

Evaluación del efecto del pH en la adsorción de un surfactante aniónico
en sustratos arenosos en procesos de recobro químico

Santiago Angarita Pinilla y Valentina Hincapié Castillo

Trabajo de Grado para optar al Título de Ingeniero (a) de Petróleos

Directora

Victoria Eugenia Mousalli Díaz

Ph.D. en Ciencias Aplicadas

Codirector

Luis Miguel Salas Chia

M.Sc. Ingeniería de Hidrocarburos

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A mi abuela, por estar a mi lado hasta que la vida lo permitió.

A mis padres, por su apoyo incondicional desde que inicié este proceso de formación.

A mi familia en general, por motivarme a seguir luchando por mis objetivos

*A las personas que hicieron parte desde este proceso de formación dándome su apoyo y
compañía día a día.*

Santiago Angarita Pinilla

Dedicatoria

A Dios, por brindarme sabiduría en el camino.

A mi padre, por ser mi inspiración, sé que estarías orgulloso de mi.

A mi madre, por su incondicional apoyo.

A mi hermana, por ser mi gran ejemplo.

A mis mascotas, Odín y Apolo, que han sido mi motivación en este camino.

A mi familia, por su soporte durante mi carrera.

A mi directora Victoria, co-director Luis Miguel, profesionales GRM y docentes EIP por brindarme los medios para convertirme en lo que hoy soy como profesional para la industria.

A mis amigos de la universidad, que se convirtieron en amigos de vida.

Valentina Hincapié Castillo

Agradecimientos

A la Ph.D. Victoria Mousalli y al M.Sc. Luis Miguel Salas por su guía, apoyo incondicional y disposición en cada paso de la investigación.

Al Grupo de Investigación Recobro Mejorado (GRM) por permitirnos hacer uso de sus instalaciones para efectos académicos y por habernos direccionado en el desarrollo de nuestras capacidades como investigadores.

Adicionalmente, al Grupo de Investigación de Fenómenos Interfaciales, Reología y Simulación de Transporte (FIRST) y al Centro de investigaciones en catálisis (CICAT).

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos.....	14
1.1. Objetivo general.....	14
1.2. Objetivos específicos	14
2. Marco Teórico.....	15
2.1. Antecedentes.	15
2.2. Surfactantes.....	18
2.2.1. Clasificación de los surfactantes según su disolución en solución acuosa.	18
2.2.2. Propiedades de los surfactantes.	19
2.2.3. Propiedades del sustrato.....	33
3. Metodología	37
3.1. Sustrato.	37
3.2. Reactivos y materiales.	38
3.3. Procedimiento experimental.	38
3.3.1. Fase 1. Determinación del Potencial Z	38
3.3.2. Fase 2. Determinación Propiedades del Surfactante.....	39
3.3.2. Fase 3. Pruebas de adsorción estáticas.....	40
4. Resultados y discusión.....	42
4.1. Fase 1: Determinación del Potencial Z	42
4.2. Fase 2: Determinación Propiedades del Surfactante.....	43
4.3. Fase 3: Pruebas de adsorción estáticas.....	48

5. Conclusiones.....	51
Recomendaciones	52
Referencias Bibliográficas	53

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Datos de la literatura con respecto a la CMC</i>	45

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Representación del surfactante.</i>	18
Figura 2. <i>Representación de los tipos de surfactante.</i>	19
Figura 3. <i>Representación de la Asociación de los Surfactantes.</i>	20
Figura 4. <i>Variación de las propiedades, considerando la CMC.</i>	21
Figura 5. <i>Tensión superficial vs. Concentración del surfactante.</i>	22
Figura 6. <i>Representación de la Adsorción de los Surfactantes.</i>	23
Figura 7. <i>Representación de la Isoterma de Langmuir.</i>	25
Figura 8. <i>Representación de la Isoterma de BET.</i>	26
Figura 9. <i>Representación de la Isoterma de Freundlich.</i>	27
Figura 10. <i>Modelo de dos pasos.</i>	29
Figura 11. <i>Isoterma y modelo de adsorción propuesto.</i>	31
Figura 12. <i>Isoterma y modelo de adsorción propuesto.</i>	32
Figura 13. <i>Hemimicela.</i>	33
Figura 14. <i>Punto de carga cero.</i>	33
Figura 15. <i>Potencial Z.</i>	35
Figura 16. <i>Estructura cristalina de la Arena Sílice.</i>	37
Figura 17. <i>Flujograma Fase 1.</i>	39
Figura 18. <i>Flujograma Fase 2.</i>	40
Figura 19. <i>Flujograma Fase 3.</i>	41
Figura 20. <i>Adsorción y desorción de la prueba BET.</i>	42
Figura 21. <i>Gráfico punto isoeléctrico de la arena Ottawa.</i>	43

Figura 22. <i>Representación gráfica del DBSS.</i>	43
Figura 23. <i>Concentración micelar crítica.</i>	44
Figura 24. <i>Determinación del máximo de absorción en el rango UV-Vis.</i>	45
Figura 25. <i>Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS+NaCl 1% a pH 4.5.</i>	46
Figura 26. <i>Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS+NaCl 1% a pH 6.5.</i>	46
Figura 27. <i>Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS+NaCl 1% a pH 8.</i>	47
Figura 28. <i>Isotermas a pH 4.5, 6.5 y 8.</i>	49

Resumen

Título: Evaluación del efecto del pH en la adsorción de un surfactante aniónico en sustratos arenosos en procesos de recobro químico*

Autor: Santiago Angarita Pinilla y Valentina Hincapié Castillo**

Palabras Clave: Surfactante aniónico, sustrato arenoso, pH, adsorción, DBSS.

Descripción:

Este estudio busca mejorar la comprensión de cómo el pH afecta la adsorción de surfactantes en procesos de recobro químico, lo que puede ser valioso en la optimización de estos procesos para la industria de los hidrocarburos. Se analizó el impacto de los parámetros operacionales en la eficacia de los agentes químicos, con un enfoque en el pH del medio, que influye significativamente en la adsorción del surfactante en el sustrato. El pH del sistema condiciona la carga superficial del sustrato, lo que a su vez afecta la adsorción del surfactante, aumentándola o disminuyéndola. El estudio se realizó en una muestra de arena Ottawa y se determinó el punto de carga cero del medio poroso. También se caracterizó el surfactante aniónico Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (DBSS), incluyendo la concentración micelar crítica (CMC) y su rango UV/Vis. La presente investigación tiene como objetivo evaluar el efecto de la variación del pH en la adsorción de un surfactante aniónico en sustratos arenosos, mediante pruebas de adsorción estáticas, en procesos de recobro químico. Para llevar a cabo este estudio se establece una metodología experimental, con el propósito de identificar los mecanismos que afectan la adsorción. Como resultado, se pudo establecer que la variabilidad del pH incide en el proceso de adsorción debido a que la alteración de los distintos niveles de este ocasiona una modificación en la carga superficial del sustrato, lo que da lugar a la activación de diversos mecanismos en la solución.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Directora: Victoria Eugenia Mousalli Díaz. Ph.D. en Ciencias Aplicadas. Codirector: Luis Miguel Salas Chia. M.Sc. Ingeniería de Hidrocarburos.

Abstract

Title: Evaluation of the effect of pH on the adsorption of an anionic surfactant on sandy substrates in chemical recovery processes*

Author(s): Santiago Angarita Pinilla y Valentina Hincapié Castillo**

Key Words: Anionic surfactant, sand substrate, pH, adsorption, DBSS.

Description:

This study seeks to improve the understanding of how pH affects surfactant adsorption in chemical recovery processes, which may be valuable in the optimization of these processes for the hydrocarbon industry. The impact of operational parameters on the effectiveness of chemical agents was analyzed, with a focus on the pH of the medium, which significantly influences the adsorption of the surfactant on the substrate. The pH of the system conditions the surface charge of the substrate, which in turn affects the adsorption of the surfactant, increasing or decreasing it. The study was carried out on a sample of Ottawa sand and the zero charge point of the porous medium was determined. The anionic surfactant Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate Sodium (DBSS) was also characterized, including the critical micellar concentration (CMC) and its UV/Vis range. The present investigation aims to evaluate the effect of pH variation on the adsorption of an anionic surfactant on sandy substrates, by means of static adsorption tests, in chemical recovery processes. In order to carry out this study, an experimental methodology was established with the purpose of identifying the mechanisms that affect adsorption. As a result, it was established that pH variability affects the adsorption process because the alteration of different pH levels causes a change in the surface charge of the substrate, which leads to the activation of various mechanisms in the solution.

* 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

“Los procesos convencionales empleados en la producción de hidrocarburos dejan en el yacimiento un orden del 60-80% del crudo originalmente en sitio. Este crudo residual se encuentra atrapado en los poros de la roca del yacimiento por las fuerzas capilares” (Salager, 1991). En los últimos años de la industria petrolera colombiana, se han adelantado estudios de procesos de recobro químico los cuales han sido aplicado en nuevos pilotos de inyección. Estos procesos requieren una apropiada formulación y gestión del proyecto, teniendo en cuenta aspectos como eficiencia, propiedades del yacimiento y fluidos, así como el comportamiento reológico de la formulación que se desea inyectar.

Es en este tipo de recobro dónde se encuentran los surfactantes, los cuales son “sustancias químicas también llamados agentes tensoactivos, constituidos por una parte polar (hidrofílica) y otra apolar (lipofílica)” (Zamora, 2018). Diferentes tipos de agentes químicos existen en la actualidad, y es necesario conocer el objetivo de aplicación a la hora de usarlos, para así lograr seleccionar el tipo de tensoactivo indicado, conforme sus propiedades químicas. Con base en esta información, al utilizar surfactantes en procesos de inyección de químicos en recobro mejorado se debe tener en cuenta las condiciones y sus posibles variaciones en parámetros tales como pH, temperatura y salinidad del yacimiento, que pueden afectar el éxito de estos proyectos.

Los surfactantes actúan de diversas maneras en la producción de hidrocarburos al lograr reducir la tensión interfacial entre el crudo y el agua, permitiendo una mejor eficiencia de barrido, solubilizando crudo, formando emulsiones de crudo en agua; y cambiando la mojabilidad del yacimiento (Salager, 2005). De igual manera, es necesario considerar las características del medio poroso, principalmente la carga superficial del mismo, debido a que los surfactantes presentan una carga asociada dependiendo su composición. Esta carga del sustrato puede verse alterada en

función del pH, es por ello que al determinar el potencial Z del sustrato, se puede conocer el punto en el cual se tiene la carga cero. Esta información permite conocer las condiciones en las cuales se espera que exista una disminución en la adsorción del tensoactivo por el mecanismo de intercambio iónico. En ese orden de ideas, el presente trabajo planteó una investigación para conocer a través de pruebas de adsorción estática la influencia del pH en procesos de recobro por métodos químicos en sustratos arenosos, haciendo uso del surfactante aniónico Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (DBSS).

En los próximos capítulos se ahondará en los principios relacionados al recobro químico a nivel de los surfactantes que conllevarán a una serie de pruebas experimentales que permitirán respaldar el objetivo de este proyecto de investigación.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la variación del pH en la adsorción de un surfactante aniónico en sustratos arenosos, mediante pruebas de adsorción estáticas, en procesos de recobro químico.

1.2. Objetivos específicos

- Determinar el potencial Z del medio poroso a través de pruebas de laboratorios para la definición del punto de carga cero.
- Caracterizar las propiedades del surfactante aniónico (Dodecil benceno sulfonato de sodio) a través de pruebas de laboratorio, para la obtención de la concentración micelar crítica, absorptividad molar y rango UV-Vis.
- Evaluar el comportamiento de adsorción de las muestras de arena con variación del pH de la solución de surfactante, a través de pruebas de adsorción estáticas título.

2. Marco Teórico

2.1. Antecedentes.

Mousalli V. (2021), analizó la adsorción de un surfactante aniónico en dos sustratos de diferentes formaciones con variaciones en la salinidad, mediante pruebas de adsorción estáticas, las cuales evalúa mediante el modelo de las cuatro regiones, describiendo cada uno de los mecanismos de adsorción presentes y como esta se ve afectada por la variación de la salinidad.

Liu, Z., Hedayati, P., Sudhölter, E., Haaring, R., Shaik, A. y Kumar, N. (2020), investigaron el comportamiento del tensioactivo aniónico alcohol alcoxisulfato (AAS) en sílice utilizando microbalanza de cristal de cuarzo con monitoreo de disipación (QCM-D).

A partir del QCM-D encontraron que, con el aumento de la concentración de AAS, hubo un mayor cambio en la frecuencia, indicando mayor adsorción. La cantidad de AAS adsorbida llegó a la saturación alrededor del 0,05 % en peso, mucho mayor que la Concentración Micelar Crítica (CMC) de 0,005 % en peso. Esto sugiere una alta afinidad de los monómeros de AAS por la adsorción en la superficie.

Luego, evaluaron la adsorción de AAS a una concentración fija de 0,15 % peso en sílice en diferentes niveles de pH (9,5, 8, 7, 6, 10 y 11), en presencia de CaCl_2 . Observaron que, a pH más bajo, la adsorción disminuyó debido a una menor densidad de carga negativa en la sílice. A pH 10, observaron una adsorción ligeramente mayor que a pH 9,5, pero un aumento adicional al pH 11 no tuvo un efecto significativo.

Zhou, X., Liang, J., Andersen, C., Cai, J. y Lin Y. (2018), examinaron el potencial del uso de nanopartículas de complejos polielectrolíticos (PEC) para mejorar la adsorción de tensioactivos aniónicos en una superficie cargada negativamente de granos de arena de cuarzo. A partir de las pruebas de adsorción estática demostraron que el nivel de adsorción del surfactante

de sulfato aniónico en granos de arena de cuarzo tratados con PEC fue significativamente mayor que el de los granos de arena desnudos sin tratar (adsorción insignificante).

Por otro lado, estas pruebas junto a el monitoreo de adsorción en tiempo real del QCM-D confirma que una capa catiónica de PEC formada en la superficie de cuarzo cargada negativamente puede mejorar la adsorción de tensioactivos aniónicos en granos de arena de cuarzo.

Budhathoki, M., Ram, S., Shiau, B. y Harwell, J. (2016), evidenciaron que la adsorción de surfactante en la arenisca Berea es casi 5 veces mayor que la de la arena Ottawa en la salmuera del yacimiento (pH = 6,4). Este comportamiento se atribuye a los contenidos composicionales de dos arenas diferentes, por un lado, la arenisca Berea, que contiene aproximadamente un 4% de alúmina, mostró una mayor adsorción de surfactante debido a la atracción electrostática que impulsa la adsorción de surfactante en la superficie de alúmina de carga positiva.

Soto O. (2015). Estudió la adsorción de sulfonatos de alquilbenceno sobre sustratos de yacimientos de la formación Misoa y Mirador usando como herramienta las isothermas de adsorción, siendo su comportamiento descrito por el modelo de dos pasos y el modelo de las cuatro regiones, donde compara la adsorción de los diferentes surfactantes en los sustratos de las dos formaciones evaluadas.

Duan, M., Wang, H., Fang, S. y Liang, Y. (2014), evaluaron el proceso de adsorción del dodecil sulfato de sodio (SDS) en una capa hidrofóbica (capa C18) mediante interferometría de polarización dual (DPI). Evidenciaron que, con el aumento de la concentración, las moléculas se agregan para formar hemimicelas, siendo su concentración crítica de hemimicelas (HMC) de 1 mM. Adicionalmente, la adsorción de SDS en la superficie de C18 obedeció a un proceso de dos pasos.

La investigación mostró que, en solución diluida, las moléculas se adsorben en la superficie como capa isotrópica, mientras que, en mayor concentración, las moléculas se agregan a partir de hemimicelas, lo que induce la anisotropía.

Sayago M. y Cooz M. (2013), los autores analizaron una muestra de la formación capacho, a la cual le hacen su respectiva caracterización, y analizan su comportamiento a un pH neutro y un pH básico. Hicieron uso de un surfactante aniónico comercial (DBSS), el cual analizaron mediante pruebas de tensión superficial y midieron el valor máximo de absorbancia en el rango UV-Vis. Observaron que la adsorción es mayor en sustratos arcillosos y que el pH afecta la adsorción, concluyendo que para el pH básico hay una mayor adsorción debido a que este pH es más propenso a la formación de monocapas.

Lobo A. y Rivero M. (2013), las autoras realizaron una investigación experimental analizando el comportamiento de la adsorción de un surfactante aniónico en dos tipos de sustratos (arena y arcilla), a los cuales le realizan una caracterización física para determinar sus propiedades, una vez realizaron dichas pruebas, concluyeron que en los sustratos arcillosos se da una mayor adsorción.

La Cruz S. y Cabrera J. (2013), estudiaron la adsorción de un surfactante aniónico en una muestra de arena, para lo cual realizaron la caracterización física del surfactante aniónico, el máximo de absorbancia en el rango UV-Vis y evaluaron la adsorción mediante pruebas de adsorción estáticas, explicando su comportamiento.

2.2. Surfactantes.

El surfactante es una sustancia química, también llamado agente tensoactivo, el cual está constituido por una parte polar (hidrofílica) y otra apolar (lipofílica) como se puede ver en la Figura 1. Estas cuentan con una actividad interfacial que hace que se adsorba a una interfase líquido-líquido o superficie líquido-sólido, disminuyendo así, la tensión superficial.

Figura 1. Representación del surfactante.



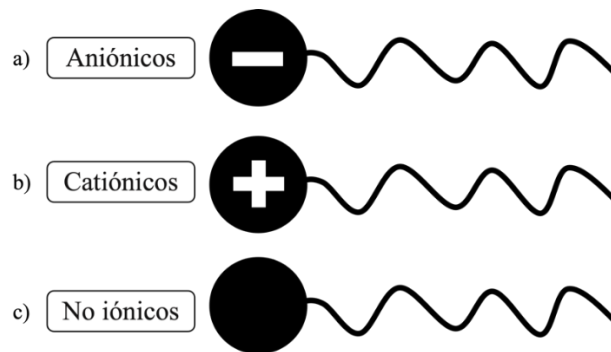
2.2.1. Clasificación de los surfactantes según su disolución en solución acuosa.

2.2.1.1. Surfactantes aniónicos. Son agentes químicos que presentan un fenómeno espontáneo impulsado por la reducción de energía libre al ubicarse sobre la interfase, satisfaciendo parcial o totalmente. Estos compuestos en solución acuosa se disocian generalmente en un metal alcalino o un amonio cuaternario. Existen diferentes tipos de surfactantes como los detergentes, jabones, sales de ácido carboxílico y espumantes como el lauril éster sulfato, entre otros. Su representación se ilustra en la Figura 2 a.

2.2.1.2. Surfactantes catiónicos. Este tipo de surfactantes son tensoactivos caracterizados con cargas eléctricas positivas en su parte hidrófila. No son usados en formulaciones con surfactantes aniónicos debido a que no son compatibles, debido a la formación de compuestos insolubles. Este tipo de surfactantes son de menor interés que los tensoactivos aniónicos y no-iónicos, sin embargo, su importancia se encuentra en su eficiencia bactericida, germicida, alguicida, entre otros. Su representación se ilustra en la Figura 2 b.

2.2.1.3. Surfactantes no iónicos. Este grupo de tensioactivos sin ionizarse, logran solubilizarse por un efecto combinado de cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) así como el enlace tipo éter o grupos hidroxilos en su molécula. Estos surfactantes suelen ser estables en la mayoría de los productos químicos en concentraciones habituales de empleo. Tienen la capacidad de no ionizarse en agua por lo cual no forman sales con iones metálicos, siendo efectivo tanto en aguas con alta y con baja cantidad de minerales disueltos. Adicionalmente, son compatibles con los demás tipos de surfactantes y pueden integrarse en formulaciones completas. Su representación se ilustra en la Figura 2 c.

Figura 2. Representación de los tipos de surfactante.



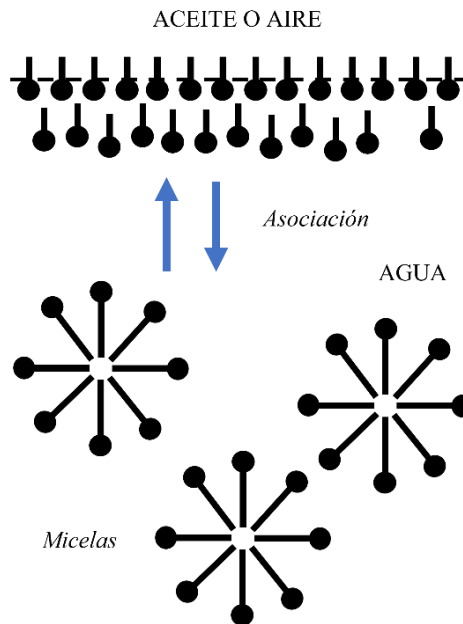
2.2.2. Propiedades de los surfactantes.

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales derivadas de su estructura, por un lado, la capacidad de adsorberse en las interfases y, por otro lado, su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas llamadas micelas.

2.2.2.1. Asociación. Esta propiedad se caracteriza por la capacidad del surfactante de asociarse para formar polímeros de agregación. A medida que la cantidad de surfactante en la fase acuosa aumenta, se alcanza una saturación en el área interfacial de manera rápida, lo que como

resultado provoca un aumento en el número de moléculas disueltas. La asociación de manera general está descrita en la Figura 3.

Figura 3. Representación de la Asociación de los Surfactantes.



Nota. Modificado de *Estudios con películas de quitosano y ácidos carboxílicos obtenidos de fuentes naturales*, por Rondón y Lárez, 2013.

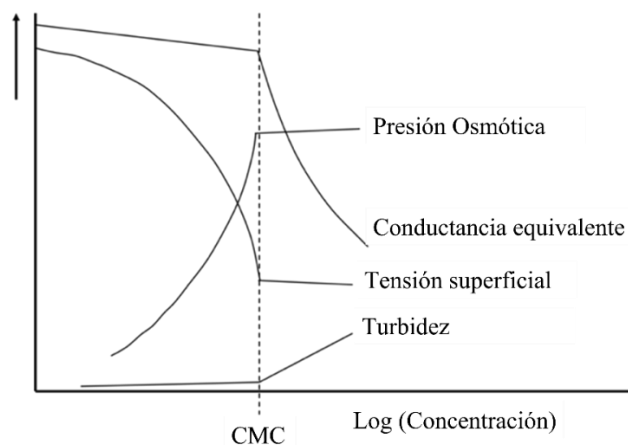
McIntire (1990) afirma que “Una micela es un conglomerado dinámico de moléculas de surfactante, en el cual éste alcanza una posición que satisface su doble afinidad”. Las micelas suelen formarse en el momento en que la concentración del surfactante, en solución, supera la CMC. Cuando la cantidad de surfactante en la solución es sustancialmente alta, alcanzando un porcentaje en peso significativamente superior a la CMC por varios miles de veces, las micelas tienen la capacidad de experimentar distorsiones en su estructura, lo que puede dar lugar a la formación de geles, cristales líquidos y microemulsiones (Salager; 1993).

La concentración micelar crítica es el punto en el cual las fuerzas que promueven la formación de micelas (conocido como efecto hidrófobo) prevalecen sobre las fuerzas que se

oponen a ella (conocido como la repulsión entre las partes polares). La CMC representa una propiedad distintiva intrínseca en la naturaleza de un surfactante específico. En términos experimentales, esta puede ser identificada mediante la observación de cambios en las propiedades fisicoquímicas de la solución a medida que se incrementa la concentración del surfactante. Esto se debe a que las propiedades de la solución experimentan una transición abrupta o drástica una vez que se alcanza la CMC (Tadros; 2005 y A. Domínguez et al; 1997), como se puede observar en la variación de la respuesta en la medición de las propiedades de la Figura 4.

Rosen (2004) menciona que “para determinar el valor de la concentración micelar crítica se puede usar cualquiera de esas propiedades, sin embargo, las más comúnmente usadas son la conductividad eléctrica, tensión superficial y los índices de refracción”.

Figura 4. Variación de las propiedades, considerando la CMC.

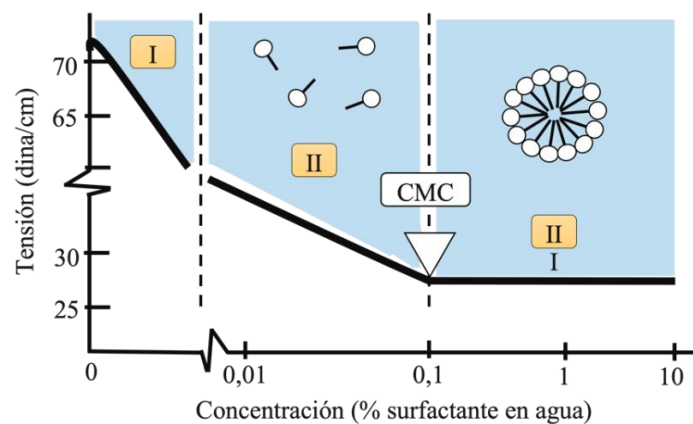


Nota. Modificado de Las micelas en química analítica. *Aplicaciones en la espectroscopía de absorción atómica*, por Rita Ávila et al., 2003.

Por otro lado, la CMC no es en realidad un valor exacto sino un rango de concentración que corresponde a la transición entre las zonas II y III de la Figura 5. Dicho rango puede ser relativamente amplio en el caso en que el surfactante sea una mezcla de especies químicas

notablemente diferentes entre sí. La CMC puede detectarse con la ayuda de diversos métodos en los que se destaca por mayor empleabilidad, la variación de la tensión superficial (para todo tipo de surfactantes) y la conductividad electrolítica de las soluciones (para surfactantes iónicos). Adicionalmente, la variación del coeficiente osmótico es otro método, el cual es afín con el descenso crioscópico del punto de congelación.

Figura 5. Tensión superficial vs. Concentración del surfactante.



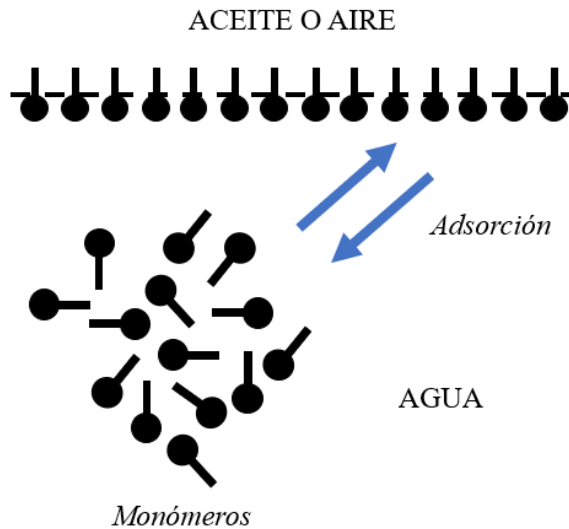
Nota. Modificado de *Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos*, por Jean Salager, 2002.

2.2.2.2. Adsorción. La adsorción es un fenómeno en el cual uno o más componentes se acumulan sobre una superficie. El adsorbato es la sustancia que se adsorbe y el material sobre el cual sucede esto es el adsorbente. La representación de esta propiedad se puede ver reflejada en la Figura 6.

Algunas particularidades de esta propiedad es que al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida. Adicionalmente, es un proceso generalmente rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero desciende cuando aumenta la cantidad adsorbida. Por otro lado, dado que los procesos de

adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida, aunque la velocidad de adsorción es mayor (Levine, 2005).

Figura 6. Representación de la Adsorción de los Surfactantes.



Nota. Modificado de *Estudios con películas de quitosano y ácidos carboxílicos obtenidos de fuentes naturales*, por Rondón y Lárez, 2013.

La isoterma de adsorción, refiere a la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración de la disolución en equilibrio en el momento en el cual la temperatura se encuentra constante. McQuarrie et al. (1997) presenta que las isotermas más conocidas por sus alcances son la isoterma de Langmuir, la isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la isoterma de Freundlich.

Isoterma de Langmuir. En 1916 Langmuir logra desarrollar un modelo en el cual trata de predecir el grado de adsorción de un gas sobre una superficie en función de la presión del fluido.

En este modelo asume las siguientes suposiciones:

1. El adsorbato forma una capa mono molecular sobre la superficie.
2. Todos los sitios de la superficie son equivalentes.
3. No hay interacción entre las partículas adsorbidas.

4. Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

Se puede representar el proceso de adsorción por medio de una ecuación química. Si el adsorbato es un gas podemos escribir el equilibrio:



Donde A es el adsorbato gaseoso, S es un sitio desocupado sobre la superficie, AS representa una molécula de A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie.

La constante de equilibrio de adsorción puede expresarse como:

$$K = P \frac{X_{as}}{X_{sp}} \quad (2)$$

Donde X_{as} es la fracción molar de sitios ocupados en la superficie, X_{sp} es la fracción molar de sitios libres en la superficie, P es la presión del gas.

Es más común usar θ por X_{as} , entonces $X_{sp} = (1-\theta)$, y la ecuación puede reescribirse:

$$\frac{q}{1 - q} = KP \quad (3)$$

Esta ecuación representa la isoterma de Langmuir. En donde al despejar a θ se obtendría:

$$\frac{KP}{1 + KP} = q \quad (4)$$

Cómo q no tiene unidades (es una cantidad relativa), K debe tener unidades de P^{-1} .

La Isoterma de Langmuir es representado de manera general en la Figura 7 y al analizar cómo se comporta en función de la presión y el valor de la constante K, se tendría que:

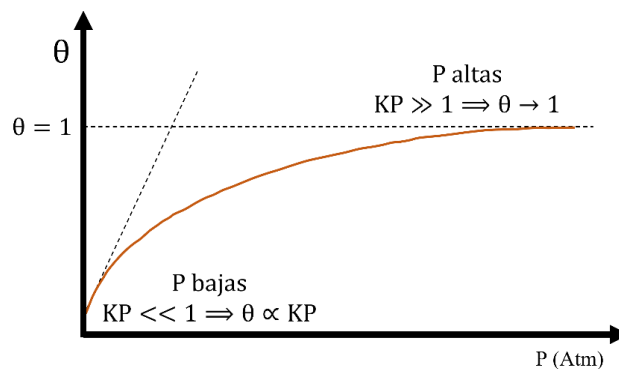
Analizar θ en función de P:

- P bajas, $KP \ll 1 \Rightarrow \theta \approx KP$. Es decir, θ aumenta en forma lineal con la presión
- P altas, $KP \gg 1 \Rightarrow \theta \approx 1$. Es decir, habría cobertura total del sólido, por lo que la curva se haría asintótica.

Analizar θ en función de K: Esta constante K es una unidad de la afinidad del adsorbato por la superficie. Por lo que cuando mayor sea la constante, mayor será la afinidad. Es decir:

- K aumenta \Rightarrow la adsorción está favorecida a una misma P, θ será mayor.

Figura 7. Representación de la Isoterma de Langmuir.



Nota. Modificado de *Adsorción*, por Quici y Crespi, 2019. Universidad Tecnológica Nacional de Buenos Aires.

Isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este modelo supone que sobre la primera capa adsorbida se pueden adsorber otras moléculas de gas formando complejas multimoléculas o multicapa, presentando dos casos:

1. La primera capa se adsorbe por quimisorción y las demás por fisisorción.
2. Todas las capas son adsorbidas físicamente.

El método de BET es representado de manera general en la Figura 8. Este se aplica a la adsorción de capas múltiples y puede resumir su desarrollo de la siguiente forma:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)p}{c v_m p_o} \quad (5)$$

Donde p_o es la presión de vapor o de saturación, c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido. Sin embargo, la ecuación se puede reordenar considerando que:

$$I = \frac{1}{v_m c} = 0 \quad (6)$$

$$s = c - \frac{1}{v_m c} \quad (7)$$

Con base en esto y resolviendo la ecuación para el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene:

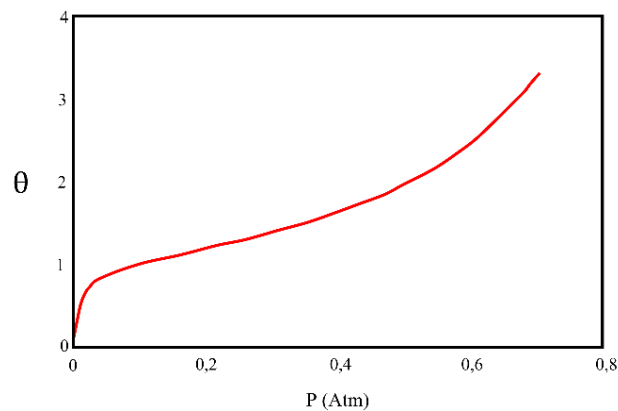
$$v_m = \frac{1}{1 + s} \quad (8)$$

El volumen v_m de gas adsorbido puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el área absoluta es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta área por molécula es a , el área de superficie total está dada por la relación:

$$S_g = \frac{v_m N_o}{V} a \quad (9)$$

Donde N_o es el número de Avogadro, V es el volumen por mol de gas a las condiciones de v_m . Puesto que v_m se registra a temperaturas y presión ambiente, $V = 22400 \text{ cm}^3 / \text{mol g}$.

Figura 8. Representación de la Isoterma de BET.



Nota. Modificado de *Adsorción*, por Quici y Crespi, 2019. Universidad tecnológica nacional de Buenos Aires.

Isoterma de Freundlich: Reconoce la factibilidad de que las moléculas adsorbidas en diferentes agentes interactúen entre sí, y esta fue una de las ecuaciones iniciales propuestas para establecer una conexión entre la cantidad de sustancia adsorbida y la concentración del material en la solución. Esta isoterma se rige según la siguiente ecuación:

$$\theta = KP^{1/n} \quad (10)$$

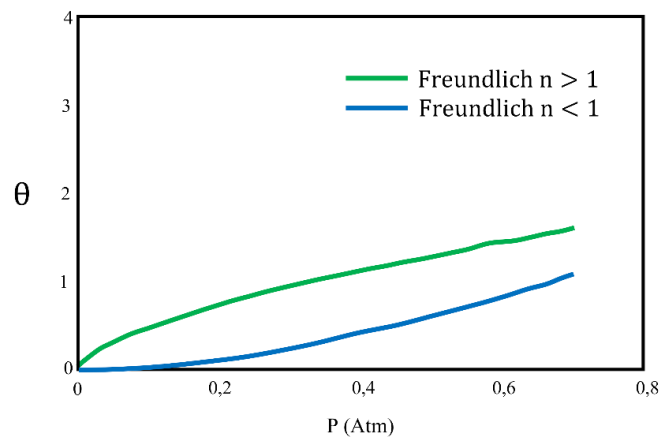
Donde K es la constante de adsorción. Su unidad es $\frac{1}{n}$ debido a que θ es adimensional, n es un parámetro que indica la afinidad del adsorbato por la superficie. Por lo que mayor n indicaría mayor afinidad.

En su forma linealizada la Isoterma de Freundlich estaría descrita por:

$$\ln\theta = \ln K + \frac{1}{n}P \quad (11)$$

Esta Isoterma es representada de manera general en la Figura 9.

Figura 9. Representación de la Isoterma de Freundlich.



Nota. Modificado de *Adsorción*, por Quici y Crespi, 2019. Universidad tecnológica nacional de Buenos Aires.

Donde sí $n > 1$ representa una isoterma de tipo I y sí $n < 1$ expresa una isoterma de tipo III. Cabe mencionar que el modelo de Freundlich funciona mejor que la Isoterma de Langmuir en el

rango medio de presiones; sin embargo, falla a altas presiones y bajas temperaturas debido a que la isoterma no considera un valor límite de para el volumen de gas adsorbido.

Por otro lado, existen varios tipos de mecanismos susceptibles de producir la adsorción de un surfactante a partir de una solución en una interfase sólido-líquido o líquido-líquido, García O. (2015) menciona:

Intercambio iónico: consiste en el reemplazo de iones adsorbidos en el sustrato por otros iones. Es el caso, por ejemplo, de la adsorción de amonios cuaternarios en sustitución de iones hidrógeno en el proceso de protección contra la corrosión.

Puente de hidrógeno: es el proceso de enlace polar entre el hidrógeno de una molécula y un átomo cargado negativamente (O, S) en la superficie, o viceversa. Enlaces de hidrógeno entre especies surfactantes y la superficie mineral han sido propuestas para un número de sistemas, particularmente aquellos que contienen grupos hidróxilos, fenólicos, carboxílicos y aminas.

Emparejamiento iónico: Es la adsorción de iones (surfactantes) en sitios cargados no ocupados, un ejemplo es la adsorción de surfactantes catiónicos o anfóteros sobre sitios cargados negativamente.

Adsorción por fuerzas de London - Van der Waals: estas fuerzas son producidas entre sustratos y moléculas no polares, y son las fuerzas de cohesión de los líquidos orgánicos, a menudo llamadas fuerzas de dispersión, porque la frecuencia de oscilación de los electrones, que es la responsable de estas fuerzas; está ligada al índice de refracción del medio.

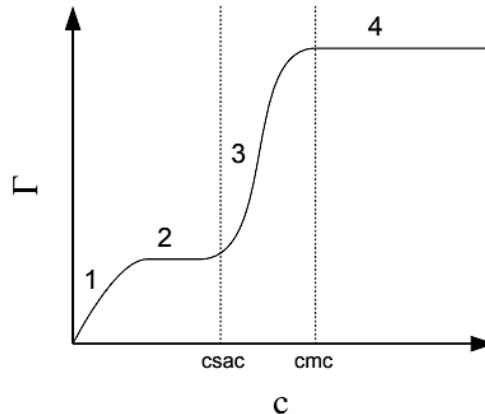
Adsorción por rechazo hidrofóbico: es cuando el empacamiento de las moléculas de surfactante a la interfase asegura un enlace lateral entre la cola lipofílica de una molécula y las moléculas vecinas, permitiendo a las moléculas escapar al ambiente acuoso.

Adsorción por polarización de electrones II: ocurre cuando se produce una atracción entre un núcleo aromático y sitio positivo en la superficie del sustrato.

Con respecto a los modelos de adsorción de surfactantes sobre superficies sólidas, se han propuesto dos modelos para explicar la adsorción de tensioactivos iónicos en sílice y otras superficies hidrofílicas: el modelo de dos pasos y el modelo de cuatro regiones. Estos modelos que fueron propuestos para superficies de sílice, han sido reproducidos sobre otras superficies como óxidos de metales obteniendo comportamientos similares (Woods, 2011).

Modelo de dos pasos: Doan T. et al (2021) mencionan que, en el modelo de dos pasos, el primer paso da como resultado agregados libres a una baja concentración de surfactante, mientras que el segundo paso produce agregados en forma de hemimicelas. En este se realiza una gráfica del exceso superficial vs. concentración en el líquido sobrenadante, observando comúnmente dos zonas de aumento notable del exceso superficial (uno de estos cerca de la CMC) y dos zonas de meseta como se observa en la Figura 10. En este tipo de isoterma se pueden resaltar dos puntos importantes como son la CMC y la CSAC (Concentración Crítica de Agregación en la Superficie), en la cual las moléculas de surfactante interactúan entre ellas formando agregados. En el modelo de dos pasos se le llama a este punto HMC (Concentración Hemimicelar Crítica), debido a que este modelo describe los agregados formados a partir de esta concentración como hemimicelas.

Figura 10. *Modelo de dos pasos.*



Nota. Tomado de *Dynamics of Surfactant Adsorption at Solid Liquid Interfaces*, por David Woods, 2011. Universidad de Durham.

La isoterma se describe entonces de la siguiente manera:

En la zona I el surfactante es adsorbido debido a interacciones electrostáticas con la superficie, las cuales son bajas y por lo tanto se obtiene una baja adsorción y el surfactante se encuentra adsorbido en forma discreta, no habiendo así interacciones laterales.

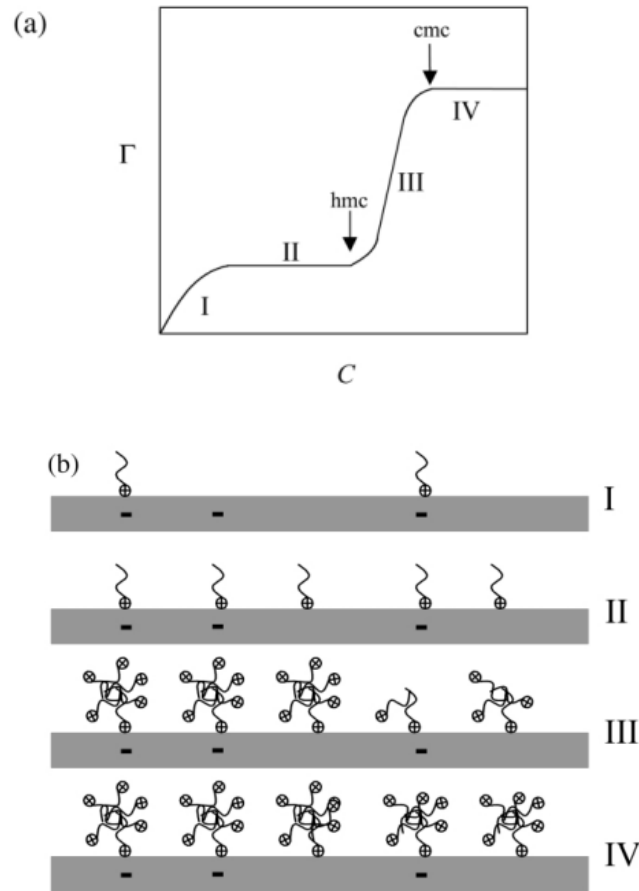
En la zona II, la carga en la superficie ha sido neutralizada por el surfactante, por lo tanto, se limitan las interacciones electrostáticas surfactante-superficie disminuyendo la adsorción observando así una región de meseta, es importante mencionar que a medida que se adsorben las moléculas en esta zona se van formando sitios hidrófobos sobre la superficie que luego servirán como sitios de nucleación para la formación de hemimicelas.

La zona III inicia con un aumento abrupto de la adsorción debido a que la concentración de surfactante en solución es suficiente para conducir a interacciones hidrófobas entre las moléculas de surfactante generándose las hemimicelas.

En la zona IV ocurre por encima de la CMC, aquí se terminan de formar las hemimicelas en toda la superficie saturándola, lo cual provoca que la superficie se torne nuevamente hidrofílica.

En la Figura 11 se describe gráficamente este modelo (Atkin et al., 2003).

Figura 11. *Isoterma y modelo de adsorción propuesto.*

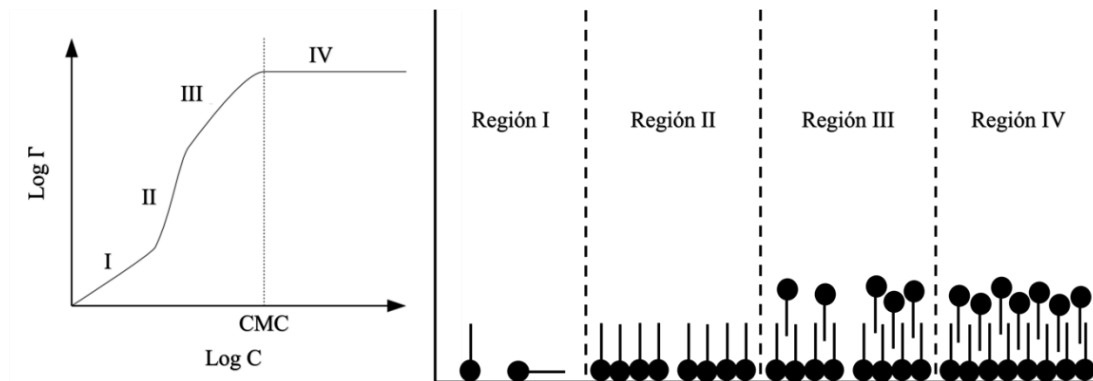


Nota. Representación de a) Isoterma usada para describir el modelo de dos pasos. b) Modelo de adsorción propuesto. Tomado de *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface*, por Atkin et al., 2003.

Modelo de cuatro regiones: En este se realiza una gráfica del logaritmo del exceso superficial vs el logaritmo de la concentración del líquido, esto tiene como ventaja un mejor enfoque en las zonas de baja concentración y bajo exceso superficial, típicamente se obtienen tres

zonas con aumentos pronunciados a distintas pendientes y una zona de meseta por encima de la CMC (Atkin et al., 2003). En la Figura 12 se muestra un esquema de este modelo.

Figura 12. *Isoterma y modelo de adsorción propuesto.*



Nota. Modificado de *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface*, por Atkin et al., 2003.

Se propone de manera similar al anterior modelo, una adsorción por interacciones electroestáticas en la Región I con la disposición de las moléculas de surfactantes con la cabeza polar hacia la superficie del sustrato y la cola hacia el líquido, además se toma en cuenta las posibles interacciones de la cola con los sitios hidrófobos de la superficie.

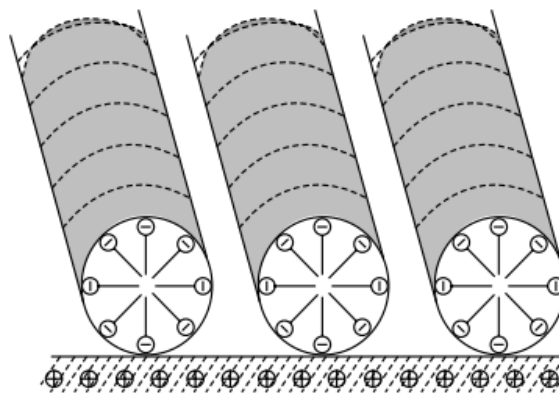
En la Región II se presentan interacciones laterales entre las moléculas generando conjuntos primarios de los surfactantes los cuales crean sitios hidrófobos, en estas dos primeras regiones se neutraliza la carga superficial del sustrato debido a la compensación con la carga opuesta del surfactante.

En la Región III las moléculas se adsorben sobre los conjuntos de surfactantes haciendo que estos crezcan e induciendo así la formación de hemimicelas sobre la superficie las cuales por disponer moléculas de surfactante con la cabeza polar hacia el líquido producen una hidrofiliación nuevamente de la superficie.

En la Región IV las hemimicelas han crecido tanto que las moléculas se disponen sobre la superficie formando una bicapa lo cual hace que la superficie sea totalmente hidrofílica, en esta región la superficie está totalmente saturada por lo que el exceso superficial se mantiene constante a mayores concentraciones.

Las hemimicelas por su parte, son esferas con grupos iónicos del surfactante que se orientan hacia el sustrato y la solución debido a la elevada carga superficial (Cases et al; 2003), cómo se ilustra en la Figura 13.

Figura 13. Hemimicela.

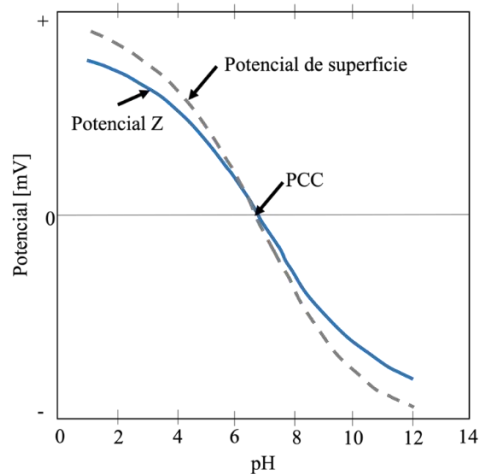


Nota. Hemimicela formada sobre superficie sólida. Tomado de *Surfactants and Interfacial Phenomena*, por Milton Rosen, 2004.

2.2.3. Propiedades del sustrato.

2.2.3.1. Punto de carga cero: El punto de carga cero se refiere al pH en el cual la carga neta de una superficie es cero, es decir, cuando la superficie tiene una carga eléctrica igual a cero. En otras palabras, es el punto en el que la superficie tiene una carga neta neutra, ni positiva ni negativa (Franks y Meagher, 2003), cómo se ve en Figura 14.

Figura 14. Punto de carga cero.



Nota. Modificado de *Principios de la flotación de minerales*, por Nathalia Linares, 2010.

2.2.3.2. Potencial Z: Esta propiedad es un indicador significativo de la estabilidad de un sistema coloidal. Cuando todas las partículas presentes en la suspensión poseen un alto potencial zeta, ya sea positivo o negativo, tienden a experimentar fuerzas de repulsión mutua, lo que evita que se agrupen o floculen. No obstante, si las partículas exhiben un potencial zeta bajo, no existe una fuerza significativa que impida su tendencia a floccular, lo que puede llevar a la aglomeración de las partículas. En resumen, el potencial zeta es un factor crítico que influye en la estabilidad de los sistemas coloidales.

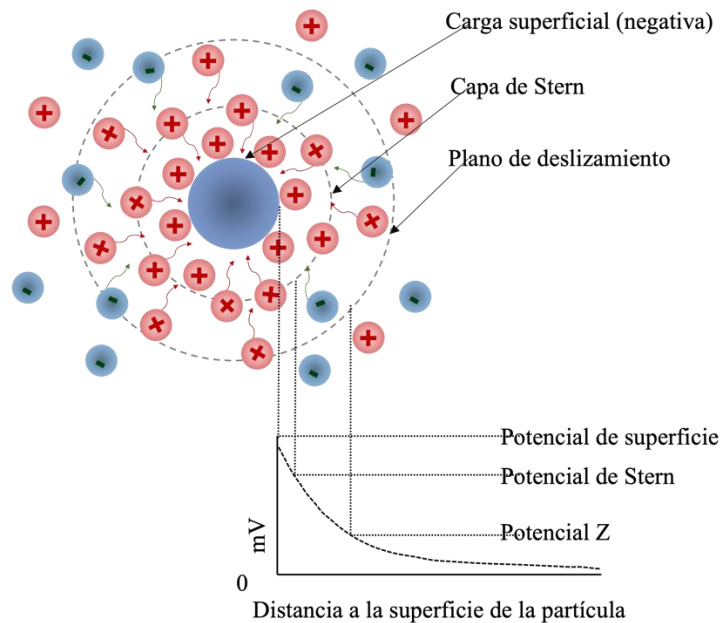
Este potencial eléctrico es medido en el plano de cizallamiento, es decir, en la interfaz entre el disolvente que permanece en la superficie y el disolvente que fluye más allá de la superficie en un campo de flujo.

El factor más importante que afecta el potencial zeta es el pH. Avedaño (2008) menciona que: “Un valor de potencial zeta sin un pH citado es un número prácticamente sin significado” (p. 27). Cuando una partícula en suspensión posee un potencial zeta negativo y se le añade álcali a la suspensión, las partículas tienden a adquirir una carga aún más negativa. A medida que el potencial zeta disminuye y finalmente alcanza un valor de cero, se llega al punto isoeléctrico. Este

punto es de gran relevancia práctica, ya que generalmente corresponde al momento en el que el sistema coloidal es menos estable. En el punto isoelectrico, las fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas se minimizan, lo que puede llevar a una mayor tendencia a la agregación o floculación de las partículas en la suspensión.

Dentro del contexto de las nanoburbujas, se identifican dos zonas distintas: una región interna próxima conocida como la "capa de Stern," en la cual los iones se encuentran fuertemente adheridos, y una región externa difusa en la que los iones están menos fuertemente unidos. Esta región exterior se asemeja a una nube que se mantiene cohesionada gracias a las fuerzas electrostáticas, y consta de varios iones con polaridades opuestas. En conjunto, este sistema da origen a una estructura de doble capa eléctrica, como se muestra en la Figura 15.

Figura 15. *Potencial Z.*



Nota. Modificado de *El potencial zeta cosas importantes para las nanoburbujas*, por Acniti, (s.f.).

2.2.3.3. Punto Isoeléctrico: El punto isoelectrico de un material en particular puede verse afectado por su origen, el método de preparación o la presencia de impurezas. No obstante, varios

factores pueden influir en la adsorción de surfactantes y en su reversibilidad, estos factores son la carga superficial o la polaridad (momento dipolar), la naturaleza de los iones los cuales determinan la carga, el pH de la solución y la fuerza iónica que también influye la ionización de los tensoactivos iónicos, el grado de hidratación superficial, presencia de iones específicos como lo es el Ca^{2+} , que puede formar compuestos superficiales no solubles. Estos factores pueden ser determinantes en cómo los surfactantes interactúan con un material en particular y en su capacidad de adsorción, lo que puede variar significativamente según las condiciones y las propiedades del material.

Cuando los iones del surfactante y la superficie sólida tienen la misma carga, se producirán ciertos efectos en el proceso de adsorción, los surfactantes iónicos se adherirán a ubicaciones en la superficie sólida que tengan una carga opuesta, posicionando su parte hidrófila, que es iónica y se atrae hacia el agua, hacia el sólido, mientras que su parte hidrófoba, que rechaza el agua, se dirigirá hacia la fase acuosa.

Cuando se trata de superficies de óxido que contienen grupos hidroxilo y están por encima del punto isoelectrico del óxido, la adsorción de surfactantes catiónicos se lleva a cabo a través de los grupos superficiales MO^- , que son iones metálicos de carga negativa. En contraste, por debajo del punto isoelectrico de un surfactante aniónico se realiza mediante los grupos MOH^{2+} que son iones metálicos de carga positiva (Dekker, 1999).

3. Metodología

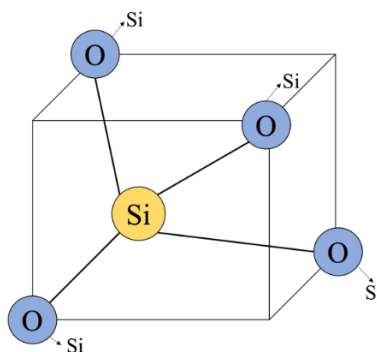
A continuación, se presenta la metodología experimental desarrollada para la medición de las isothermas de adsorción estática del surfactante DBSS (Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio), en muestras de arena Ottawa, con variación de pH.

3.1. Sustrato.

Arena Ottawa. US Silica (2016), lo describe cómo un mineral monocristalino de cuarzo alfa de grano entero que procede principalmente de las formaciones Oil Creek, Orisanky, Queen City, St. Peter, Sylvania y Wonewoc. Es extremadamente duradero por su resistencia, integridad y pureza excepcionales, y no se degrada con las operaciones normales de fracturación.

Las arenas de sílice y cuarzo que contienen un porcentaje mayor al 98% de bióxido de silicio, son las que mayor uso comercial se les da por su abundancia. Cabe resaltar que la arena de sílice, es fuerte, dura, baja conductora de electricidad y químicamente inerte. Las fases cristalinas predominantes del SiO_2 : cuarzo, tridimita y cristobalita, es decir, un átomo de silicio rodeado siempre por cuatro átomos de oxígeno cómo se puede ver en la Figura 16.

Figura 16. Estructura cristalina de la Arena Sílice.



Nota. Modificado de *caracterización composicional de sílice de Ramiriquí Boyacá*, por Hugo Mendoza et al. (2007).

3.2. Reactivos y materiales.

Los reactivos empleados fueron: Surfactante Dodecil Benceno Sulfonato de Sodio (DBSS) 99.9% de pureza fabricado por ALDRICH (PM=348.48 g/mol), solución de HCl al 5%, 0.5% y solución de NaOH al 5%, 0.5%. NaCl 99% de pureza fabricado por Merck (PM = 58,44 g/mol), Arena Ottawa y agua destilada.

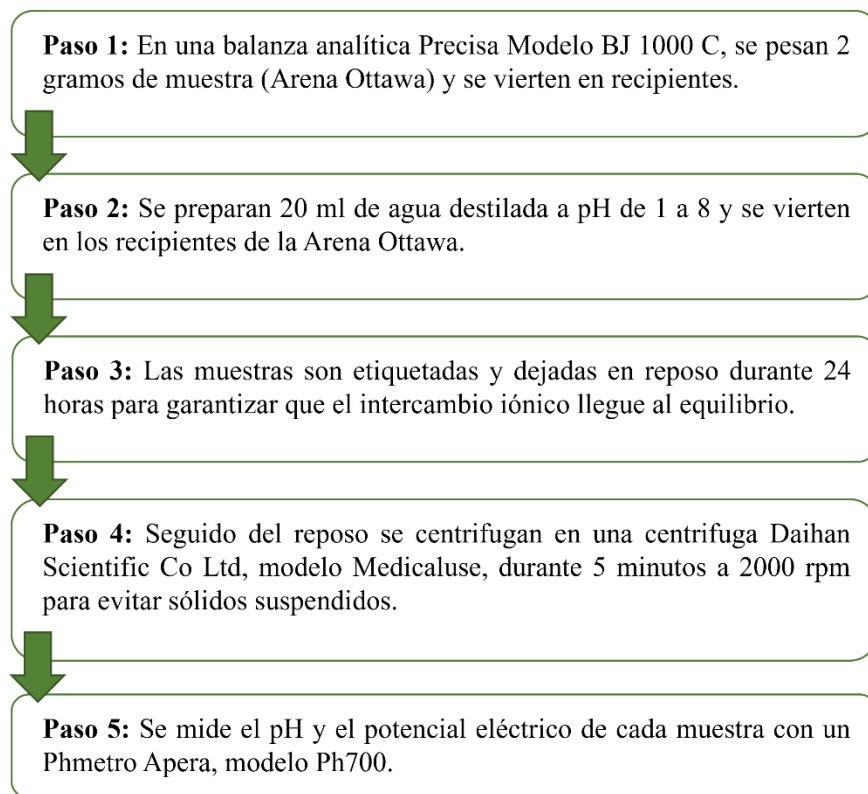
En los materiales, se utilizaron: Probetas, tubos de centrifuga de 50 ml, vasos precipitados y balones aforados.

3.3. Procedimiento experimental.

El procedimiento para la caracterización de los sustratos, caracterización del surfactante y medidas de adsorción estática será realizado en tres fases, descritas a continuación.

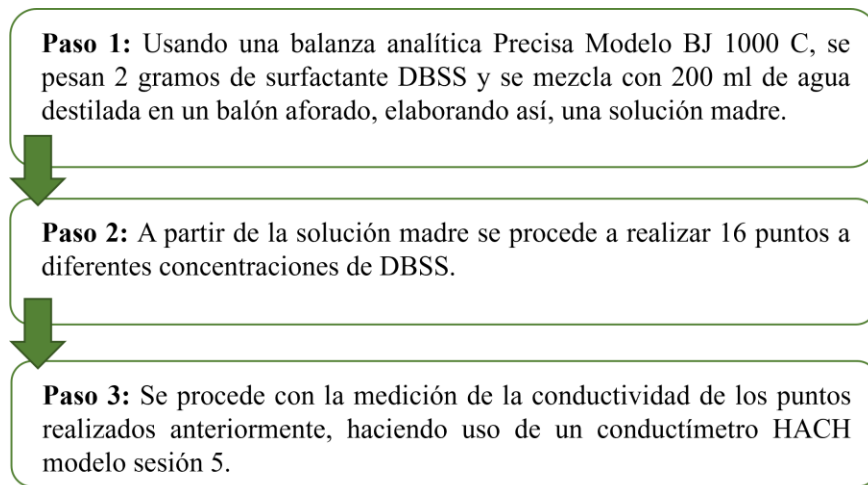
3.3.1. Fase 1. Determinación del Potencial Z

El sustrato utilizado en el estudio corresponde a muestras de arena Ottawa, el cual cómo se mencionaba, es un material compuesto por mineral monocristalino de cuarzo de grano entero. Para determinar el punto isoeléctrico, de forma experimental se hizo mediante el proceso descrito en el flujograma de la Figura 17.

Figura 17. *Flujograma Fase 1.*

3.3.2. Fase 2. *Determinación Propiedades del Surfactante*

La concentración micelar crítica (CMC) se determinó de forma experimental mediante pruebas de conductividad, la medida se realizó para una solución de DBSS siguiendo los pasos descritos en el flujograma de la Figura 18. Luego de tomar estas medidas, se grafican para determinar la CMC del DBSS, mismo surfactante que será usado para las isotermas.

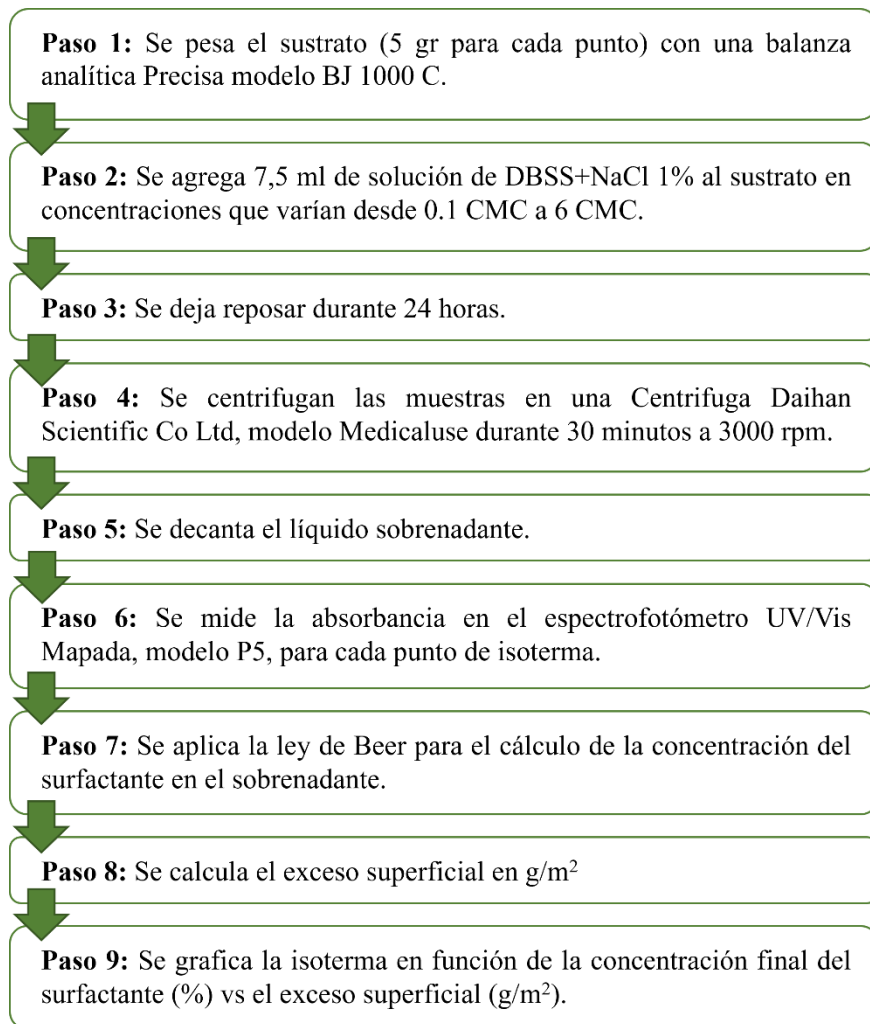
Figura 18. *Flujograma Fase 2.*

3.3.2. Fase 3. Pruebas de adsorción estáticas

La preparación de las isotermas de adsorción estática del surfactante sobre muestras de arena Ottawa se realizó con variación en el pH, bajo las siguientes condiciones.

- Temperatura de 25°C.
- pH de 5, 6.5 y 8.
- Concentración de NaCl al 1%.
- Tiempo de equilibrio 24 horas.
- Concentración de DBSS desde 0.012% hasta 0.72%.
- Relación sólido - fluido de 5gr/7.5ml.

Para la elaboración de las isotermas se realizó el proceso descrito en el flujograma de la Figura 19. Este proceso fue realizado por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados para cada uno de los diferentes pH en medición.

Figura 19. *Flujograma Fase 3.*

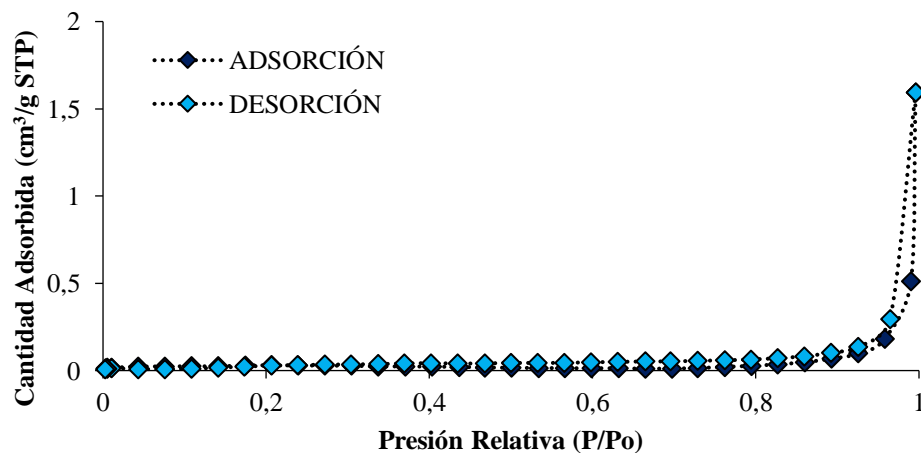
4. Resultados y discusión

El análisis de los resultados obtenidos en este proyecto se presentará siguiendo la secuencia de las fases del procedimiento experimental, presentados en el capítulo previo.

4.1. Fase 1: Determinación del Potencial Z

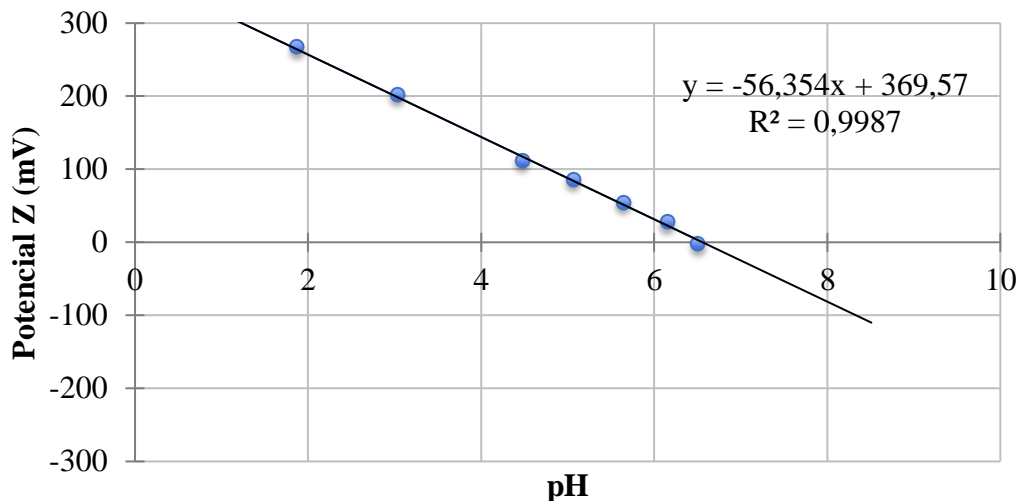
La arena Ottawa empleada es un sustrato de sílice con un tamaño de grano malla mesh 100M, cuenta con una redondez y una esfericidad de 0.6-0.8 y un diámetro medio de 0.165-0.185 mm. El área superficial es una característica muy importante en el proceso de adsorción, ya que con esta podemos calcular el exceso superficial, y para su obtención se usó el método de BET (Brunauer Emmet-Teller) en el cual se debe garantizar que la interacción entre el adsorbato y adsorbente sea la menor posible, esta prueba fue realizada por el laboratorio CICAT y para la medición del área superficial se utilizaron los equipos VAC PREP 0.61 y FLEXTM de micromeritics y su respectivo análisis fue realizado por el programa FLEX V.4.03 provisto por el equipo, los datos de adsorción y desorción están representados en la Figura 20. El valor encontrado para el área superficial de el sustrato de arena fue de 0.0962 m²/g.

Figura 20. Adsorción y desorción de la prueba BET



El punto isoeléctrico se obtiene al graficar potencial vs pH como se muestra en la Figura 21, el potencial fue medido mediante un pHmetro Apera modelo PH700.

Figura 21. Gráfico punto isoeléctrico de la arena Ottawa.

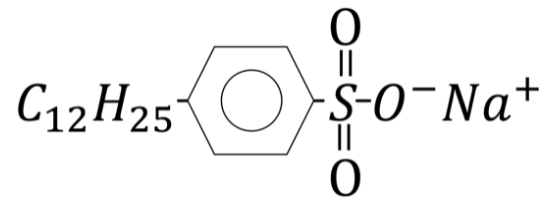


Se determinó que el punto isoeléctrico de la arena Ottawa se encuentra en un valor para un pH de 6.5 aproximadamente según el gráfico de la Figura 21. Esto indica que en este punto no hay intercambio iónico ni la existencia de movimiento en el campo eléctrico. Este dato permitió determinar los valores de pH que fueron usados en las isotermas de adsorción, los cuales fueron pH 4.5 que se encuentra por debajo del punto isoeléctrico y pH 8 que se encuentra por encima, respectivamente.

4.2. Fase 2: Determinación Propiedades del Surfactante

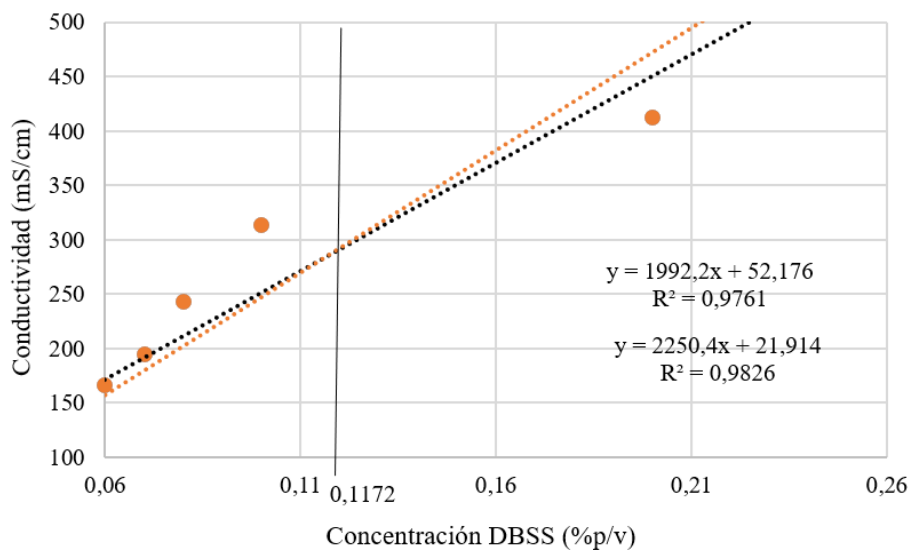
El surfactante usado en este proyecto fue el dodecilbenceno sulfonato de sodio (DBSS), el cual se representa por la fórmula química de la Figura 22.

Figura 22. Representación gráfica del DBSS.



La CMC fue determinada mediante el método de conductimetría usando un conductímetro HACH modelo sesión 5, para una solución de DBSS y agua destilada. La conductividad aumenta en función de la concentración y esto se puede representar con dos rectas de distintas pendientes, lo que permite determinar donde se satura la interfaz y se forman las micelas como se puede observar en Figura 23.

Figura 23. Concentración micelar crítica.



Para determinar el valor de forma matemática es necesario igualar las ecuaciones de la recta y despejar el valor de X, este valor representa la cantidad de surfactante en la CMC que para este

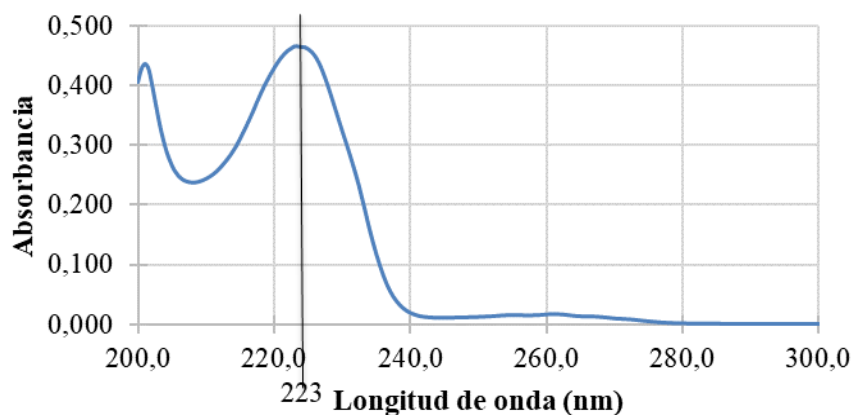
caso se obtuvo 0,1172%, este valor se encuentra dentro del rango 0.07% y 0.15% encontrados en investigaciones previas presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de la literatura con respecto a la CMC.

Autor	Surfactante	Método	Temperatura	CMC
Mousalli (2021)	DBSS	Conductimetría	25 °C	0.11%
		Tensión superficial	25 °C	0.12%
Covarrubias (2006)	DBSS	Gota colgante	25 °C	0.07%
Bettoni et al. (2012)	DBSS	Conductimetría	25 °C	0.15%

Para determinar el máximo de absorbancia en el rango UV-Vis se usó una muestra de DBSS con una concentración de 0.00005% y NaCl al 1% como se muestra en la Figura 24.

Figura 24. Determinación del máximo de absorción en el rango UV-Vis.



Se pudo determinar el máximo de absorción del rango UV-Visible para la muestra fue de 223 nm, valor que también es determinado por otros autores en la literatura, Mousalli (2021) reporta valores en un rango de 220 y 224 nm, mientras que, La Cruz S. y Cabrera J. (2013) reportan un valor de 223 nm. Se halló la absorptividad molar, para aplicar la ley de Beer al DBSS,

preparando soluciones a distintas concentraciones de surfactante y los diferentes pH bajo los cuales se hicieron las isothermas, determinando la absorbancia de cada solución usando un espectrofotómetro UV/Vis Mapada modelo P5. El procedimiento se realizó a las soluciones DBSS+NaCl 1% a pH 4.5, DBSS+NaCl 1% a pH 6.5 y DBSS+NaCl 1% a pH 8. En la absorbancia medida, en función de la concentración de las soluciones, se logró observar un comportamiento lineal que puede ser descrito a través de la ecuación de la recta como se representa en la Figura 25, Figura 26, Figura 27. Este comportamiento comprueba que se cumple la ley de Beer con la cual se puede determinar la concentración final del líquido sobrenadante de las isothermas.

Figura 25. Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS+NaCl 1% a pH 4.5.

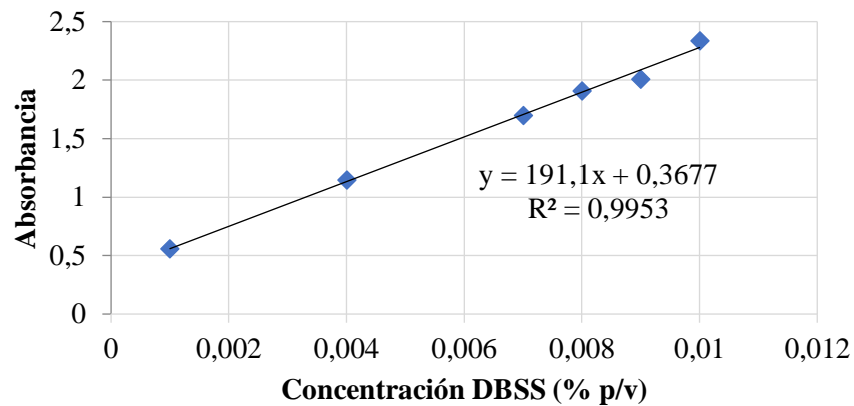


Figura 26. Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS+NaCl 1% a pH 6.5.

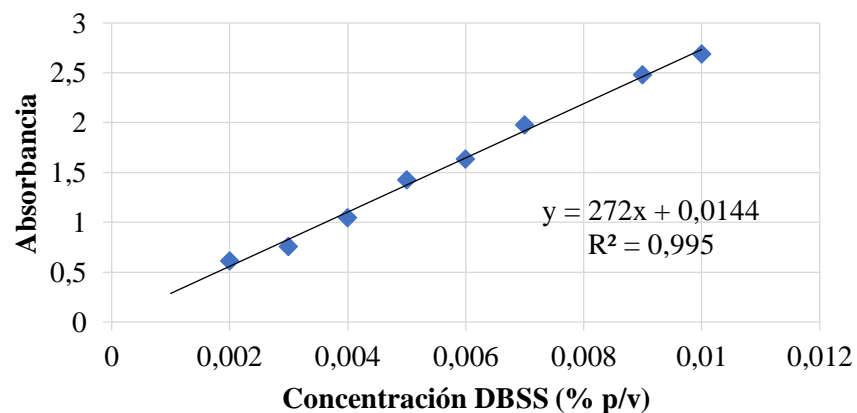
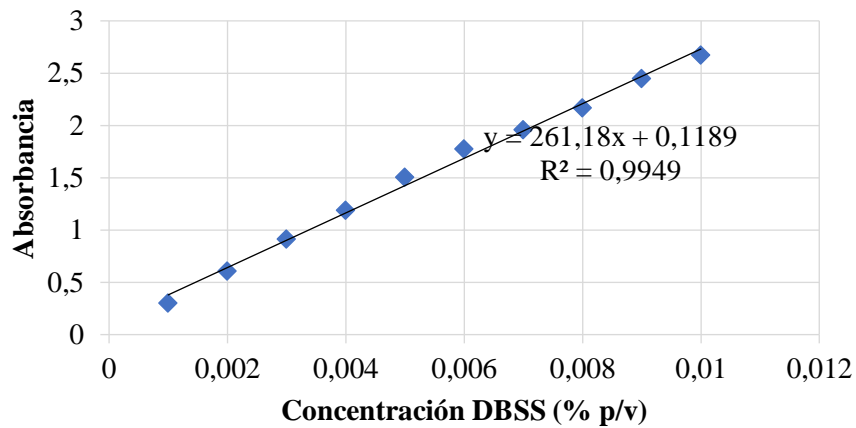


Figura 27. Absorbancia en función de la concentración de surfactante DBSS+NaCl 1% a pH 8.

Para realizar el cálculo de la concentración final al equilibrio del tensoactivo en las isotermas se usó la ecuación de la recta obtenida para cada uno de los sistemas evaluados a diferentes pH. A continuación, como ejemplo se muestra la ecuación para el sistema DBSS+NaCl 1% pH 4.5 (Ecuación 12) de la gráfica de la de la Figura 25. Como se observa, los datos muestran un comportamiento lineal e indican el cumplimiento de la ley de Beer.

$$Y = 191.1X + 0.3677 \quad (12)$$

Siendo Y la absorbancia (ABS) y X la concentración final (CF), por lo tanto, reescribiendo la ecuación 12:

$$ABS = 191.1CF + 0.3677 \quad (12)$$

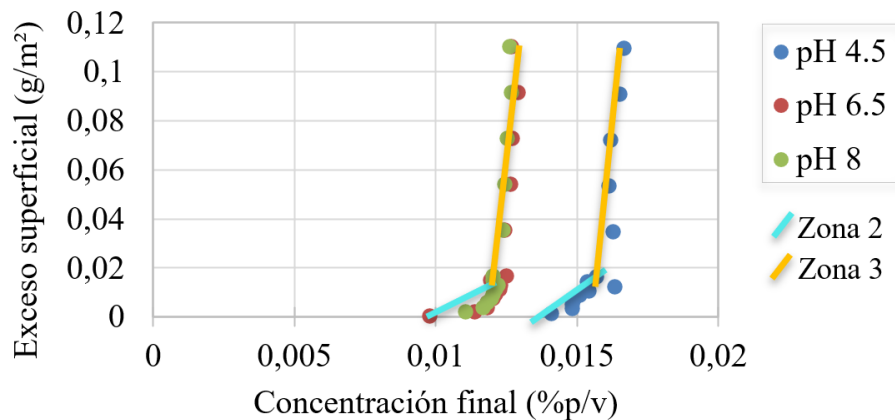
Despejando CF:

$$CF = (ABS - 0.3677)/191.1 \quad (13)$$

4.3. Fase 3: Pruebas de adsorción estáticas

Las isotermas de adsorción indican la relación entre la cantidad adsorbida de surfactante DBSS y la concentración de la disolución en el equilibrio, a continuación, se muestran los resultados que se obtuvieron para la arena Ottawa a diferentes pH (4.5, 6.5 y 8), los cuales pueden ser descrito por medio del modelo de los dos pasos.

Comparación entre isotermas: En la Figura 28 se pueden observar las isotermas a pH 4.5, 6.5 y 8, las cuales serán descritas mediante el modelo de los dos pasos, que representa en este caso un comportamiento donde únicamente se pueden observar las regiones II y III. La región I no se logra observar ya que esta zona se encuentra valores de concentración de surfactante muy pequeñas que no son reconocibles en el rango UV-vis. En la región II representado con una línea azul, se puede observar un pequeño aumento en la pendiente de la recta lo que sugiere un incremento en la adsorción, esto se puede explicar con el mecanismo de intercambio iónico. La región III que se representa con una línea amarilla se puede observar un aumento significativo en la pendiente de la recta, esto indica un incremento rápido en la adsorción, esto debido a que la concentración del surfactante en solución conduce a interacciones hidrófobas entre monómeros, creando una capa en la interfaz solida-liquida, estos elementos son capturados mediante fuerzas electrostáticas y funcionan como puntos de fijación para la creación de hemimicelas.

Figura 28. *Isotermas a pH 4.5, 6.5 y 8.*

Se pudo observar como por la variación del pH afecta la adsorción del surfactante aniónico, en el caso de la isotermas a pH 6.5 y 8, es decir, los pH que se encuentran sobre y por encima del punto isoeléctrico podemos observar que no hay una diferencia significativa en la adsorción, por lo cual se puede deducir que la adsorción en estos puntos tiene un comportamiento similar, ya en el pH 4.5, el cual se encuentra debajo del punto isoeléctrico, se observa una mayor velocidad de adsorción en las concentraciones que se encuentran en la región II, también se puede notar que ya en la zona III tiene una velocidad de adsorción similar a los otros puntos de pH, sin embargo conforme aumenta el exceso superficial se evidencia una pequeña caída en la pendiente, lo que sugiere una disminución de la adsorción. Esto puede significar una mayor adsorción conforme aumenta el pH, lo que puede verse representado mediante la doble capa eléctrica, Goloub et al (1996) argumenta que la carga de la superficie del sílice no solo varía con el pH si no también con la adsorción y con la ionización de grupos superficiales, haciendo que el pH de la solución varíe, Salager (1998) indica que el sílice puede producir carga positivas o negativas, que al contacto con el agua resultan en hidroxilación, produciendo una liberación de hidrógeno produciendo una superficie negativa; adicionalmente, Sayago M y Coos M (2013) observaron que el pH afecta la

adsorción, concluyendo que para el pH básico hay una mayor adsorción debido a que este pH es más propenso a la formación de monocapas. Así mismo, Liu, Z et al (2020) evaluaron la adsorción un surfactante aniónico, observando que, a pH más bajo, la adsorción disminuyó debido a una menor densidad de carga negativa en la sílice.

5. Conclusiones

- Se obtuvo para la arena Ottawa el punto isoeléctrico a un pH de 6.5, indicando que en el sustrato de estudio a estas condiciones de pH, la adsorción por el mecanismo de interacción iónica es mínima ya que la superficie no estaría cargada.

- Se obtuvo para el DBSS una CMC de 0.1172% p/v por el método de conductimetría, el cual concuerda con valores reportados en literatura, que se encuentran entre 0.07% p/v y 0.15% p/v; adicionalmente, se determinó una longitud de onda en el rango UV-Vis de 223nm.

- Se evidenció el efecto de la variación del pH en la adsorción estática del DBSS sobre la arena Ottawa, en la cual, la isoterma a pH 4.5 muestra una menor adsorción en comparación a la de 6.5 y 8, las cuales presentan un comportamiento similar. También se puede observar que las interacciones iónicas no es el único factor que afecta la adsorción, también puede aumentar o verse afectada por la formación de hemimicelas y la salinidad del medio.

- Se observó que la presencia de NaCl en la solución del surfactante afecta la adsorción sobre la Arena Ottawa, debido a que este parámetro genera un incremento en la adsorción por efecto de la contracción de la doble capa eléctrica, aumentando la interacción electrostática entre el surfactante en el seno de la solución y el sustrato.

- Se propusieron dos mecanismos en la adsorción de surfactante DBSS sobre la Arena Ottawa a diferentes valores de pH, el primero es la interacción electrostática de las zonas cargadas en el sustrato y la parte polar del surfactante o intercambio iónico. Y el segundo, es por el mecanismo de rechazo hidrófobo por la interacción entre las colas lipofílicas del surfactante adsorbido y las colas del surfactante en el seno de la solución permitiendo que estas escapen del medio acuoso.

Recomendaciones

- Se recomienda realizar pruebas de adsorción estática y dinámica con otros surfactantes sobre las rocas yacimientos de las cuencas colombianas, para conocer e interpretar el comportamiento de adsorción sobre sustratos candidatos a recuperación química por inyección de surfactante.

- Se recomienda apoyar esta investigación en una caracterización más detallada del sustrato y realizar más puntos para concentraciones más altas, para ampliar el espectro y determinar bajo que concentración del DBSS se llega a la zona de no adsorción.

- Se recomienda realizar pruebas de adsorción estática para varios valores de salinidad y pH constante, con el fin de comparar cuál de ellos tiene un mayor efecto sobre la adsorción del DBSS.

Referencias Bibliográficas

- Acniti, (s.f.). *El potencial zeta cosas importantes para las nanoburbujas*.
- Atkin, R., Craig, V., Wanless, E. y Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, (103), 219-304.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00002-2)
- Ávila-Gómez, R., Burguera, J., Salager, J. y Bracho, C. (2003). Las micelas en química analítica. Aplicaciones en la espectroscopía de absorción atómica. *Revista de la sociedad venezolana de química*, (26 N°2), 23-31. <http://www.saber.ula.ve/handle/123456789/15790>
- Bettoni, M., Brinchi, L., Giacco, T., Germani R., Meniconi, S., Rol, C. y Vittorio, G. (2012). Surfactant effect on titanium dioxide photosensitized oxidation of 4-dodecyloxybenzyl alcohol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (229), 53-59.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.12.003>
- Budhathoki, M., Ram, S., Shiau, B. y Harwell, J. (2016). Improved oil recovery by reducing surfactant adsorption with polyelectrolyte in high saline brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (498) 66-73.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.012>.
- Cases, J., Mielczarski, E., Michot, L., Villiéras, F. y Thomas F. (2002). Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces. *Comptes Rendus Geoscience*, (334), 675-688.
[https://doi.org/10.1016/S1631-0713\(02\)01798-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(02)01798-4)
- Covarrubias, L. (2006). Estudio del efecto de dureza por CaCO₃ en la concentración micelar crítica de surfactantes aniónicos en agua (dodecil benceno sulfonato de sodio y lauril sulfato), así como en la formación de espuma en procesos de detergencia. [Tesis de Licenciatura,

- Universidad de las Américas Puebla].
http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/covarrubias_m_l/
- Dekker, C. (1999) Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires. *Physics Today*, (52), 22-30.
<https://doi.org/10.1063/1.882658>
- Doan, T., Nguyen, T., Chu, T., Pham, T., Nguyen, T., y Pham, T. (2021). Simultaneous adsorption of anionic alkyl sulfate surfactants onto alpha alumina particles: Experimental consideration and modeling. *Environmental Technology & Innovation*, (24), 101920.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101920>
- Domínguez, A., Fernandez, A., Gonzalez, N., Iglesias, E. y Montenegro, L. (1997). Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques. *Journal of Chemical Education*, (74), 1227-1231. <https://doi.org/10.1021/ed074p1227>
- Duan, M., Wang, H., Fang, S. y Liang, Y. (2014). Real-time monitoring the adsorption of sodium dodecyl sulfate on a hydrophobic surface using dual polarization interferometry. *Journal of Colloid and Interface Science* (417), 285-292.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.052>.
- Escamilla, P. (2015). Concentración micelar crítica de bromuros de octiltrimetilamonio y deciltrimetilamonio en agua y en soluciones acuosas de 1,2- propanodiol a 298,15k [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia].
<https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/56690>
- Franks, G. y Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surface*, (214), 99-110. DOI:10.1016/S0927-7757(02)00366-7
- García, O. (2015). Estudio de la adsorción de diferentes sulfonatos sobre sustratos sólidos [Tesis de Pregrado, Universidad de los Andes].

- Goloub T., Koopal, L., Bijsterbosch, B., y Sidorova, M. (1996). Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Surface Charge Effects. *Langmuir* 12(13), 3188–3194.
<https://doi.org/10.1021/la9505475>
- Goodwin, J. W. (2004). The Nature of Colloids. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction, (pp. 1-26). John Wiley & Sons, Ltd eBooks.
<https://doi.org/10.1002/0470093919>
- La Cruz S. Y Cabrera J. (2013). Descripción mineralógica y petrográfica de la formación Mirador con fines de formulación óptima en recuperación mejorada de petróleo. [Tesis de Ingeniería geológica, Universidad de los Andes]
- Levine, Ira. (2004). Química de superficie. *Fisicoquímica*, (Quinta edición, volumen 1, pp. 467-493). McGraw Hill. ISBN 84-481-3786-8.
- Liu, Z., Hedayati, P., Sudhölter, E., Haaring, R., Shaik, A. y Kumar, N. (2020). Adsorption behavior of anionic surfactants to silica surfaces in the presence of calcium ion and polystyrene sulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (602), 125074. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125074>.
- Lobo A. y Rivero M. (2013). Descripción mineralógica y petrográfica de la formación Misoa con fines de formulación óptima en recuperación mejorada de petróleo [Tesis de Ingeniería geológica, Universidad de los Andes]
- McIntire, G. (1990). CRC. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, (21), 257.
- McQuarrie, D. y Simon, J. (1997). Physical Chemistry, a molecular approach (Primera edición).
- Mendoza, H., Barón, J. y Parra, C. (2007). Caracterización composicional de sílice de Ramiriquí Boyacá. *Scientia et Technica*, (36) 647 – 651. ISSN 0122-1701.

- Morales, L. (2007). Estudio del proceso de transferencia de calor convectivo en nanofluidos [Tesis de Maestría, Universidad del Norte]. <http://hdl.handle.net/10584/113>
- 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 [Tesis de Doctorado, Universidad de los Andes].
- Linares, N. (2010). Principios de la flotación de minerales.
- Paria, S., Manohar, C. y Khilar, K. (2005). Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on a cellulosic surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (252) 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.022>.
- Pavan, P., Crepaldi, E., Gomes, G. y Valim, J. (1999). Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids and Surface*, (154), 399-410. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00847-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00847-4)
- Pelizzetti, E. y Pramauro, E. (1985). Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, (169), 1-29. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86203-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86203-0)
- Ontiveros, F., Cárdenas, A., Bullon, J. (2011). Ultrafiltración de sistemas micelares. Cuaderno FIRP S463-A, versión 1. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/S463A.pdf>
- Quici, N. y Crespi, J. (2019). Adsorción [Cuaderno - Universidad tecnológica nacional de Buenos Aires].
- Rondón J. y Lárez C. (2013). Estudios con películas de quitosano y ácidos carboxílicos obtenidos de fuentes naturales [Tesis de pregrado, Universidad de los Andes].
- Rosen, M. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena* (Tercera edición). John Wiley & Sons.
- Rosen, M. y Kunjappu, J. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena* (Cuarta edición). John Wiley & Sons. DOI:10.1002/9781118228920

- Salager, J. (1992). El mundo de lo surfactantes. Cuaderno FIRP S311-A, versión 2. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S311A.pdf>
- Salager, J. (1993). Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno FIRP S201-A, versión 2. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S201A.pdf>
- Salager, J. (1998). Adsorción y mojabilidad. Cuaderno FIRP S160A, versión 2. https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S160A_AdsorcionMojabilidad.pdf
- Salager, J. (2002). Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos. Cuaderno FIRP S122-N, versión 5. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S122N.pdf>
- Salager, J. (2002). Surfactantes tipos y usos. Cuaderno FIRP S300-A, versión 2. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S300A.pdf>
- Salager, J. y Fernández, A. (2004). Surfactantes generalidades y materias primas. Cuaderno FIRP S301-PP, versión 1. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S301.pdf>
- Salager, J. y Fernández, A. (2004). Surfactantes aniónicos. Cuaderno FIRP S302-PP, versión 1. <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/06/S302.pdf>
- Sayago M. y Cooz M. (2013). Análisis mineralógico y petrográfico del miembro guayacán de la formación Capacho, con fines de formulación óptima en recuperación mejorada de petróleo. [Tesis de Ingeniería geológica, Universidad de los Andes]
- Tadros, T. (2005). *Applied Surfactants Principles and Applications* (Primera edición). Wiley. DOI:10.1002/3527604812
- US Silica. (2016). *USS 100M US Silica 100 Mesh - Hydraulic Fracturing Sand*.
- Woods, D. (2011) *Dynamics of Surfactant Adsorption at Solid-Liquid Interfaces* [Tesis de Doctorado, Universidad de Durham]. <http://etheses.dur.ac.uk/3277/>

- Zamora, D. (2018). Evaluación de emulsiones de crudo con surfactantes no-iónicos y co-surfactantes de uso potencial en la industria petrolera [Tesis de Maestría, Tecnológico Nacional de México]. <http://200.188.131.162:8080/jspui/handle/123456789/293>
- Zhou, X., Liang, J., Andersen, C., Cai, J. y Lin Y. (2018). Enhanced adsorption of anionic surfactants on negatively charged quartz sand grains treated with cationic polyelectrolyte complex nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (553) 397-405. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.079>.