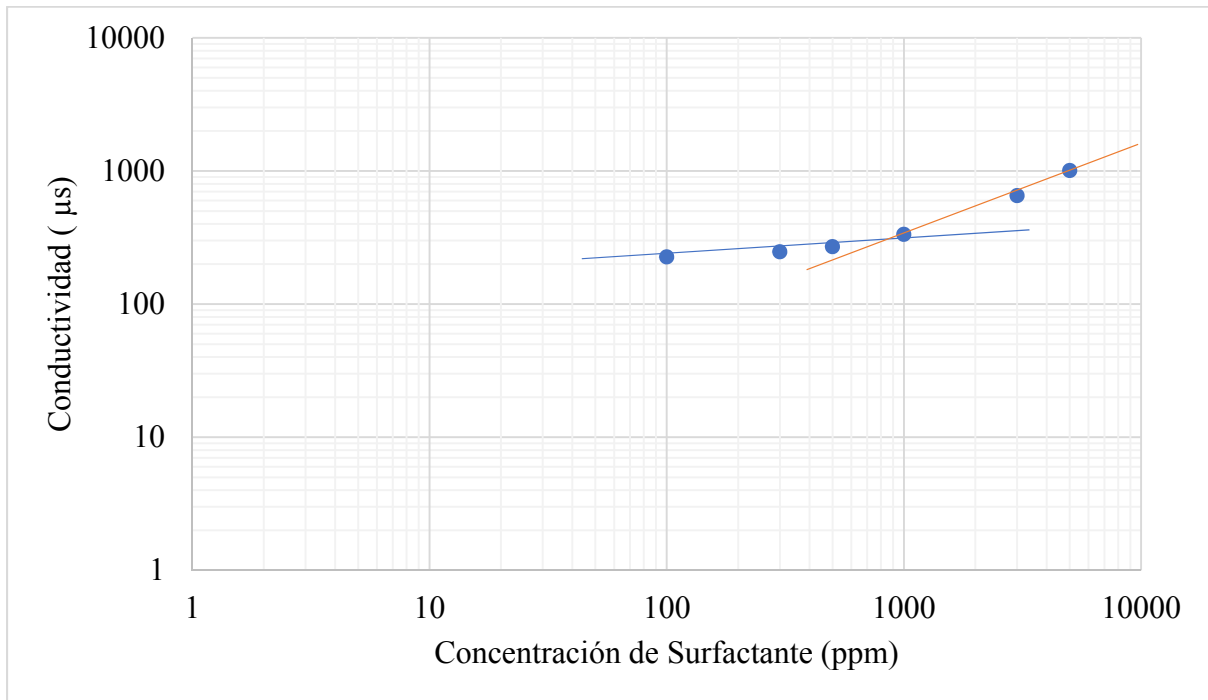


Figura 28. Gráfica Conductividad vs. Concentración de surfactante C

A partir de las gráficas log-log realizadas con la herramienta Excel, se determinaron las tendencias de los datos observando que las curvas de conductividad muestran el comportamiento esperado, donde la concentración micelar crítica es obtenida en el punto de intersección entre las dos líneas de tendencia de las gráficas, como se muestra en las Figuras 26, 27 y 28.

Tabla 4. Concentración micelar crítica obtenida por medio de conductividad

Surfactante	CMC (ppm)
A	550
B	600
C	820

3.2 Turbidimetría

Los resultados de esta prueba para cada uno de los surfactantes se muestran en las Tablas 5, 6 y 7. A partir de las mediciones realizadas en el laboratorio se compilaron los resultados obtenidos en las siguientes gráficas log-log de turbidez vs. concentración de surfactante.

Surfactante A

Tabla 5. *Turbidez del surfactante A a diferentes concentraciones.*

Concentración surfactante (ppm)	Turbidez 1 (NTU)	Turbidez 2 (NTU)	Turbidez 3 (NTU)	Turbidez Promedio (NTU)
100	2.56	2.52	2.49	2.52
300	4.05	4	4.06	4.04
500	5.02	5.01	4.19	4.74
1000	8.03	7.53	7.06	7.54
3000	14.1	14.4	14.8	14.43
5000	17.1	17.7	17.6	17.47

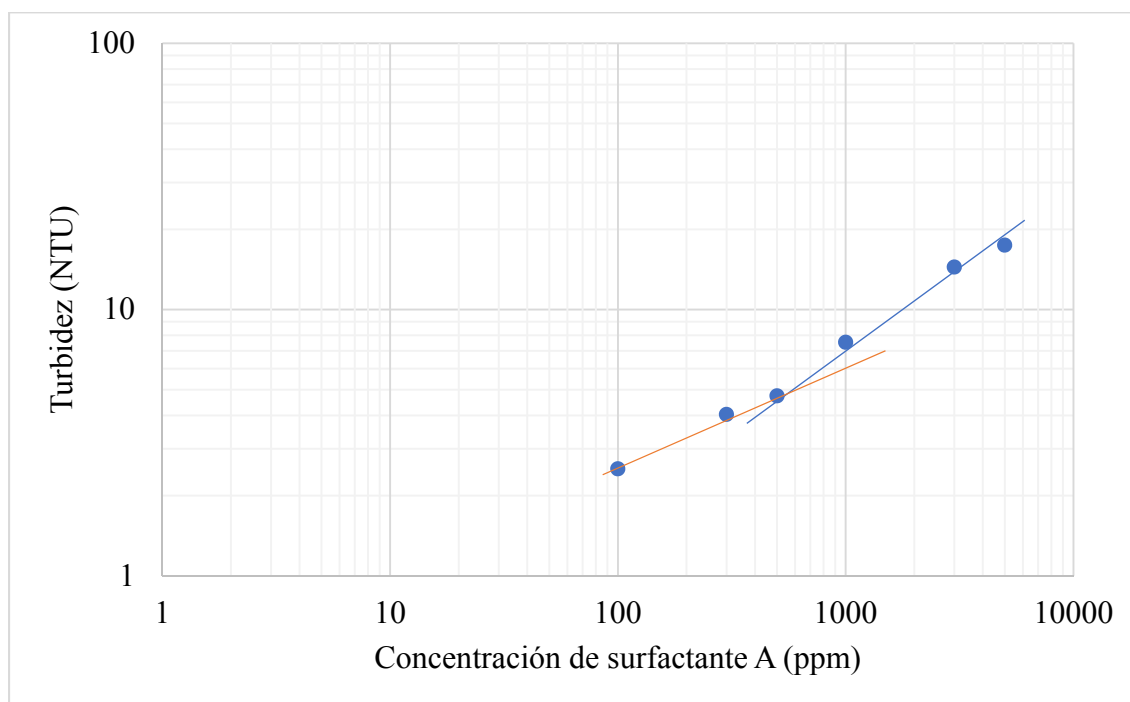


Figura 29. Gráfica Turbidez vs. Concentración de surfactante A.

Surfactante B

Tabla 6. *Turbidez del surfactante B a diferentes concentraciones.*

Concentración surfactante (ppm)	Turbidez 1 (NTU)	Turbidez 2 (NTU)	Turbidez 3 (NTU)	Turbidez Promedio (NTU)
100	3.7	3.88	3.9	3.83
300	5.41	5.07	5.24	5.24
500	6.5	6.7	6.5	6.57
1000	9.7	9.1	9.7	9.5
3000	14.3	14.3	14.6	14.4
5000	21.8	22	21.7	21.83

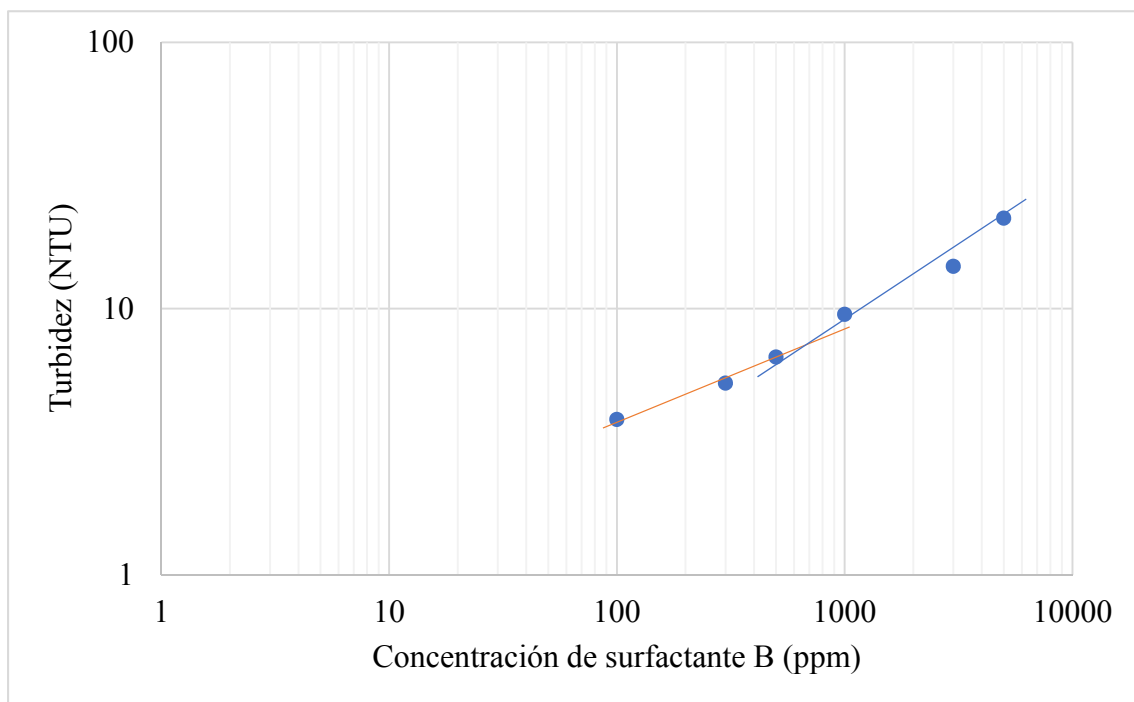


Figura 30. Gráfica Turbidez vs. Concentración de surfactante B

Surfactante C

Tabla 7. *Turbidez del surfactante C a diferentes concentraciones.*

Concentración surfactante (ppm)	Turbidez 1 (NTU)	Turbidez 2 (NTU)	Turbidez 3 (NTU)	Turbidez Promedio (NTU)
100	3.46	3.62	3.76	3.61
300	4.97	5.2	5.01	5.06
500	10.2	12.1	10.9	11.07
1000	14.2	14.9	14	14.37
3000	16.7	16.6	16.7	16.67
5000	17.7	17.6	17.5	17.6

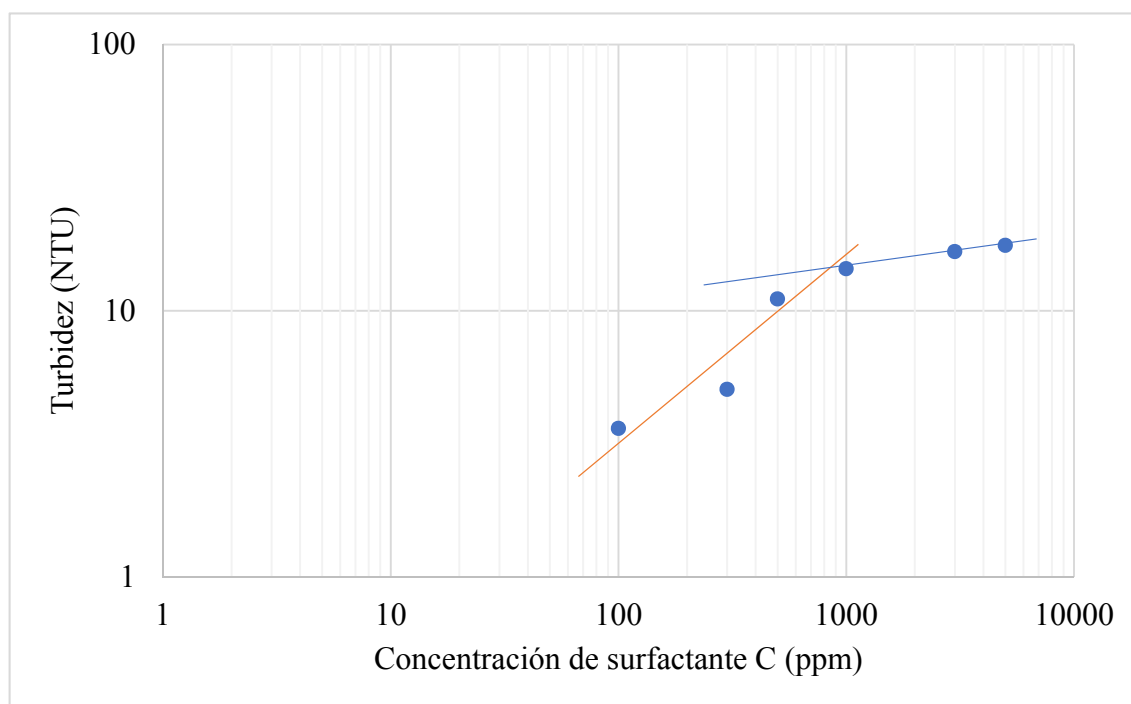


Figura 31. Gráfica Turbidez vs. Concentración de surfactante C

A partir de las gráficas log-log realizadas con la herramienta Excel, se determinaron las tendencias de los datos observando que las curvas de turbidimetría muestran el comportamiento esperado, donde la concentración micelar crítica es obtenida en el punto de intersección entre las dos líneas de tendencia de las gráficas, como se observa en las Figuras 29, 30 y 31.

Tabla 8. *Concentración micelar crítica obtenida por medio de turbidimetría*

Surfactante	CMC (ppm)
A	530
B	620
C	830

Para verificar el ajuste de los datos entre las pruebas convencionales realizadas, se calculó un error relativo respecto a la medición de la CMC por medio de conductimetría, los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. *Errores relativos de las pruebas convencionales*

Surfactante	CMC (ppm) Conductimetría	CMC (ppm) Turbidimetría	Error Relativo
A	550	530	3.63%
B	600	620	3.33%
C	820	830	1.22%

De la tabla anterior se puede concluir que los datos muestran un buen ajuste, ya que los errores son menores al 4% y por lo tanto son válidos los resultados obtenidos.

3.3 DOSY RMN

Realizando la prueba DOSY RMN se obtuvieron los diferentes espectros desplazamiento químico vs coeficiente de difusión para cada una de las soluciones preparadas. A partir del análisis del espectro 2D DOSY mediante el software Bruker Topspin , se determinó el coeficiente de difusión que corresponde al punto medio de la señal y se esperaba que a medida que la

concentración de surfactante aumentara, el coeficiente de difusión disminuyera a partir de la concentración de la concentración micelar crítica debido a la formación de las micelas.

No obstante, se observó un coeficiente de difusión constante para las diferentes concentraciones (Apéndice C) y como se muestra en la Figura 32, la señal del agua desionizada estaba interfiriendo en la lectura del coeficiente de difusión del surfactante, debido a que la señal del agua es de gran magnitud en comparación a la señal del surfactante.

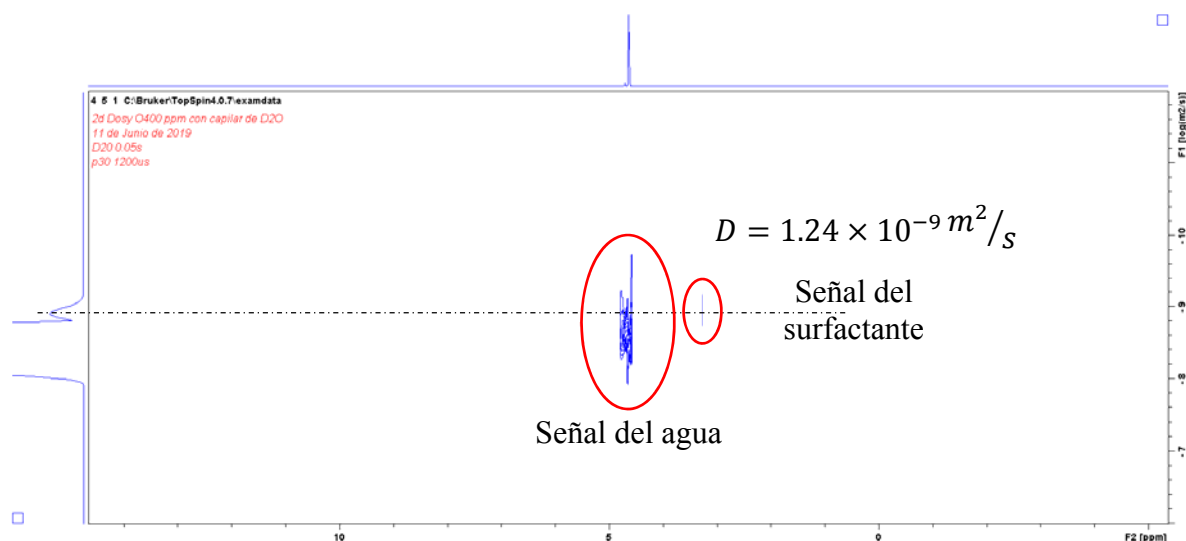


Figura 32. Espectro 2D DOSY del surfactante A a 400 ppm

Con el fin de disminuir la interferencia generada por los átomos de hidrógeno del agua desionizada, se decidió realizar de nuevo la prueba DOSY RMN, esta vez preparando las soluciones de surfactante directamente en agua deuterada. El agua deuterada es una forma de agua donde el hidrógeno ha sido reemplazado por dos átomos de deuterio, lo que provoca una reducción significativa de la señal del agua, ya que la técnica de resonancia consiste en percibir el comportamiento de los átomos de hidrógeno.

En la Figura 33 se muestra el espectro para el surfactante A a una concentración de 300 ppm y se observa que el agua deuterada logró una disminución en la señal del agua; sin embargo, los

coeficientes de difusión para los diferentes surfactantes seguían teniendo valores constantes al aumentar la concentración (Figura 34).

Es importante resaltar que utilizando el agua deuterada se obtuvo un cambio en los valores del coeficiente de difusión, esto se debe a que los espectros analizados permitieron una mejor lectura de esta propiedad.

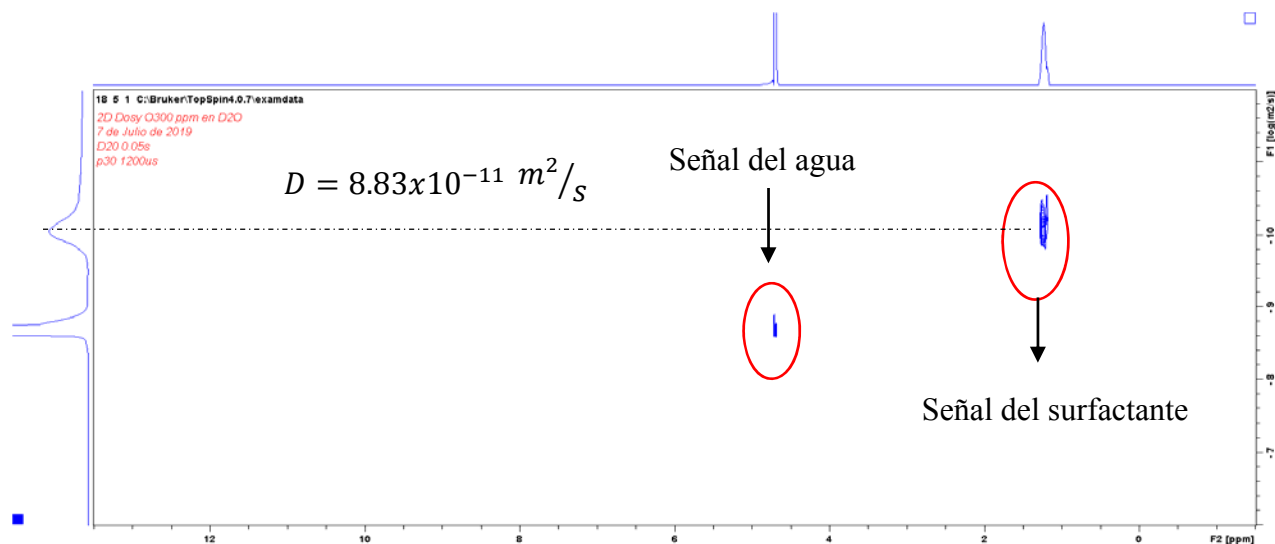


Figura 33. Espectro 2D DOSY del surfactante A a 300 ppm

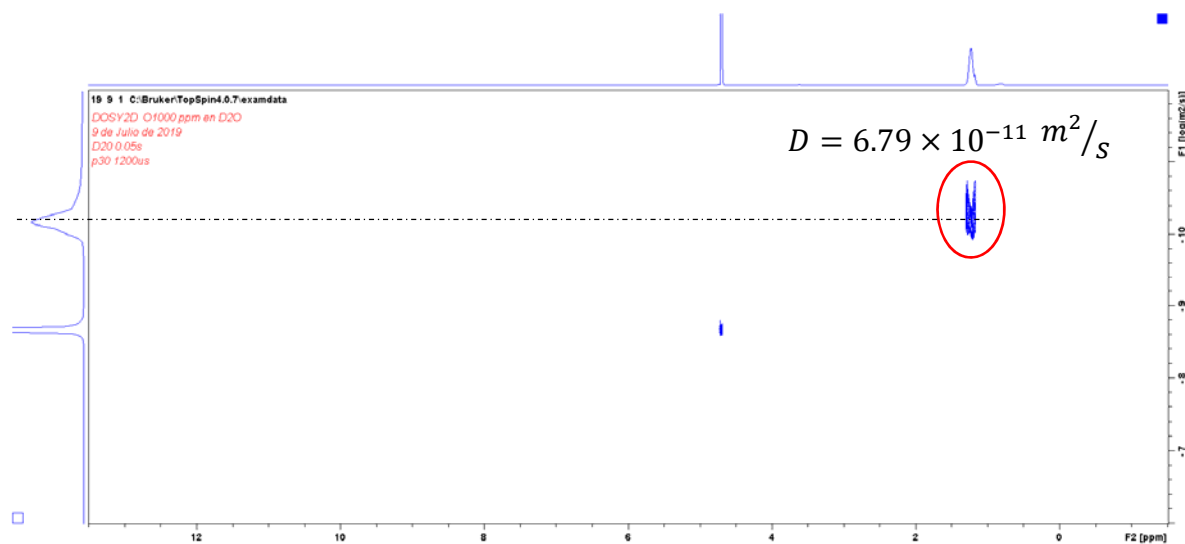


Figura 34. Espectro 2D DOSY del surfactante A a 1000 ppm

A partir de los resultados obtenidos no fue posible determinar la CMC debido a que no se presentó un cambio significativo en los valores de coeficiente de difusión, lo cual es posiblemente atribuido a que el equipo no estaba detectando el aumento de la concentración de surfactante.

Con el fin de demostrar lo anterior, se analizó el espectro ^1H con el uso del software Mestrenova



Se determinó el área bajo la curva de las señales del surfactante A, a 37 ppm y 2000 ppm, valor que corresponde a la variable “absoluto” en este programa, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. *Análisis del espectro ^1H*

ppm	Rango	Normalizado	Absoluto	Scans	Corrección Absoluto
37	1.36 - 0.69	0.82	49495.28	256	197981.12
2000	1.36 - 0.69	0.84	41981.01	4	10747138.6

Debido a que las muestras fueron sometidas a diferente número de scans, se realizó un ajuste para comparar los valores “absolutos” obtenidos. La relación entre las áreas bajo la curva y las concentraciones de surfactante deben ser iguales para asegurar que el equipo está detectando correctamente el aumento de la concentración. En este caso las dos relaciones son aproximadamente 54, por lo que se concluye que el equipo sí detecta el aumento de la concentración, pero no la formación de agregados micelares.

A causa de que no se evidencia formación de micelas con los surfactantes aniónicos utilizados, se planteó la premisa de que la naturaleza del surfactante influía en la medición de la concentración micelar crítica mediante DOSY RMN. Con el objetivo de comprobar esta teoría se decidió utilizar un surfactante no-iónico de tipo alcohol etoxilado con un pH de 6.8, materia activa de 100% y una CMC conocida de 38 ppm; suministrado por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP). Se

prepararon dos soluciones a concentraciones de 30 y 3000 ppm, los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 35 y 36.

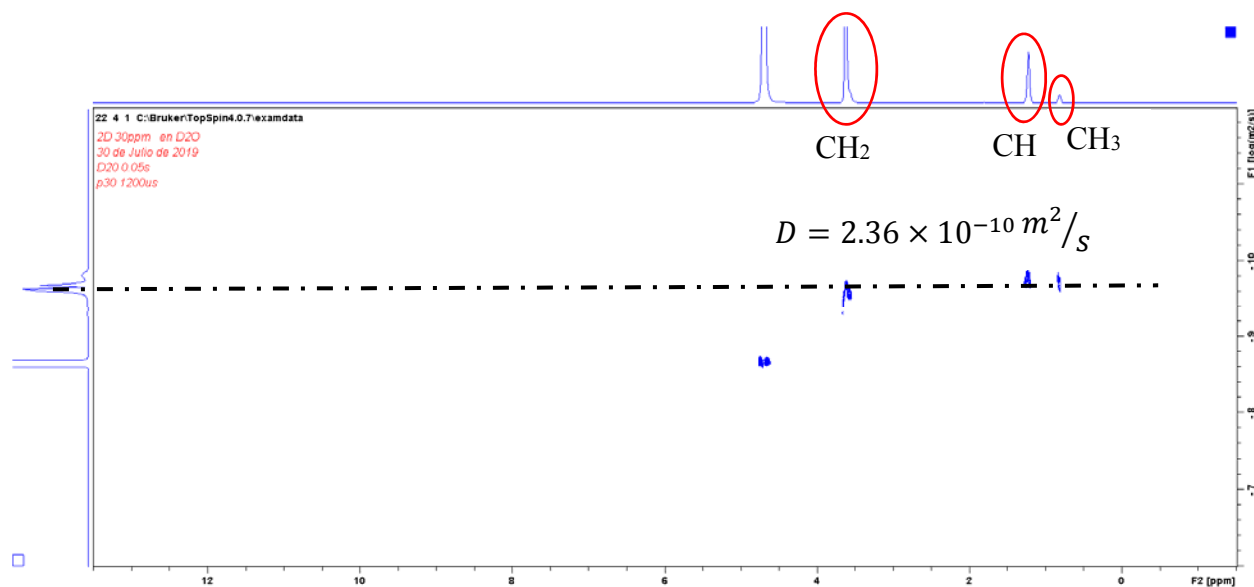


Figura 35. Espectro 2D DOSY del surfactante no-iónico a 30 ppm

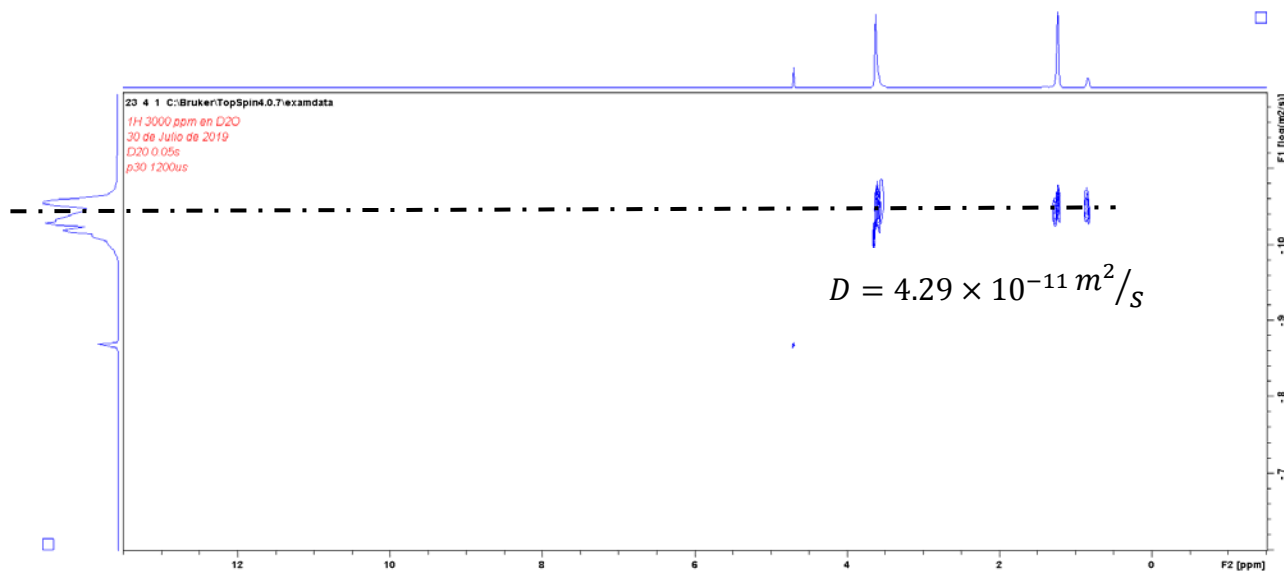


Figura 36. Espectro 2D DOSY del surfactante no-iónico a 3000 ppm

Para el surfactante no-iónico utilizado se detectaron 3 señales, las cuales se generaron debido a que en su estructura química posee componentes de diferente peso molecular, como se muestra en la Figura 37. La lectura del coeficiente de difusión se realizó en la señal con mayor intensidad.

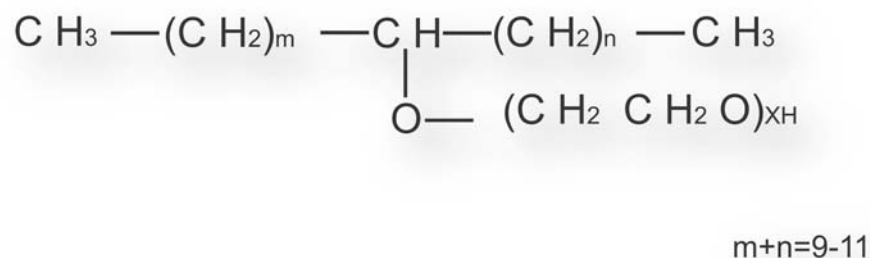


Figura 37. Estructura química del surfactante no-iónico

Se evidenció un cambio significativo en el valor del coeficiente de difusión, donde a una concentración de 3000 ppm este valor disminuyó, por lo que se concluye que sí se detectó la formación de agregados micelares. Lo que afirma que la carga del surfactante interactúa con el campo magnético del equipo afectando el rompimiento de las micelas.

Estas interacciones electromagnéticas se fundamentan en la Fuerza de Lorentz, la cual se define como la fuerza magnética que actúa sobre una partícula cargada en movimiento situada en el seno de un campo magnético (Beléndez, 2000). Si la fuerza del campo magnético es mayor que la fuerza de cohesión entre los monómeros de surfactante, los enlaces lipofílicos que conforman las micelas podrían romperse.

Teniendo en cuenta la definición anterior, se tienen dos variables de ajuste: la naturaleza del surfactante y la magnitud del campo magnético generado por el equipo. Para modificar el segundo parámetro y corroborar su influencia en el rompimiento de los agregados micelares, se debe hacer uso de otro espectrómetro que posea una frecuencia menor a 400 MHz.

4. Conclusiones

A partir de las pruebas de conductimetría y turbidimetría se logró determinar la CMC para cada uno de los surfactantes estudiados. Para el surfactante A se determinó una CMC de 540 ppm, para

el B de 610 ppm y para el surfactante C de 825 ppm con errores menores al 4%, es decir que estas metodologías convencionales proporcionan resultados con un excelente ajuste.

Los coeficientes de difusión obtenidos con DOSY RMN para los surfactantes aniónicos son constantes a medida que la concentración de surfactante aumenta, por lo cual no fue posible estimar la CMC. Este comportamiento se puede atribuir a que la fuerza del campo magnético ejercido por el equipo rompe los agregados micelares, por consecuencia el coeficiente de difusión medido corresponde solamente a los monómeros de surfactante.

La naturaleza del surfactante es un factor que afecta la implementación de la técnica DOSY RMN para la determinación de la concentración micelar crítica, debido a las interacciones electromagnéticas generadas entre la carga del surfactante y el campo magnético del equipo, las cuales ocasionan el rompimiento de las micelas.

5. Recomendaciones

Realizar las medidas de coeficiente de difusión con un equipo que posea una frecuencia menor a 400 MHz, con el fin de generar campos magnéticos de menor intensidad.

Determinar la concentración micelar crítica mediante otras metodologías convencionales, con el objetivo de obtener un valor de CMC con menor incertidumbre.

Realizar las medidas de coeficiente de difusión con diferentes naturalezas de surfactante, para comprender las interacciones electromagnéticas entre la carga de los surfactantes y el campo magnético.

Evaluar el efecto de la temperatura, salinidad y porcentaje de alcohol, de manera individual y en conjunto, sobre la concentración micelar crítica de un surfactante.

Referencias Bibliográficas

- Acuña, C., González, G., Bonzani, H., y López, E. (2003). La utilización de la resonancia magnética en la detección de petróleo en la cuenca del golfo San Jorge.
- Álvarez, L., Aldana, D., y Carmona, M. (2012). Principios de la Resonancia Magnética. Recuperado de <https://librossanitarios.files.wordpress.com/2012/12/principios-de-resonancia-magn3a9tica-11.pdf>
- Avilán, A. (2007). *Implementación de surfactantes como método de tratamiento para aguas subterráneas contaminadas con DNAPLS* (Tesis de pregrado). Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia.
- Bakkour, Y., Darcos, V., Li, S., y Coudane, J. (2012). Diffusion ordered spectroscopy (DOSY) as a powerful tool for amphiphilic block copolymer characterization and for critical micelle concentration (CMC) determination. *Polymer Chemistry Journal*. doi: 10.1039/c2py20054f.
- Barrios, N., Agüero, B., y Pereira, J. (Agosto, 2014). Estudio del punto de turbidez de los surfactantes no-iónicos en solución acuosa: efecto de la concentración. *Revista Ingeniería UC*. 21(2), 66-72.
- Becerra, N.M. (2005). *Caracterización físicoquímica de micelas de monoésteres de sacarosa* (Tesis de pregrado). Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile.
- Beléndez, A. (2000). Interacción magnética. Recuperado de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/11467/1/INTERACCION_MAGNETICA.pdf
- Cruz, M. (2006). Determinación de la concentración crítica micelar de algunos detergentes por tres técnicas. Recuperado de <http://depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/CMC.pdf>

- Domínguez, A., Fernández, A., González, N., Iglesias, E., y Montenegro, L. (1997). *Journal of Chemical Education*, 74 (10). Recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DeterminationoftheCMC_283.pdf
- Gao, B., y Sharma, M. (2013). A new family of anionic surfactants for enhanced-oil-recovery applications. 159700-MS SPE Conference Paper.
- Iñiguez, R. (2012). *Propiedades físicas de membranas fluidas* (Tesis doctoral). Universidad de Sonora, Hermosillo, México.
- Li, Y., Zhang, W., Kong, B., Puerto, M., Bao, X., Ou, S.,...Hirasaki, G. (2014, abril). Mixtures of anion/cationic surfactants: a new approach for enhanced oil recovery in oil salinity, high temperatures and sandstone reservoir. 169051-MS SPE Conference Paper.
- Marfisi, S. (2005). *Estabilidad de emulsiones relacionadas con la deshidratación de crudos* (Tesis doctoral). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Martínez, H y Aguillón, P. (2017). *Metodología para la caracterización de poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas utilizando resonancia magnética nuclear* (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Méndez, M. (2010). *Agregados coloidales: Autoasociación en presencia de ciclodextrina e influencia sobre la reactividad* (tesis doctoral). Universidad Santiago de Compostela, Galicia, España.
- Méndez, V., y Pichina, H. (s.f). Nuevos avances sobre el uso de los surfactantes en la recuperación mejorado de petróleo. Recuperado de <https://cutt.ly/r4lZrW>.
- Nagy, R., Sallai, R., Bartha, L., y Vágo, Á. (2015). Selection method of surfactants for chemical enhanced oil recovery. *Scientific Research Publishing*, 5 (2). doi: 10.4236/aces.2015.52013.

- Ospina, J. (2012). *Diseño y síntesis y caracterización fisicoquímica de surfactantes derivados de aminoácidos preparados a partir de verbenona* (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.
- Otálvaro, J.G. (2015). *Síntesis y evaluación de un novedoso nanofluido basado en bio-surfactante para procesos de recobro mejorado de crudo pesado* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- Piñeiro, L. (2015). *Estudio estructural y dinámico de procesos de asociación supramolecular* (Tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, Galicia, España.
- Rivera, D., Puentes, S., y Caballero, L. (2011). Resonancia magnética cerebral: secuencias básicas e interpretación. *Universitas Medica*, 52(3), 292-306. Recuperado de <https://revistas.javeriana.edu.co/index.php/vnimedica/article/view/16096>.
- Salager, J.L. (1993). *Surfactantes en solución acuosa* (Laboratorio de Formulación). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Sandoval, M. (2018). *Estudio experimental de un proceso de inyección cíclica de solvente líquido en un yacimiento de crudo pesado mediante pruebas de laboratorio apoyadas con tomografía computarizada y resonancia magnética nuclear* (Tesis de maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Sheng, J. (2011). Modern chemical Enhanced oil recovery. México, D.F.
- Söderman, O., Stilbs, P., y Price, W. (2004). NMR studies of surfactants. *Wiley Periodicals*, 23A (2), 121-135. doi: 10.1002/cmr.a.20022
- Tadros, T. (2005). *Applied Surfactants*. Weinheim, Reino Unido: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Universidad Aalto. (s.f). Determination of the critical micelle concentration of a surfactant.

Velázquez, J. (2008). *Caracterización y estudio del comportamiento de fase de surfactantes estirados con cabeza polar de sulfato de sodio* (Tesis de pregrado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Apéndices

Apéndice A. Preparación de las soluciones de surfactante para la prueba de conductividad y turbidez

Las soluciones madres se crearon a un volumen de 250mL y 0.5% (5000 ppm) de surfactante.

$$\text{Volumen de surfactante (mL)} = 250 \text{ mL} * \frac{0.5\%}{\text{Materia activa}}$$

Las densidades de los 3 surfactantes se asumen como 1 gr/cm^3 .



Figura A1. Solución Madre

Tabla A1. Composición de las soluciones madre para los surfactantes utilizados.

Surfactante	mL Solución	A.M(%)	Vol. Surfactante (mL)	Peso Surfactante (gr)	Vol. Agua (mL)
A	250	19	6.58	6.58	243.42
B	250	20	6.25	6.25	243.75
C	250	29.58	4.23	4.23	245.77

Una vez se obtuvieron las soluciones madre, se diluyeron con agua destilada con el fin de conseguir 6 soluciones de 30 mL de cada surfactante a diferentes concentraciones.

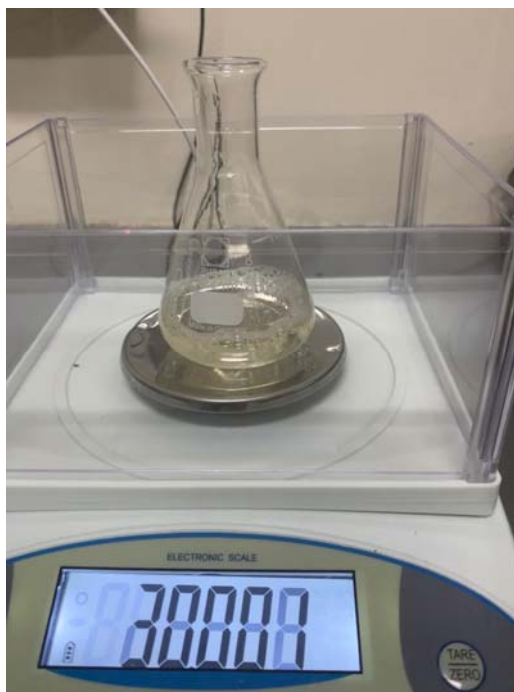


Figura A2. Solución de surfactante de 30mL

El volumen de surfactante para cada concentración deseada fue calculado con la siguiente ecuación:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$\text{Volumen surfactante (mL)} = \frac{\text{Concentración deseada surfa. (ppm)} * 30 \text{ mL}}{5000 \text{ ppm}}$$

Tabla A2. Soluciones de surfactante.

Concentración Surfactante (ppm)	Vol. Solución (mL)	Vol. Solución Madre (mL)	Vol. Agua destilada (mL)
100	30	0.6	29.4
300	30	1.8	28.2
500	30	3	27
1000	30	6	24
3000	30	18	12
5000	30	30	0

Apéndice B. Preparación de las soluciones de surfactante para la prueba DOSY RMN.

Las soluciones madres se crearon a un volumen de 250 mL y 0.1% (1000 ppm) de surfactante.

$$\text{Volumen de surfactante (mL)} = 250 \text{ mL} * \frac{0.1\%}{\text{Materia activa}}$$

Tabla B1. Composición de las soluciones madre para los surfactantes utilizados.

Surfactante	mL Solución	A.M(%)	Vol. Surfactante (mL)	Peso Surfactante (gr)	Vol. Agua (mL)
A	250	19	1.32	1.32	248.68
B	250	20	1.25	1.25	248.75
C	250	29.58	0.85	0.85	249.15

Una vez se obtuvieron las soluciones madre, se diluyeron con agua destilada con el fin de conseguir 6 soluciones de 30 mL de cada surfactante a diferentes concentraciones. El volumen de surfactante para cada concentración deseada fue calculado con la siguiente ecuación:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$\text{Volumen surfactante (mL)} = \frac{\text{Concentración deseada surf. (ppm)} * 30 \text{ mL}}{1000 \text{ ppm}}$$

Tabla B2. Soluciones de surfactante A

Concentración Surfactante (ppm)	Vol. Solución (mL)	Vol. Solución Madre (mL)	Vol. Agua desionizada (mL)
300	30	9	21
400	30	12	18
500	30	15	15
600	30	18	12
1000	30	30	0

Tabla B3. *Soluciones de surfactante B*

Concentración Surfactante (ppm)	Vol. Solución (mL)	Vol. Solución Madre (mL)	Vol. Agua desionizada (mL)
400	30	12	18
500	30	15	15
600	30	18	12
700	30	21	9
1000	30	30	0

Tabla B4. *Soluciones de surfactante C*

Concentración Surfactante (ppm)	Vol. Solución (mL)	Vol. Solución Madre (mL)	Vol. Agua desionizada (mL)
600	30	18	12
700	30	21	9
800	30	24	6
900	30	27	3
1000	30	30	0

Apéndice C. Resultados DOSY RMN

Surfactante A

Tabla C1. Coeficientes de difusión a diferentes concentraciones de surfactante A.

ppm	Coeficiente de difusión ($\log m^2/s$)	Coeficiente de difusión (m^2/s)
300	-8.77	1.69824E-09
400	-8.905	1.24451E-09
500	-8.934	1.16413E-09
600	-8.905	1.24451E-09
1000	-8.905	1.24451E-09

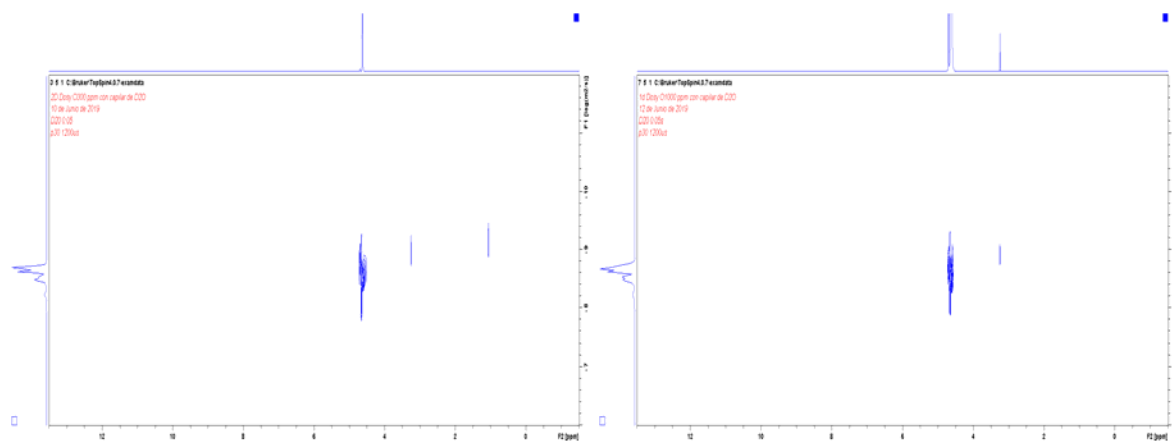


Figura C1. Espectro de DOSY RMN para el surfactante A a 300 ppm y 1000 ppm respectivamente.

Surfactante B

Tabla C2. Coeficientes de difusión a diferentes concentraciones de surfactante B.

ppm	Coeficiente de difusión ($\log m^2/s$)	Coeficiente de difusión (m^2/s)
400	-8.934	1.16413E-09
500	-8.996	1.00925E-09
600	-8.886	1.30017E-09
700	-8.896	1.27057E-09
1000	-8.943	1.14025E-09

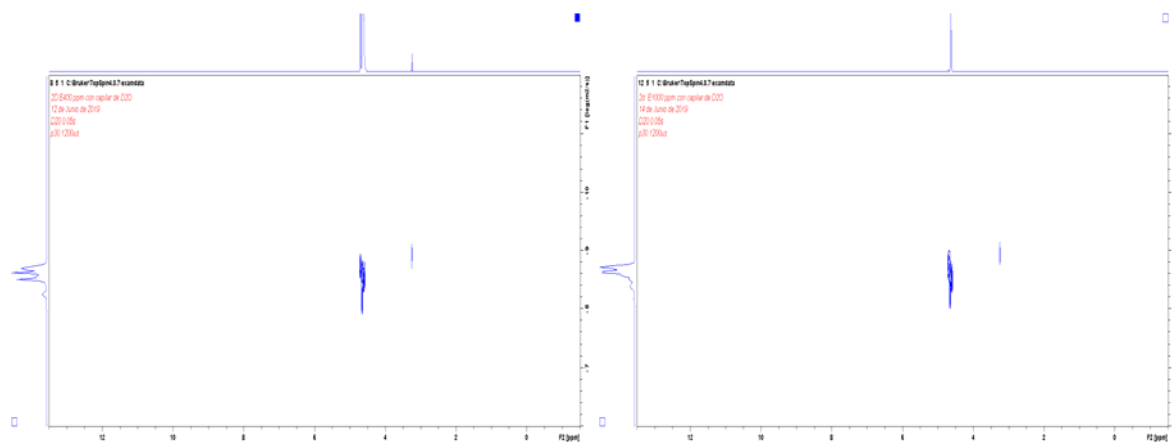


Figura C2. Espectro de DOSY RMN para el surfactante B a 400 ppm y 1000 ppm respectivamente.

Surfactante C

Tabla C3. Coeficientes de difusión a diferentes concentraciones de surfactante C.

ppm	Coeficiente de difusión ($\log m^2/s$)	Coeficiente de difusión (m^2/s)
600	-8.896	1.27057E-09
700	-8.934	1.16413E-09
800	-8.934	1.16413E-09
900	-8.905	1.24451E-09
1000	-8.896	1.27057E-09

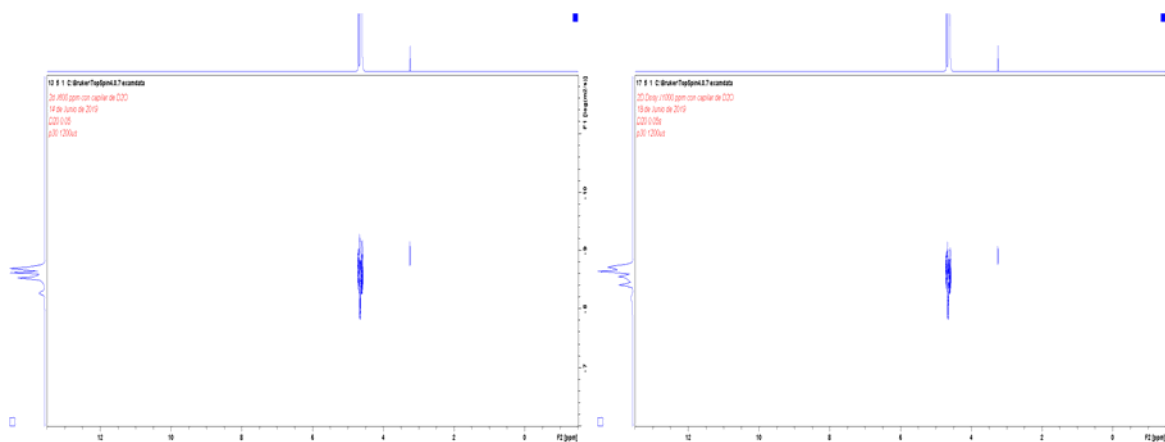


Figura C3. Espectro de DOSY RMN para el surfactante C a 600 ppm y 1000 ppm respectivamente.

En las Tablas C1, C2 y C3 se evidencia que el coeficiente de difusión no presentó cambios significativos al aumentar la concentración de surfactante de cada uno de los tensioactivos utilizados, por lo cual no fue posible determinar la concentración micelar crítica. Estos valores fueron obtenidos a partir de los espectros DOSY RMN que se muestran en las Figuras C1, C2 y C3, en donde el eje x corresponde al desplazamiento químico (ppm) y el eje y al coeficiente de difusión ($\log m^2/s$).