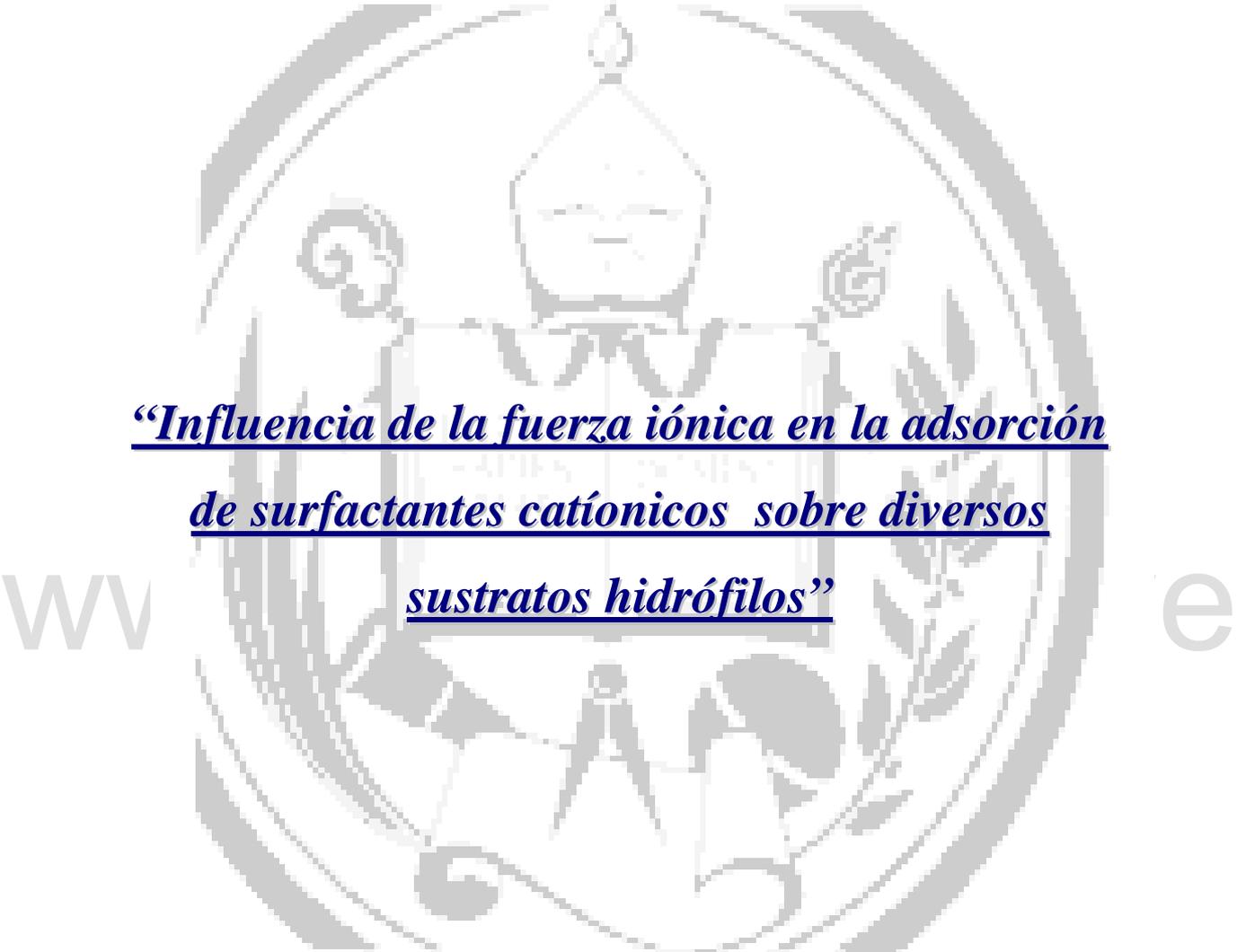


**Universidad de los Andes.  
Facultad de Ingeniería.  
Escuela de Ingeniería Química.  
Laboratorio de Mezclado y Síntesis Industrial.**



**“Influencia de la fuerza iónica en la adsorción  
de surfactantes catiónicos sobre diversos  
sustratos hidrófilos”**

**Proyecto de Grado II**

**Elaborado por:  
*Br. Vielma Carrero Yuri Mayra.***

***Tutores: Prof. Jorge Avendaño.***

***Dra. Maria Teresa Celis.***

***Mérida, 2009***

### **Resumen:**

En la presente investigación se estudia la influencia de la fuerza iónica en la dinámica de adsorción de los surfactantes catiónicos Tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC), Cetilpiridinium bromuro (CPBr) y Dodecildimetilbenzilamonio bromuro (BDDAB) sobre los sustratos de arena, caolín y arena tratada. También se estudia el efecto que tiene el tipo de contra-ion y co-ion sobre la dinámica de adsorción. La técnica usada para la construcción de las isotermas es la de agotamiento. Para la determinación de la concentración residual se usarán métodos espectrofotométricos. La variación de la fuerza iónica se logra usando sales inorgánicas como cloruro de sodio, bromuro de potasio y cloruro de potasio a 0,1 M y 0,01 M. Se observó en los primeros experimentos que el sistema compuesto por TDDBAC/Arena Tratada mostró ser el sistema más adecuado para llevar a cabo el estudio ya que en sus curvas de densidad de adsorción vs. Concentración de equilibrio exhibió dos regiones de meseta, una primera región a bajas concentraciones y una segunda a concentraciones por encima de la CMC. Las isotermas de adsorción construidas usando como sustrato la Arena tratada suelen variar con respecto a la isoterma de arena pura sobre todo en la primera región o en la llamada región de interacción electrostática, permitiendo que las mismas a bajas concentraciones de surfactante alcancen valores de densidad de adsorción mucho más altos. Se determina que la tasa de adsorción en el sistema TDDBAC/Arena Tratada es incrementada en presencia de los electrolitos, este incremento es superior en la medida en que la concentración del electrolito en solución aumenta. Este incremento es muy diferente dependiendo del tipo de electrólito que sea agregado al sistema; se pudo observar que esta habilidad de incrementar la densidad de adsorción sigue el siguiente orden de mayor a menor:  $KBr > NaCl > KCl$ . Adicionalmente se observa una fuerte dependencia de la densidad de adsorción del surfactante catiónico TDDBAC en arena tratada con respecto a el tipo de contra-ion presente en solución, la presencia del mismo incrementa la densidad de adsorción a concentraciones bajas de surfactante. Este aumento depende de la habilidades que posea el tipo de contra-ion presente en solución, el contra-ion bromuro ( $Br^-$ ) exhibe una “actividad superficial aparente” mucho mas alta que la que exhibe el ion cloruro ( $Cl^-$ ). La máxima densidad de adsorción alcanzada no es afectada de manera significativa por el tipo de co-ion ( $Na^+$  o  $K^+$ ) presente en solución, indicando

que el co-ion tiene una mínima influencia en el mecanismo de adsorción y en la tasa de adsorción.

## *Índice.*

**Introducción**.....i

### **Capítulo I: Revisión Bibliográfica**

**I.1. Adsorción**.....1

I.1.1 Tipos de adsorción.....2

I.1.2 Isotermas de Adsorción.....6

I.1.3 Modelos que describen las isotermas de adsorción.....7

**I.2. Surfactantes**.....16

I.2.1 Clasificación de los surfactantes.....17

I.2.2 Propiedades de las soluciones de surfactantes.....18

I.2.3 Isotermas de adsorción de Gibbs.....22

**I.3 Fenómenos eléctricos en la interfase sólido-líquido**.....25

I.3.1 Modelos de la doble capa eléctrica.....26

I.3.2 Potencial Z.....28

I.3.3 El Balance de repulsión y atracción. La teoría DVLO.....29

**I.4 Propiedades Generales de los sustratos hidrófilos**.....30

I.4.1 Superficie química del caolín.....30

I.4.2 Química superficial de la arena.....35

**I.5 Adsorción de surfactantes en la interfase Sólido-Líquido**.....38

I.5.1 Fuerzas que operan en la adsorción de surfactantes catiónicos.....38

I.5.2 Isotermas de adsorción de surfactantes.....41

I.5.3 Análisis de los mecanismos de adsorción.....46

I.5.4 El rol de la carga presente en el sustrato durante el proceso  
de adsorción.....47

I.5.5 La influencia del electrolito sobre la adsorción.....51

I.5.6	Interacciones entre la cadena hidrocarbonada y la superficie.....	54
I.5.7	La influencia de la preparación de la superficie.....	55
I.5.8	La importancia del agua superficial.....	55
I.5.9	Agregados discretos sobre la superficie de adsorción.....	56
I.5.10	Cinética de la adsorción.....	58
<b>Capítulo II:</b>	<b><u>Antecedentes</u></b> .....	<b>59</b>
<b>II.1.</b>	<b>Antecedentes</b> .....	<b>59</b>
<b>Capítulo III:</b>	<b><u>Objetivos</u></b> .....	<b>63</b>
<b>III.1.</b>	<b>Objetivo general</b> .....	<b>63</b>
<b>III.2.</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>63</b>
<b>Capítulo IV:</b>	<b><u>Metodología Experimental</u></b> .....	<b>64</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Sustancias, Materiales y Equipos</b> .....	<b>64</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Método experimental</b> .....	<b>67</b>
IV.2.1.	Pre-tratamiento de la arena.....	67
IV.2.2	Medidas de potencial. Determinación del punto isoelectrico. ....	68
IV.2.3	Determinación de la CMC.....	69
IV.2.4	Determinación de las propiedades espectrofotométricas de los surfactantes.....	69
IV.2.5	Isotermas de adsorción.....	70
<b>Capítulo V:</b>	<b><u>Resultados y Discusiones</u></b> .....	<b>72</b>
<b>V.1</b>	<b>Determinación del diámetro de partícula</b> .....	<b>72</b>
<b>V.2</b>	<b>Determinación del punto isoelectrico</b> .....	<b>72</b>
<b>V.3</b>	<b>Determinación de la CMC</b> .....	<b>75</b>
<b>V.4</b>	<b>Determinación de la longitud de onda óptima. Curva de calibración</b> .....	<b>78</b>
<b>V.5</b>	<b>Isotermas de Adsorción</b> .....	<b>79</b>
V.5.1	Dinámica de adsorción del tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro sobre arena tratada.....	85
V.5.2	Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción	

de tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro sobre arena tratada.....88

<b>Capítulo VI: <u>Conclusiones y Recomendaciones</u></b> .....	105
<b>VI.1 Conclusiones</b> .....	105
<b>VI.2 Recomendaciones</b> .....	106
<b>Bibliografía</b> .....	107
<b>Anexos</b> .....	114

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## ***Introducción***

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe es el adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. En presencia de una interfase sólido-líquido la polaridad relativa entre ambos medios puede inducir a un surfactante a adsorberse por la parte polar o apolar, incentivando la transferencia de moléculas de surfactante del seno de la solución a la interfase.

En general la adsorción de surfactantes es gobernada por un gran número de fuerzas tales como: enlaces covalentes, interacciones electrostáticas, puentes de hidrogeno, interacciones polares y no polares entre las especies adsorbidas, interacciones laterales etc. (Somansundaran, 2006). El estado de la fuerza iónica presente en la solución tiene implicaciones relevantes en la dinámica de la adsorción, no solo en lo que tiene que ver con el exceso superficial, sino también con la morfología de los conjuntos superficiales formados; un buen entendimiento de esta dinámica es de gran importancia, no solo para nuestros conocimientos básicos, sino también son esenciales para un amplio rango de procesos y aplicaciones industriales tales como detergencia, flotación mineral, corrosión, inhibición, dispersión de sólidos, tratamiento de aguas residuales y recuperación de crudos entre otros.

Los sistemas reales de solución de surfactante en equilibrio con un sustrato son bastante complicados, obtener las propiedades fisicoquímicas deseables (pH y fuerza iónica entre otras) resulta ser una tarea que frecuentemente se torna muy difícil, es por esto que una descripción teórica lo mas realista posible podría facilitar tales tareas. Desafortunadamente los conocimientos actuales no permiten predecir el comportamiento como tal de estos complejos sistemas en la interfase sólido-líquido. En particular, los mecanismos de adsorción de surfactante catiónico en presencia de sales inorgánicas, la influencia de la carga y el tipo de sal están todavía bajo discusión.

En la actualidad se puede ubicar en la literatura solo algunos trabajos que abordan estos temas; Velegol en el año 2000, usando microscopia de fuerza atómica y reflectometría óptica estudio la influencia de tipo de contra-ion y la concentración del electrólito, determinando que cuando el contra-ion cambia de  $\text{Br}^-$  a  $\text{Cl}^-$ , el agregado superficial cambia de una simple bicapa a un agregado esférico bien definido. En ese mismo año Subramanian y Ducker también investigaron el efecto de varios electrólitos sobre la adsorción del  $\text{CTA}^+$  en sílice, en este caso los autores interpretaron sobre la base de la “dureza” del ion, establecieron que los iones blandos polarizables ( $\text{Br}^-$ ) fueron mas efectivos para adsorberse que los contra-iones duros ( $\text{Cl}^-$ ), adicionalmente los mismos cambian la forma del agregado hemimicelar de esférico a cilíndrico según sea su concentración en el sistema.

Una de las aplicaciones más importantes que en la actualidad tiene la adsorción de surfactantes catiónicos en la interfase sólido-líquido es la remediación. Los surfactantes son usados como agentes potenciales para aumentar la remoción y solubilización de contaminantes de arenas, sedimentos y aguas residuales. Básicamente el fenómeno consiste en que la molécula del surfactante se adsorba sobre la superficie gracias a la atracción electrostática entre la superficie y el sustrato (cargada negativamente) y el grupo funcional del surfactante (cargado positivamente). Dependiendo de la cantidad de surfactante adsorbido, la superficie estará cubierta parcial o totalmente por una sola capa de moléculas de surfactante con la cadena de hidrocarburo orientada hacia la solución. De esta forma el carácter de la superficie se cambia de hidrofílica a hidrofóbica. Gracias a esta característica se pueden adsorber compuestos hidrofóbicos tales como compuestos orgánicos poco solubles y no ionizables. Del mismo modo a concentraciones altas, el grupo funcional del surfactante queda orientado hacia la solución acuosa, haciendo que la superficie sea aniónica en lugar de catiónica. De esta forma la superficie se modifica y queda cargada positivamente y se pueden adsorber aniones tales como fluoruro, selenato, selenito, bicromato y cromato, de aquí que la adsorción de surfactante sobre el sustrato o sedimento es un parámetro importante a monitorear.

Con la finalidad de generar información y un entendimiento genérico que facilite la aplicación de tecnologías basadas en la adsorción de surfactantes, es de vital importancia desarrollar una mejor comprensión de la adsorción de surfactantes sobre sustratos a diversas condiciones de fuerza iónica, y es a través de las isothermas de adsorción, que comúnmente es descrito el proceso de adsorción, puesto que establece la relación entre la cantidad adsorbida con la actividad del adsorbato a una temperatura constante.

En la presente investigación se estudia el efecto de la presencia del electrólito sobre la dinámica y la densidad de adsorción de surfactantes catiónicos sobre la superficie de los sustratos de arena y arena tratada. También se estudia el efecto del co-ion y contra-ion en el fenómeno de adsorción.

Es importante señalar que inicialmente se plantea el uso de tres surfactantes catiónicos; Cetilpiridinium bromuro (CPBr), Tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC) y Dodecildimetilbenzilamonio bromuro (BDDAB) los mismos fueron escogidos por su disponibilidad en el mercado y por la longitud de su cadena hidrocarbonada. De estos tres surfactantes se escogerá solo uno para llevar a cabo toda la investigación, esta escogencia se basara en un estudio preliminar llevado a cabo durante proyecto de grado I, el cual nos indicará cual de los tres surfactantes se adapta mejor a las condiciones de la investigación. De manera similar se plantea el uso de tres sustratos a saber; arena, caolín y arena tratada; estos fueron escogidos gracias a que los mismos abundan en la naturaleza, lo que los hace accesibles desde varios puntos de vista. De los tres sustratos se escogerá solo uno; el que genere las isothermas de adsorción que mejor se adapten a los modelos contemporáneos de interpretación de isothermas y que por demás resulte más rentable en términos de aplicaciones prácticas. La pareja de sustrato y surfactante escogidos constituirán el sistema SUSTRATO/SURFACTANTE con el cual se llevara a cabo el estudio de variación de fuerza iónica.

## CAPITULO I

### Revisión Bibliográfica.

#### I.1 Adsorción.

Se llama adsorción al proceso por el cual las moléculas de un gas, de un líquido o de una sustancia disuelta se fijan a la superficie de un sólido por una unión química o física. La sustancia que se adsorbe es el *adsorbato* y el material sobre el cual lo hace es el *adsorbente*. El proceso inverso de la adsorción es la desorción.

En la adsorción, el adsorbato se fija a la superficie del adsorbente por fuerzas físicas o por reacción química para formar un compuesto distinto sobre la superficie del adsorbente. Por el contrario, con el término desorción se conoce al fenómeno por el que se separan los componentes retenidos por adsorción, para recuperarlos independientemente o para regenerar el adsorbente. Mientras que la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda. (Ver figura).

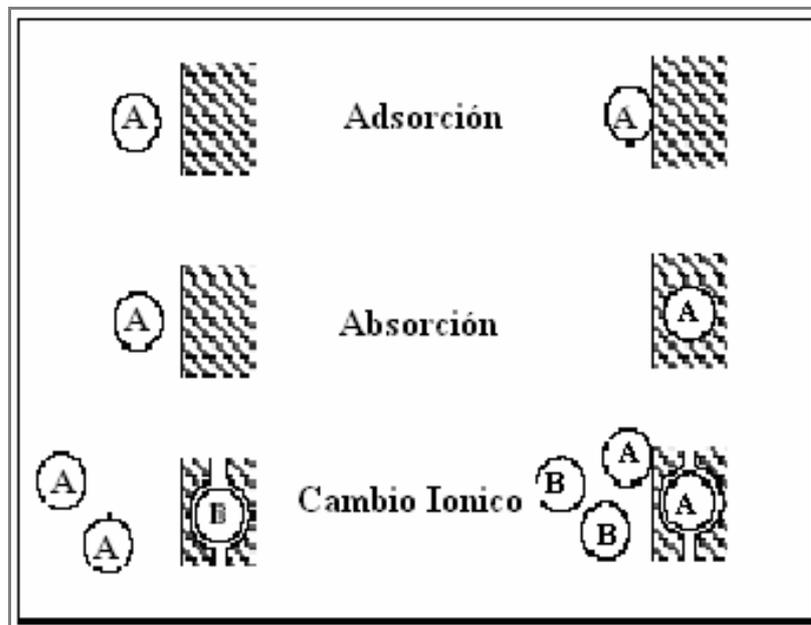


Figura I.1.1 Diferentes procesos de sorción (Farrauto, 1997)

La adsorción se realiza en la mayoría de los casos con sistemas sólido-líquido y sólido-gas. La transferencia de materia se produce a través de una interfase fija en el espacio, mientras que el movimiento relativo sólido-fluido origina un gradiente de velocidad en el fluido inmediato a la interfase.

Las características principales de la adsorción son:

- La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.
- Es un proceso rápido cuya velocidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero disminuye cuando aumenta la cantidad adsorbida.
- Es un proceso espontáneo, es decir, que su  $\Delta G$  es negativo, y en general está asociada con un aumento en el orden del adsorbato, lo que significa que es negativa, por lo cual, y de acuerdo con la ecuación  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  es generalmente exotérmica, lo que quiere decir que  $\Delta H$  es negativo. El cambio en la entalpía cuando un mol de adsorbato es adsorbido por la cantidad apropiada del adsorbente se conoce como la entalpía de adsorción.
- Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida.

### **1.1.1 Tipos de adsorción.**

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según si la atracción entre el soluto y el adsorbente es de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química.

- **Adsorción por intercambio:** este primer tipo de adsorción cae de lleno dentro del intercambio iónico, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.

Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ion es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular determina el orden de preferencia para la adsorción.

- Adsorción física: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este hecho define todas las características propias de la fisisorción:
  - Es una interacción débil.
  - Es un proceso exotérmico, en el que los calores liberados son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.
  - La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
  - La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente
  - La fisisorción admite multicapas (ver figura). Sobre una capa de moléculas fisisorbida puede adsorberse otra. La densidad de adsorción para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que las densidades de adsorción para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por tanto es similar a la entalpía de condensación.



**Figura I.1.2** Adsorción física (multicapas), (Farrauto, 1997).

- **Adsorción Química:** fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas o líquido se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimiadsorción:
  - Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
  - Las entalpías de quimi-adsorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos. Si en la quimiadsorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de  $\Delta H$  tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimiadsorción es exotérmica normalmente.
  - La quimi-adsorción es específica. Por ejemplo el  $N_2$  es quimi-adsorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb. Sobre Au (s) se quimi-adsorbe  $O_2$ ,  $C_2H_2$  y CO pero no  $H_2$ ,  $CO_2$  o  $N_2$ .
  - Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimi-adsorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera capa anteriormente formada.
  - En general, la quimi-adsorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimi-adsorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase primaria.



**Figura I.1.3** Adsorción Química (monocapa), (Farrauto, 1997).

### **I.1.2 Isotermas de adsorción.**

En el caso de los líquidos la adsorción de una sustancia en la interfase se estudia a través de la variación de la tensión superficial con la concentración del tensoactivo. La relación entre la cantidad adsorbida ( $x$ ) y la concentración ( $C$ ) de la disolución en el equilibrio, se conoce como *isoterma de adsorción*.

La adsorción de una especie química presente en la solución (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida (adsorbente) ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de la superficie sólida y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del sólido sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución.

En el caso de los gases la tensión superficial no es una magnitud fácilmente determinable, resulta mucho más sencillo medir directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $P$  del gas en equilibrio con el sólido, por consiguiente la *isoterma de adsorción* para interfase sólido-gas se define como la relación entre la cantidad de un gas adsorbido por un sólido determinado y la presión del gas a una temperatura constante.

### **Tipos de isotermas de adsorción:**

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse según su forma en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer y colaboradores, la siguiente figura muestra las isotermas representativas (Brunauer, 1940). Estos modelos están basados

primordialmente en interfases sólido-gas pero su interpretación a sido usada como referencia para estudiar la interfase sólido-liquido.

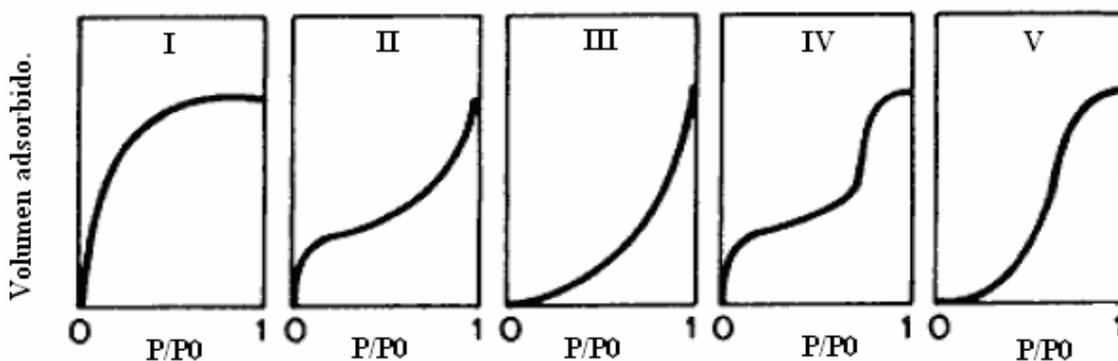


Figura I.1.4 Tipos de isotermas de adsorción.

Curvas con concavidad totalmente hacia abajo (tipo I) se han designado históricamente como “favorables”, mientras aquellas con concavidad hacia arriba (tipo III) son “desfavorables”. Otras isotermas (tipo II, IV y V) tienen uno o más puntos de inflexión.

Las designaciones de “favorable” o “desfavorable” se refieren al comportamiento del sólido o sustrato (lecho fijo en el caso de catálisis) en la etapa de captación o adsorción, con una isoterma favorable manteniendo una onda compacta.

A continuación una breve descripción de cada uno de los tipos de isotermas:

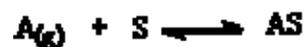
- **Tipo I:** denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.
- **Tipo II:** es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

- **Tipo III:** corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto)
- **Tipos IV y V:** corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren).

### **I.1.3 Modelos que describen las isothermas de adsorción**

**I.1.3.1 Modelo de Langmuir:** asume que todos los sitios de adsorción son idénticos, esto significa que la superficie del sólido es perfectamente homogénea y que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, es la isoterma clásica para una superficie, y la más popular de todas las isothermas lineales (M. Suzuki, 1993).

Podemos 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 y AS representa una molécula de A adsorbida o un sitio desocupado sobre la superficie.

La constante de equilibrio puede expresarse

$$K = \frac{X_{as}}{X_s p} \quad \text{Ec. I}$$

Donde  $X_{as}$  es la fracción molar de sitios ocupados en la superficie,  $X_s$  es la fracción molar de sitios libres en la superficie y p es la presión del gas. Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento  $\theta$ .

Entonces, la velocidad  $v_1$  de adsorción o condensación de moléculas gaseosas sobre la superficie será proporcional a la fracción de los lugares sin ocupar  $1 - \theta$  y a la presión  $p$ :

$$v_1 = K_1 * (1 - \theta) * p \quad \text{Ec. II}$$

La velocidad  $v_2$  de adsorción de las moléculas unidas a la superficie será proporcional a la fracción de superficie ocupada  $\theta$ , es decir:

$$v_2 = K_2 * \theta \quad \text{Ec. III}$$

Y en equilibrio cuando  $v_1 = v_2$  :

$$K_1 * (1 - \theta) * p = K_2 * \theta \quad \text{Ec. IV}$$

Y de esto, ordenamos términos y se llega a;

$$\theta = \frac{K_1 * p}{K_2 + K_1 * p} = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right) * p}{1 + \left(\frac{K_1}{K_2}\right) * p} \quad \text{Ec. V}$$

Ahora, sustituyendo  $K_1/K_2$  por  $b$  y  $\theta$  por  $Y/Y_m$ , siendo  $Y$  la masa de gas adsorbida por gramo de adsorbente a la presión  $p$  y temperatura constante, e  $Y_m$  la masa del gas capaz de adsorber un gramo del adsorbente cuando la monocapa esta completa, se alcanza la fórmula:

$$Y = \frac{Y_m * b * p}{1 + b * p} \quad \text{Ec. VI}$$

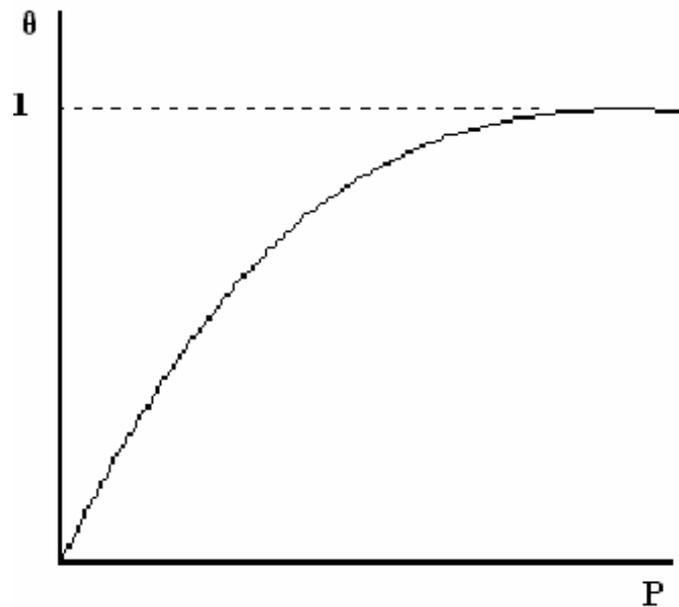


Figura I.1.5 Isoterma de Langmuir (Branauer,1940).

La figura anterior es conocida como *isoterma de Langmuir*, la cual, invirtiéndola y multiplicando todos sus términos por  $p$ , puede escribirse de la siguiente forma, ordenada para la representación gráfica linealizada:

$$\frac{p}{Y} = \frac{1}{Y_m * b} + \frac{p}{Y_m} \quad \text{Ec. VII}$$

Pues al representar  $p/Y$  frente a  $p$  debe obtenerse una línea recta, en la que  $Y_m$  y  $b$  pueden calcularse a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen.

En el caso de la adsorción de solutos procedentes de las disoluciones, también pueden aplicarse estas mismas ecuaciones, sin más que sustituir la presión  $p$  del gas por la concentración  $C$  del soluto:

$$\frac{C}{Y} = \frac{1}{b * Y_m} + \frac{C}{Y_m} \quad \text{Ec. VIII}$$

En donde  $C$  es la concentración de equilibrio de la sustancia a adsorberse,  $Y$  es la cantidad de sustancia adsorbida, en miligramos por gramo de sustrato sólido, es decir,  $Y = x/m$ , y  $b$  e  $Y_m$  son constantes.

Representando gráficamente  $C/Y$  contra  $C$ , se pueden determinar las constantes  $Y_m$  y  $b$  a partir de la pendiente y la intersección de la línea. Conociendo  $Y_m$ , podemos calcular la gráfica de superficie cubierta. Como lo indica la siguiente figura (Langmuir, 1918):

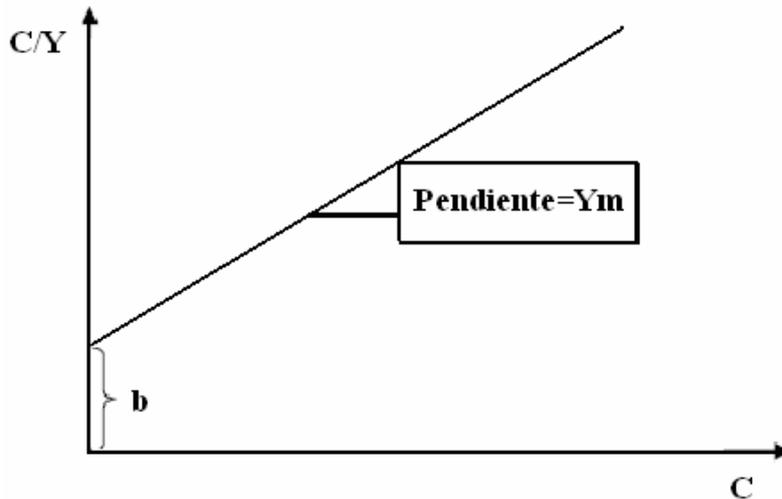


Figura I.1.6 Isoterma de Langmuir linealizada. (Branauer, 1940)

En 1918 Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

- La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes
- Solo se adsorbe una molécula sobre cada posición
- Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre si, no existen interacciones laterales).

Las suposiciones usadas en la deducción de Langmuir no son completamente verdaderas esto constituye una limitación para el uso del modelo (Sabotka, 1954):

- Las posiciones de adsorción no son totalmente equivalentes, en la superficie aparecen bordes, esquinas. Se ocuparán primero aquellas posiciones que den lugar a la formación de un enlace más estable.

- Las interacciones entre las moléculas adsorbidas pueden ser significativas, influyendo el grado de ocupación sobre la afinidad entre adsorbato y adsorbente

Como consecuencia de los dos puntos anteriores la entalpía de adsorción disminuirá a medida que  $\theta$  aumenta ya que primero se ocupan las posiciones de mayor energía de enlace (Farrauto, 1997) y también a medida que la superficie se llena aumentan las repulsiones entre especies adsorbidas. Por lo tanto, la entalpía de adsorción no será constante.

- Puede existir movilidad de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie, dando lugar a la ocupación de posiciones distintas.
- Sobre la monocapa quimi-sorbida pueden formarse otras capas por fisisorción.

***1.1.3.2 Modelo de BET:*** la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas (Brunauer, 1940).

La isoterma mas usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) denominada isoterma BET.

Para su deducción se parte de tres supuestos:

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula.

El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. Para su cálculo, de forma equivalente a la deducción de la isoterma de Langmuir, se establece la condición de equilibrio para cada una de las capas formadas, definiendo el número de posiciones de adsorción con  $j$  moléculas adsorbidas.

El método de Brunauer-Emmett-Teller localiza la adsorción a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples. El [desarrollo](#) se puede resumir en la siguiente forma:

$$\frac{p}{Y} = \frac{1}{Y_m * b} + \frac{p}{Y_m} \quad \text{Isoterma de Langmuir} \quad \text{Ec. IX}$$

W Brunauer, Emmet y Teller adaptaron esta ecuación para adsorción en capas múltiples y e llegaron al resultado:

$$\frac{p}{Y * (p - p_0)} = \frac{1}{Y_m * K} + (K - 1) * \frac{p}{Y_m * K * p_0} \quad \text{Isoterma de BET} \quad \text{Ec. X}$$

Donde  $p_0$  es la presión de vapor ó de saturación y  $K$  es una constante para cada temperatura y cada [sistema](#) gas-sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior una gráfica de  $p/Y(p_0-p)$  en función de  $p/p_0$  debe dar una línea recta. Resulta muy significativo que dichas líneas rectas pueden extrapolarse con [seguridad](#) hasta  $p/p_0 = 0$ . La intercepción  $I$  obtenida con esta extrapolación, junto con la pendiente de la línea recta,  $s$ , proporciona dos [ecuaciones](#) de las cuales puede obtenerse  $Y_m$ .

$$I = \frac{1}{Y_m * k} \quad \text{A} \quad \frac{p}{p_0} = 0 \quad \text{Ec. XI}$$

$$S = \frac{(K - 1)}{Y_m * K} \quad \text{Ec. XII}$$

Resolviéndolas para el [volumen](#) de gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene.

$$Y_m = \frac{1}{1 + S} \quad \text{Ec. XIII}$$

El [volumen](#)  $Y_m$  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  $\alpha$ , el área de superficie total está dada por la relación:

$$Sg = \frac{(Y_m * N_0)}{Y} * \alpha \quad \text{Ec. XIV}$$

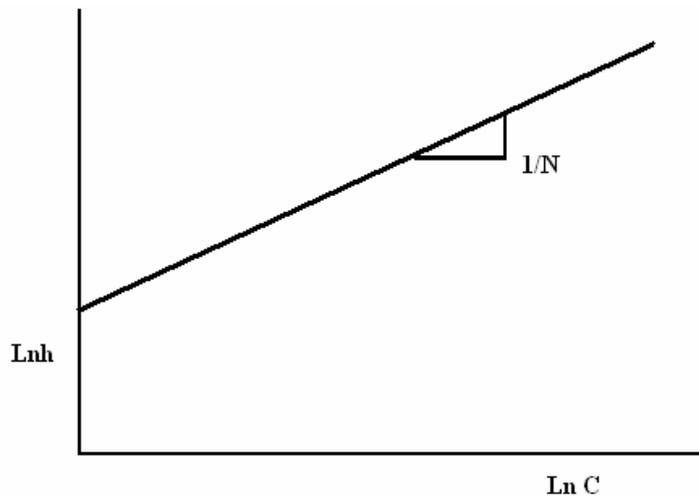
Donde  $N_0$  es el número de Avogadro  $6.02 \times 10^{23}$  moléculas/mol, y  $V$  es el [volumen](#) por mol de gas a las condiciones de  $Y_m$ . Cuando  $Y_m$  se registre a temperaturas y presión normales,  $V = 22400 \text{ cm}^3/\text{mol g}$ .

**1.1.3.3 Otros modelos** (Heck y Farrauto, 1995) las isothermas de Langmuir y BET mencionadas anteriormente se derivan a partir de modelos teóricos. Alternativamente, es posible encontrar funciones matemáticas que ajusten a los datos experimentales para después investigar la base física de este ajuste.

- Isoterma de Freundlich: propuesta a finales del siglo XIX, la isoterma de Freundlich fue una de las primeras [ecuaciones](#) propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución:

$$m = K_c \frac{1}{N} \quad \text{Ec. XV}$$

Donde  $m$  es el número de gramos adsorbidos por gramo de adsorbente,  $c$  es la concentración, y  $k$  y  $n$  son constantes. Midiendo  $m$  como función de  $c$  y representando gráficamente  $\log_{10} m$  contra  $\log_{10} c$ , es posible hallar [los valores](#) de  $n$  y  $k$  a partir de la pendiente y la intersección de la línea.



**Figura I.1.7** Isotherma de Freundlich.

Se puede derivar teóricamente una expresión de este tipo suponiendo que la superficie contiene diferentes tipos de centros de adsorción. Los parámetros de ajuste  $k$  y  $n$  (normalmente entre 1 y 10) son constantes. Se pueden obtener del ajuste lineal de la expresión en forma logarítmica:

$$Lnm = Lnh + \frac{1}{nLnC} \quad \text{Isotherma de Freundlich} \quad \text{Ec. XVI}$$

Esta isoterma no es válida para presiones altas pero es más precisa que la de Langmuir a presiones intermedias. Se utiliza para describir la adsorción de solutos sobre sólidos.

- La isoterma de Temkin: se basa en la siguiente ecuación:

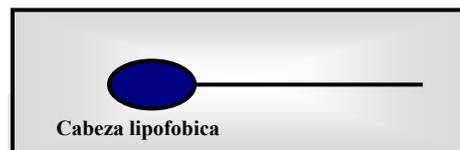
$$\theta = A \ln(BP) \quad \text{Ec. XVII}$$

Donde  $A$  y  $B$  son dos constantes empíricas. Se utiliza para sistemas cuya entalpía de adsorción decrece linealmente con  $\theta$ , factor que no se tiene en cuenta en las isothermas de Langmuir. La representación lineal,  $\theta$  frente  $\ln P$  ( $\theta = A \ln B + A \ln P$ ) permite obtener  $A$  de la pendiente y  $B$  de la ordenada en el origen (Farruto, 1997).

## **I.2 Surfactantes.**

Por definición, un fenómeno interfacial es aquel que se produce en una interfase y cuya existencia está ligada a la presencia de una superficie. Una interfase es la frontera o límite entre dos fases inmiscibles. La propiedad más relevante de la interfase es su área, la cual es en general grande en la mayoría de las aplicaciones de interés (Salager (a), 1987).

En la mayoría de las aplicaciones de interés se encuentra en la interfase un tercer tipo de sustancia llamada surfactante, que significa agente superficial activo. Estas sustancias permiten controlar las propiedades del sistema y según el caso y el uso, se clasifican como jabón, detergente, tensoactivo, emulsionante, dispersante, espumante, humectante, hidrofobante, inhibidor de corrosión, etc. (Salager (b), 1987).



**Figura 1.2.1:** Representación de un surfactante.

Los surfactantes son compuestos capaces de modificar el comportamiento de fase en un sistema determinado, estos pueden representarse por la fórmula L-H, donde H representa un grupo polar (o hidrofílico) y L es un grupo apolar (lipofílico, hidrofóbico), como se muestra en la Figura 1.2.1. El grupo polar es generalmente un grupo funcional que contiene varios átomos (P, S, O, N) o grupos poli-óxido de etileno, mientras que el grupo apolar es en el mayor de los casos una cadena hidrocarbonada del tipo alquil o alquil-benceno y que pueden obtener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno (Salager, 1992).

El comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de las dos tendencias H y L. La palabra tensoactivo se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir sobre la energía libre de Gibbs. Se utiliza la palabra surfactante sólo si la molécula produce un descenso de tensión.

### **I.2.1 Clasificación de los surfactantes:**

Existen diferentes tipos de surfactantes que se pueden clasificar por su estructura molecular o por su forma de disociación en el agua:

- Aniónicos: Se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes, los humectantes. La mayoría tiene una cadena hidrófoba hidrocarbonada y la cabeza es alguno de los grupos carboxilato, sulfato o fosfato.
- No iónicos: No se ionizan en solución acuosa, puesto que poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil.
- Catiónicos: Se disocian en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro cuando se encuentran en solución acuosa. Los surfactantes catiónicos bajan la tensión superficial y forman micelas en medio acuoso o no acuoso. Sin embargo no se usan en general por sus propiedades detergentes o espumantes ya que no son tan buenos detergentes y espumantes como los aniónicos y noiónicos.  
  
Sin embargo los surfactantes catiónicos poseen dos propiedades notables para las cuales no existen substitutos en las demás categorías. De una parte se adsorben en sustratos negativos y por otra parte son bactericidas (Salager, 2004). La mayoría de los surfactantes Catiónicos son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o amonio cuaternario y catión (A<sup>+</sup>).
- Anfóteros: la combinación dentro de una misma molécula de carácter: aniónico y catiónico producen este tipo de surfactantes; los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos son ejemplos de ellos.

En siguiente figura se muestran ejemplos de diversos tipos de moléculas de surfactante:

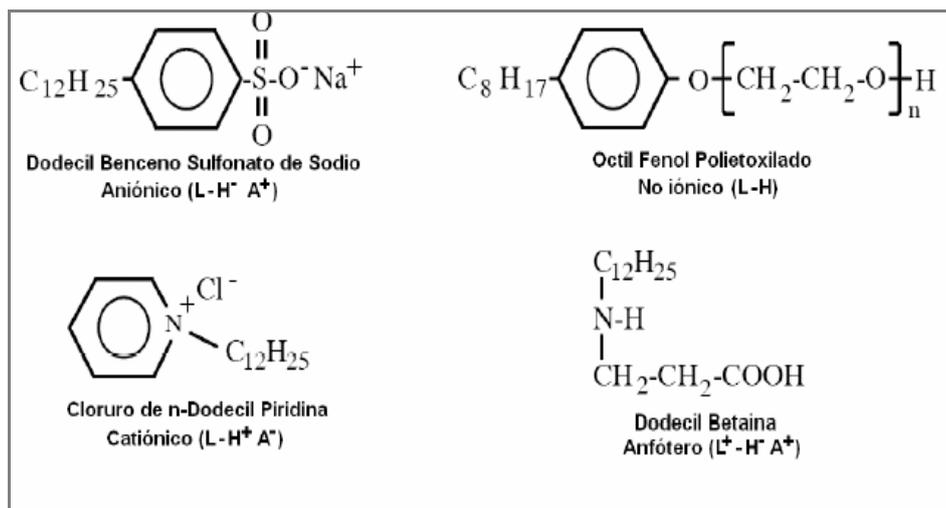


Figura I.2.2 Ejemplos de moléculas surfactantes (Salager, 2000).

### **I.2.2 Propiedades de las soluciones de surfactantes.**

Las propiedades generales y comportamiento de los agentes tensoactivos se deben al carácter dual de sus moléculas, (grupo hidrófilo como: ácidos, éster, amidas, aminas, éter, alcohol, etc. y grupo hidrófobo: como cadenas alquílicas lineales de 8 a 18 carbonos) es así como el antagonismo entre las dos secciones y su equilibrio es la que da al compuesto sus propiedades activas de superficie.

Algunas de las propiedades más resaltantes de estas sustancias se exponen a continuación:

- **Carácter anfífilo:** los surfactantes son sustancias que poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. Es por lo tanto una sustancia química cuya molécula posee una afinidad por las sustancias polares y por las sustancias apolares. Se habla también de una afinidad hidrofílica y lipofílica (o hidrófoba) (Salager (4), 1987).

La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferiblemente en una superficie o interfase. La figura muestra que la ubicación a la superficie o a la interfase es la única forma que tiene un

surfactante para satisfacer su doble afinidad, grupo hidrofílico-agua y grupo apolar-aceite.

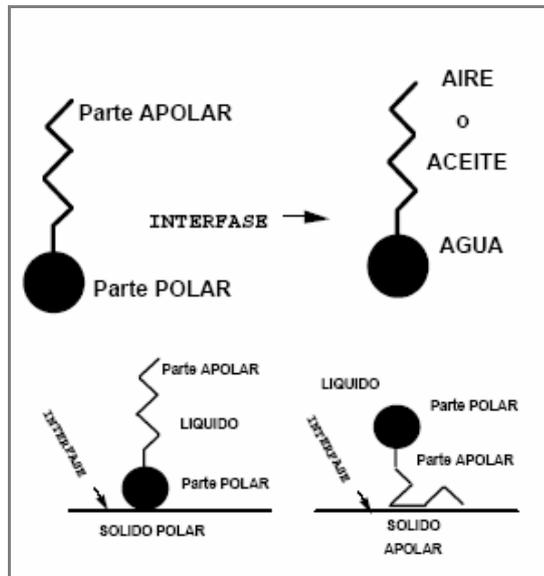


Figura I.2.3 Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase (Rojas, 1995)

- **Adsorción:** cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer su doble afinidad (Salager, (4), 1987).

En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones eléctricas, y por tanto no está limitada a las sustancias del tipo anfífilas.

El agua contiene iones  $H^+$  y  $OH^-$  que poseen la tendencia adsorberse en una superficie sólida, dependiendo del pH; en consecuencia una superficie sólida mojada por agua posee una carga superficial neta no nula. La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción (Salager, 1992).

El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y la o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor.

Cuando las interacciones del medio son muy favorables se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible en la interfase, lo que resulta en la formación de una llamada monocapa.

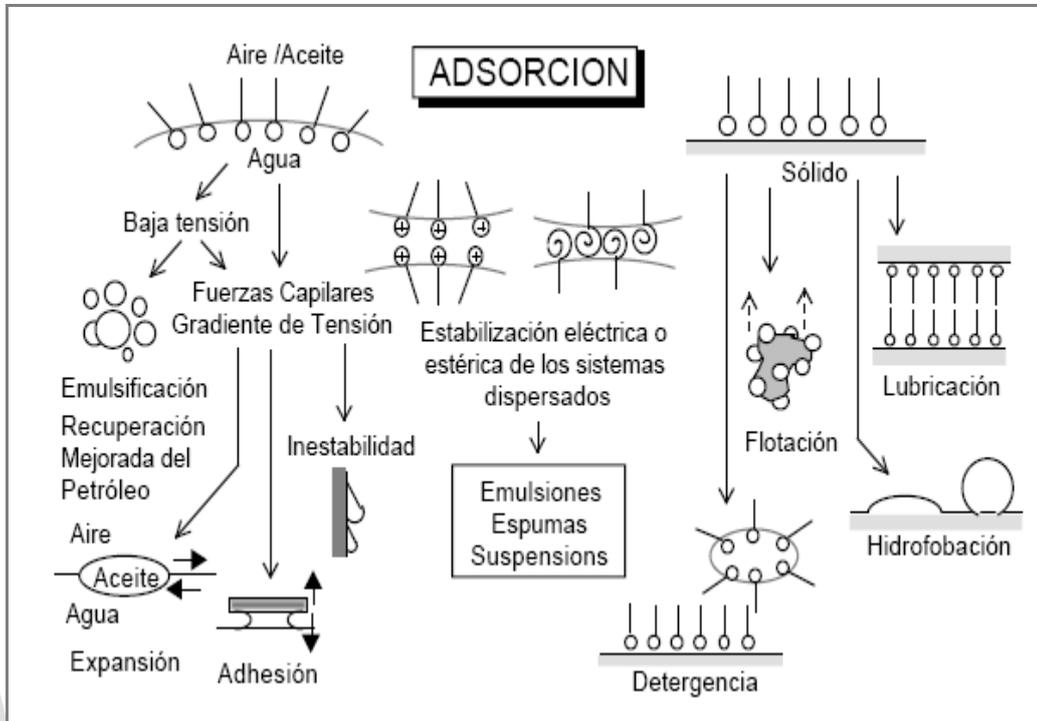
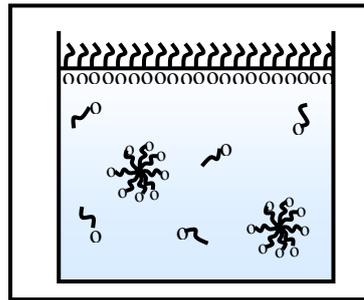


Figura I.2.4 Propiedades resultantes de la adsorción del surfactante en la interfase. (Salager, 1992)

Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa y una superficie metálica, está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación.

- **Asociación:** una propiedad elemental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse.

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el surfactante produce estructuras de asociación llamadas micelas. Las micelas a menudo son esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar se sustrae del ambiente acuoso (Rosen, 1978).



**Figura I.2.5** Fenómenos de Adsorción y Asociación (Salager, 1993)

La concentración micelar crítica o CMC es la concentración a partir de la cual las interacciones Hidrofóbicas prevalecen, estas dominan a las fuerzas que se oponen a la micellización, o sea a las repulsiones entre las partes polares. En la superficie, la agitación térmica y la repulsión eléctrica entre las cabezas se oponen a este tipo de agregación, por consiguiente la disminución de la CMC se favorece por los siguientes factores:

- Aumento de la longitud de la cola del surfactante (en una serie homóloga cada grupo  $\text{CH}_2$  más reduce la CMC a la mitad de su valor).
- Descenso de la temperatura, baja la CMC pero hay un aumento en el tamaño de la micela cerca del punto de enturbiamiento.
- Adición de sales simples reducen la repulsión por efecto pantalla, retrasan la migración de iones de Surfactante.
- **Solubilidad:** Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de solubilización. Pueden solubilizar sustancias apolares

(aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas.

### **I.2.3 Isotermas de adsorción de Gibbs.**

Como ya fue mencionado en anteriores oportunidades cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe. En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola).

La isoterma de adsorción de un tensoactivo ó surfactante orgánico esta dada por la ecuación de Gibbs:

$$\left( \frac{\theta\gamma}{\theta \ln(C)} \right)_{\Gamma} = -R * T * \Gamma \quad \text{Ecu. XVIII}$$

La concentración de surfactante en la superficie en exceso ( $\Gamma$ ) puede ser graficado para calcular la variación del exceso superficial ( $\gamma$ ) con el logaritmo de la concentración (C).

Al agregar un soluto de carácter tensoactivo a la fase acuosa este adsorberá en la interfase. Si la concentración por unidad de área es mayor en la interfase que el seno de la solución entonces hablaremos de un exceso superficial. Aquellas sustancias que bajan la tensión superficial son sustancias que absorben positivamente en la superficie de la solución

La isoterma de adsorción de Gibbs nos da la variación de la tensión superficial según cambie la concentración del soluto y en función de la adsorción, positiva o negativa, de dicho soluto en la interfase. Si el soluto presenta una adsorción superficial relativa al disolvente positiva (su proporción respecto al disolvente es mayor que en el interior de la fase), la tensión superficial disminuye a medida que aumentamos la concentración. Si por el contrario el soluto tiene una adsorción superficial relativa negativa,  $\Gamma_2(1) < 0$ , la tensión superficial aumentará con la concentración.

En general, si el disolvente (componente 1) es agua, podemos observar tres tipos de comportamiento para la tensión superficial en función de la concentración de soluto (componente 2), dependiendo de la naturaleza de este último (Ver figura 1.2.6):

- **Tipo I o sustancias inactivas:** Para estas sustancias, la tensión superficial aumenta ligeramente con la concentración. Es decir, son sustancias que no tienen tendencia a adsorberse en la interfase, sino, por el contrario, se acumulan en el interior de la fase acuosa.

Este tipo de comportamiento lo dan sustancias solubles, que interaccionan fuertemente con las moléculas de disolvente (motivo por el que se acumulan en el interior de la fase acuosa). Para el caso del agua, son sustancias inactivas las sales inorgánicas (NaCl) y otras orgánicas como la sacarosa.

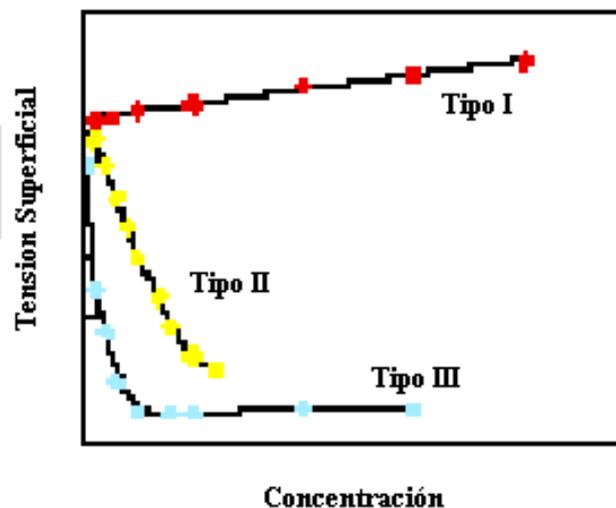


Figura 1.2.6 Isotermas de adsorción de Gibbs (Lyklema, 1995).

Debido a las interacciones con las moléculas de disolvente (ejemplo ion-dipolo para los sólidos iónicos) su situación energética será más estable en el seno de la disolución que en la superficie, donde van a carecer de este entorno tan favorable. Las moléculas de agua establecen fuertes interacciones con estos solutos por lo que un aumento del área superficial requerirá más trabajo para llevar moléculas del interior a la interfase.

- **Tipo II y III**: Para estas tipo de sustancias la tensión superficial se reduce con la concentración siendo esta disminución mucho mas pronunciada en el caso III, por lo que de acuerdo con la isoterma de Gibbs  $\Gamma_2(1) > 0$ . Son sustancias que tienden a adsorberse en la interfase, mostrando una mayor concentración relativa al disolvente que en el interior de la fase acuosa. Dan este comportamiento sustancias sólo parcialmente solubles en el disolvente (Lyklema,1995)

Mientras que la parte polar (por ejemplo grupos ácido, alcohol) interacciona fuertemente con las moléculas de agua, aumentando la solubilidad, la parte hidrocarbonada interaccionara débilmente con las moléculas de agua. La parte hidrocarbonada tenderá a situarse fuera del disolvente ya que de esta manera no rompe las interacciones H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O que son fuertes (puentes de hidrógeno).

Si la cadena hidrocarbonada es grande (con 10 o más átomos de carbono), estas moléculas son muy poco solubles y se acumulan rápidamente en la superficie dando una evolución al tipo III ( $\Gamma$  aumenta rápidamente con la concentración, por lo que de acuerdo con la isoterma de Gibbs,  $\gamma$  disminuye rápidamente con la misma).

En los solutos tipo III la saturación se alcanza rápidamente, por lo que la tensión superficial disminuye muy rápidamente al principio para, una vez alcanzada la saturación, permanecer relativamente constante. Los compuestos de tipo III se denominan agentes tensoactivos o surfactantes.

### **I.3 Fenómenos eléctricos en la interfase sólido-líquido:**

Cuando un sólido o un líquido apolar está en contacto con una solución acuosa de electrólito, se puede decir en forma general que la superficie del sólido o la interfase líquido-líquido presenta un exceso de carga por unidad de área. Un exceso equivalente pero de signo contrario que está ubicado en la fase acuosa a proximidad de la interfase. Ambas distribuciones de carga constituyen la llamada doble carga interfacial. La aparición de carga interfacial se debe a varios fenómenos que se describen a continuación:

- **Superficies sólidas polares:** al producirse una superficie sólida se rompen unos enlaces. En el caso de la sílice, por ejemplo, dicha ruptura produce sitios con cargas positivas o negativas, que al contacto con agua resultan en una hidroxilación.

Por liberación de iones hidrógeno, la sílice hidroxilada produce una superficie negativa. La adsorción relativa de iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> determina la densidad de carga, es decir la carga eléctrica por unidad de área en la superficie ( $\sigma_0$ ).

$$\sigma_0 = e * (\Gamma_{H^+} + \Gamma_{OH^-})$$

Donde los  $\Gamma$  se refieren a las concentraciones adsorbidas (moléculas por unidad de área) y "e" es la carga elemental. Si las concentraciones adsorbidas son iguales, el pH correspondiente se llama "punto de carga cero".

- **Cargas producidas por otros fenómenos:** la presencia de ciertas moléculas dipolares puede modificar el ambiente eléctrico cerca de la interfase, y modificar la distribución iónica en la fase acuosa. La electrización puede también provenir de un fenómeno de fricción, particularmente en ausencia de ionización y de electrólitos.

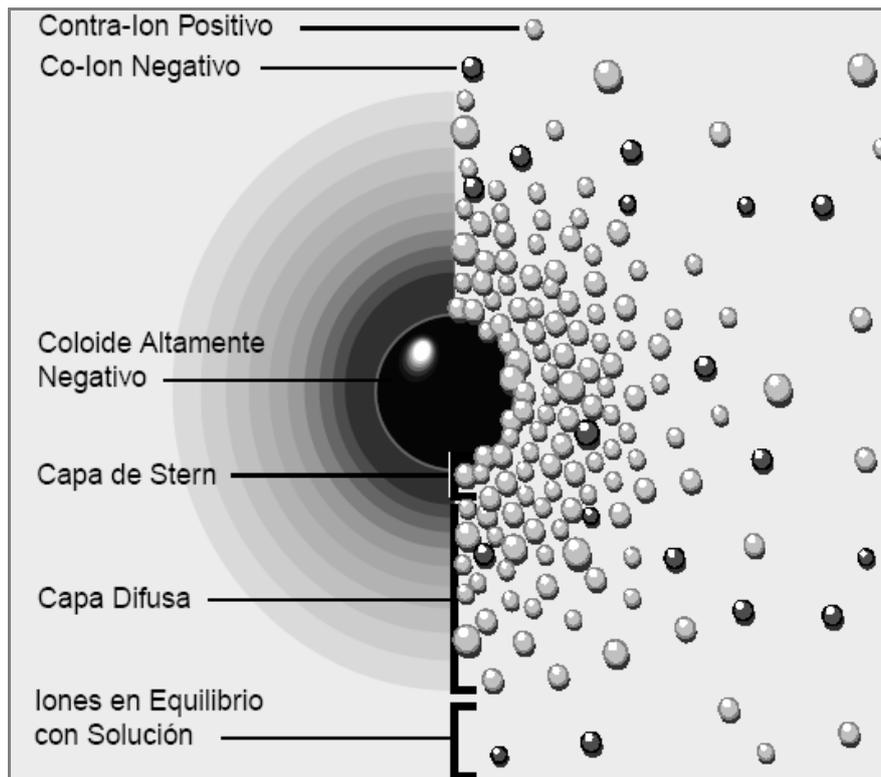
#### **I.3.1 Modelos de la doble capa eléctrica:**

En todos los procesos donde se establece una región de interfase sólido-líquido se genera una distribución de cargas (aún cuando no se aplique un potencial al sólido) conocida como doble capa eléctrica. Es de gran importancia el estudio de los procesos que ocurren a nivel de esta zona puesto que de esta manera se tendrá una mejor comprensión del comportamiento macroscópico del sistema.

En un medio en el que están dispersadas partículas coloidales, pueden hallarse iones con carga contraria a la de las partículas coloidales para mantener la electroneutralidad y se llaman **contra-iones**, pero también pueden existir iones del mismo signo, que son los **co-iones**. La teoría de la doble capa eléctrica trata de la distribución de contra-iones y co-iones en la cercanía de una superficie cargada que está en relación con un medio polar, y por consiguiente, de la extensión de los potenciales eléctricos que aparecen en esta zona.

En su teoría Gouy-Chapman (Derjaguin, 1941) consideraba que al igual que en la partícula, la carga se ubicaba en la superficie, del mismo modo se establecía que el exceso de carga en la solución se ubicaba en una “capa” de solución. Sin embargo esta última suposición no es correcta puesto que existe una distribución de carga hacia el interior de la solución que debe ser tenido en cuenta. En la teoría de Gouy-Chapman se define una capa difusa de iones hacia el interior de la misma.

El exceso de contra-iones cerca de la superficie de la interfase cargada apantalla la atracción electrostática con respecto a los contra-iones más alejados de la superficie; por consiguiente, el potencial eléctrico cae rápidamente al principio, y después más lentamente, al aumentar la distancia. A una distancia infinita de la superficie en donde la distribución de carga es uniforme el potencial se hace cero. El efecto de las fuerzas eléctricas crea, por consiguiente, una doble capa eléctrica “difusa”, llamada con frecuencia la doble capa de Gouy-Chapman.



**Figura I.3.1** Dos maneras de visualizar la doble capa eléctrica, la vista izquierda muestra el cambio de la densidad de la carga. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor de la partícula cargada (Zet-Meter, Inc., 2007).

www.bdigital.ula.ve

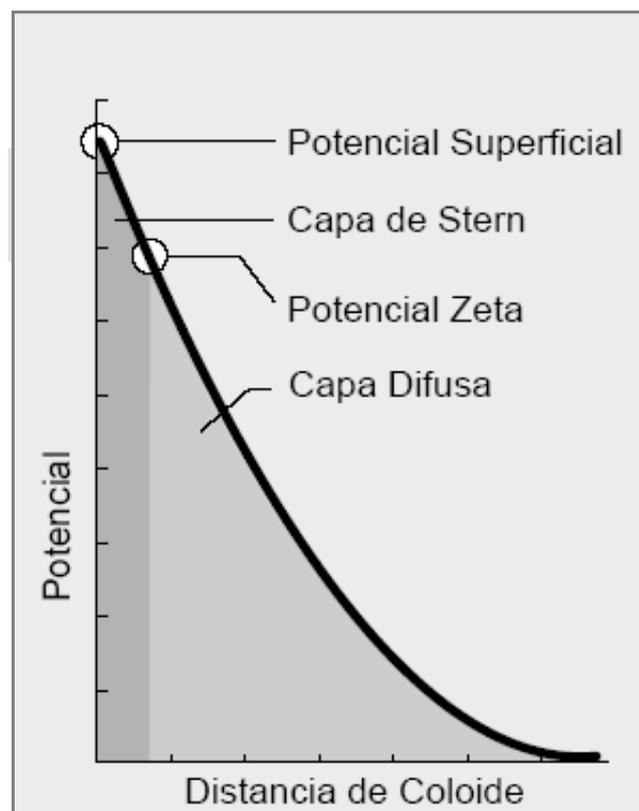
En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga que la partícula (denominada coloide en la figura anterior). Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse de la partícula, mientras que las fuerzas repulsivas de la partícula son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando a la partícula. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca de la partícula y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Inicialmente, la atracción de la partícula negativa hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie de la partícula; esta capa de contra-iones es conocida como la **capa de Stern**. Los contra-iones de la capa de Stern y de la **capa difusa** son los que juntos llamaremos la **doble capa**.

El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución. Stern propuso el modelo de doble capa eléctrica más completo y aceptado, que consiste en la suma de las dos estructuras mencionadas antes.

### **I.3.2 Potencial Z.**

La partícula negativa y su atmósfera cargada positivamente originan un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la interfase y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde la partícula es un indicador de la fuerza repulsiva entre las partículas en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego (figura 1.3.2).



**Figura I.3.2** Potencial Zeta contra Potencial Superficial: La relación entre potencial zeta y potencial superficial depende del nivel de iones en la solución. (Zeta-Meter, Inc., 2007).

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse.

El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento de la partícula puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

### **I.3.3 El Balance de Repulsión y Atracción. La teoría DVLO.**

La teoría DLVO (Verwey y Overbeek; 1948) es la que nos explica el fenómeno de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen.

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la energía neta de interacción.

Dependiendo de los propósitos es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad.

#### ***1.4 Propiedades Generales De Los Sustratos Hidrófilos:***

Para una disertación efectiva de los fenómenos que se suceden en la interfase sólido-líquido se considero necesario profundizar en el estudio de los rasgos físicos y químicos más generales asociados con los sustratos a usar en la investigación, los cuales son Arena y Caolín. El principal componente de ambos sustratos es la sílice, al respecto existe una significativa proporción de literatura disponible concerniente a la estructura química del mismo.

En la interfase sólido-líquido, se desarrolla una carga superficial como consecuencia del equilibrio interfacial que implica al potencial determinado por los iones; dando lugar a puntos superficiales positivos, negativos y para algunos sistemas, sitios neutros. La carga sobre los coloides minerales depende de la naturaleza del coloide, pH, la fuerza iónica, y otras condiciones de la solución. Para óxidos en solución de electrólitos simples la carga es típicamente positiva en pH bajo, y eventualmente se hace negativa a medida que aumenta el pH. Esta variabilidad de carga es causada por la liberación de protones o grupos hidroxyl.

##### ***1.4.1 Superficie Química del Caolín:***

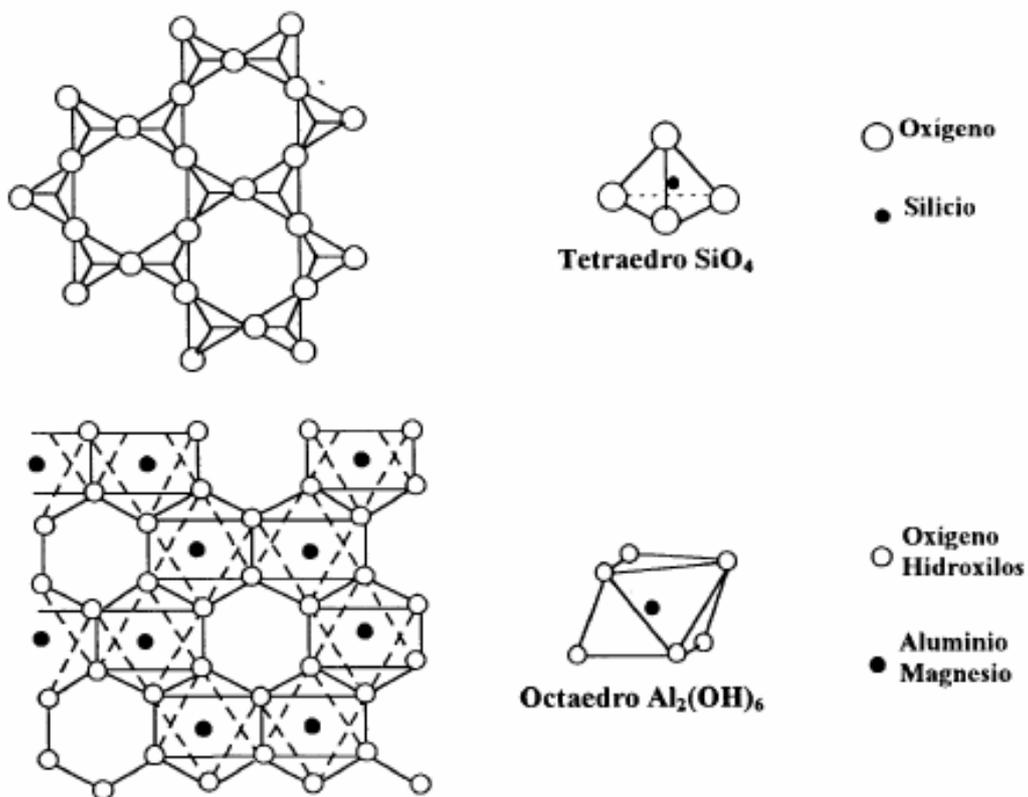
El caolín es una arcilla perteneciente al grupo de silicatos de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente. El término caolín se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita; su peso específico es de 2,6; su dureza es 2; de color blanco, puede tener diversos colores debido a las impurezas; brillo generalmente terroso mate; es higroscópico y su plasticidad es de baja a moderada (P. Lazlo, 1990).

Otras propiedades importantes son su inercia ante agentes químicos, es inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión; resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo y tiene elevada refractariedad y facilidad de dispersión. Es compacto, suave al tacto y difícilmente fusible.

La caolinita es un mineral de la arcilla de composición química  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Es un mineral acodado del silicato, con una hoja tetraédrica ligada a través de los átomos de oxígeno a una hoja octaédrica de los octaedros de la alúmina.

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (figura I.4.1).

La estructura final resulta de la condensación de ambas capas para formar las láminas. Para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1; son dos de cada uno, tipo 2:2. (Souza, 1975)



**Figura I.4.1.** Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y Octaédrica (inferior) de la arcilla Caolín. ( Bosch y Schifler,1997)

El  $\text{Si}^{+4}$  y el  $\text{Al}^{+3}$  de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado *sustitución isomórfica*, es responsable de muchas propiedades de los minerales de arcilla.

- Propiedades Físico-Químicas: las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:
  - Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a  $2\ \mu\text{m}$ ).
  - Su morfología laminar (filosilicatos)
  - Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

- Superficie específica: la superficie específica o área superficial de una arcilla de caolín se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-líquido depende directamente de esta propiedad.

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas (Calvet, 1971):

- Caolín de elevada cristalinidad hasta  $15\ \text{m}^2/\text{g}$ .
- Caolinita de baja cristalinidad hasta  $50\ \text{m}^2/\text{g}$ .
- Halloisita hasta  $60\ \text{m}^2/\text{g}$ .

- Capacidad de Intercambio catiónico: es una propiedad fundamental de las Caolinitas. Son capaces de cambiar los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. Así, un catión  $\text{Si}^{+4}$  puede ser reemplazado por un  $\text{Al}^{+3}$ , y un catión  $\text{Al}^{+3}$  por un  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  (R.E. Grim, 1992).

Debido a esto, se ha provocado una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlaminar (cationes de cambio), lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación. (R. Calvet, 1971)

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes (S.W. Bailey, 1980):

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio.

Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina (Ver figuras).

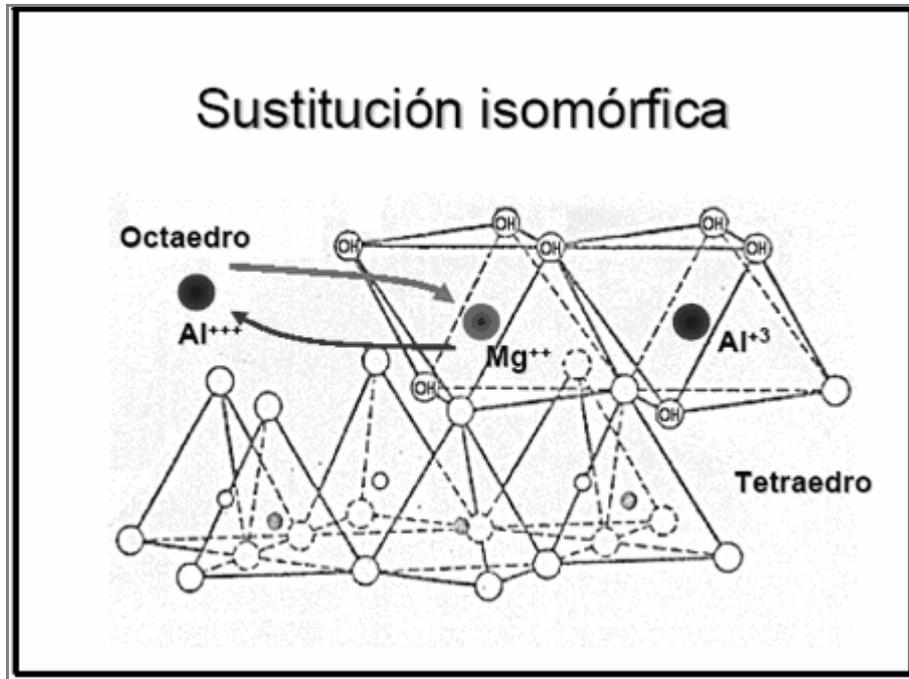


Figura I.4.2. Representación esquemática de la sustitución isomórfica en la capa tetraédrica y Octaédrica de la arcilla Caolín. (R.E. Grim, 1992)

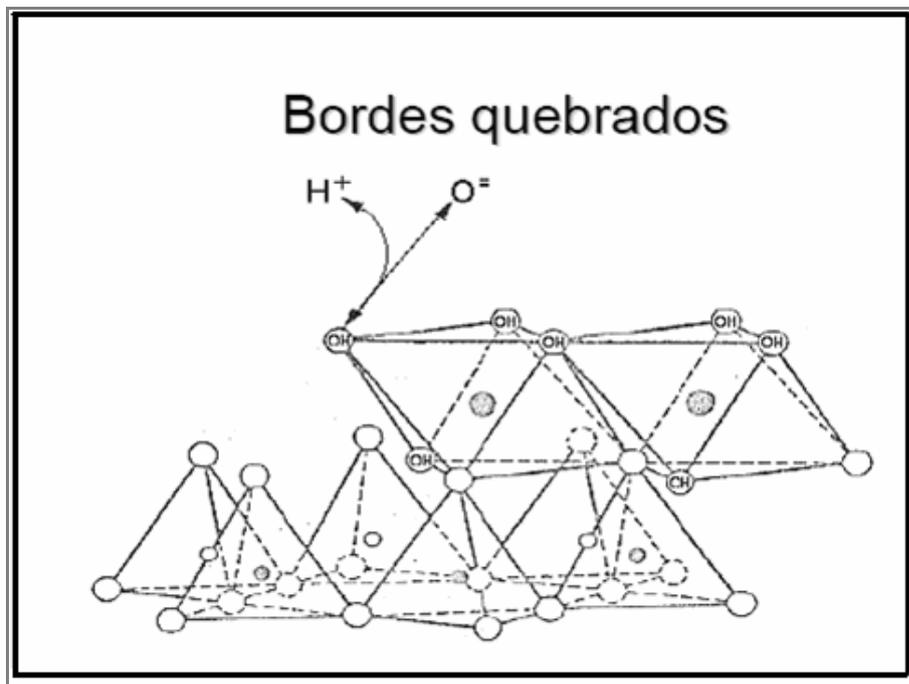


Figura I.4.3. Representación esquemática de los bordes cristalinos, químicamente activos (R.E. Grim, 1992).

A continuación se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en  $m_{eq}/100\text{ g}$ ) (Calvet, 1971):

- Kaolin: 3-5
- Halloisita: 10-40
- Illita: 10-50
- Clorita: 10-50
- Vermiculita: 100-200

#### ***1.4.2 Química Superficial de la Arena:***

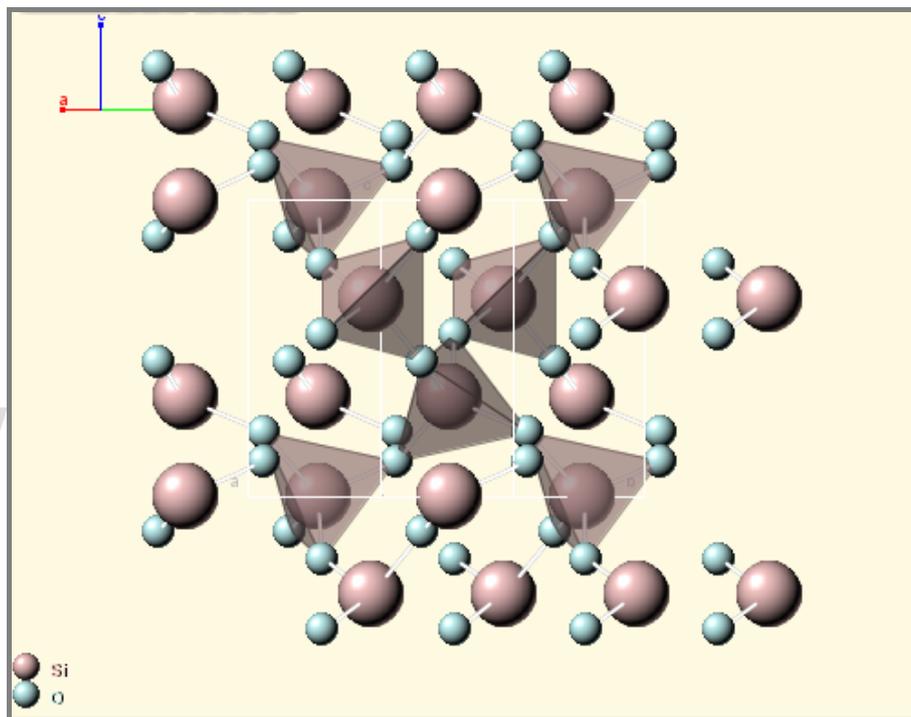
Es un mineral perteneciente al grupo de silicatos. Los silicatos están compuestos primordialmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre, estos se combina con diversos elementos metálicos para producir silicatos; el grupo mineral más extenso y mas variado. Por lo general, los silicatos son duros, transparentes translúcido y de densidad media. Se suelen agrupar por como se disponen los átomos de silicios y oxígeno, cada uno de los primeros está rodeado por cuatro de los segundos. La arena esta compuesto primordialmente por cuarzo (sílice) con una pequeña porción de mica, feldespato, magnetita y otros óxidos resistentes (Bailey; 1980).

La arena es un material granular compuesto de partículas finas de roca. Técnicamente es una roca natural, finalmente dividida. Se compone de partículas o gránulos, con tamaños desde de 0.0625mm hasta 2mm. Una partícula individual en esta gama de tamaños es un grano de la arena.

La arena se divide comúnmente en cinco subcategorías basadas en tamaño: arena muy fina (1/16 - 1/8 milímetro), arena fina (1/8 milímetro - 1/4 milímetro), arena media (1/4 milímetro - el 1/2 milímetro), arena gruesa (el 1/2 milímetro - 1 milímetro), y arena muy gruesa (1 milímetro - 2 milímetros) (Bailey; 1980).

El componente más común de la arena, es el dióxido del silicio, o  $\text{SiO}_2$  (Fig. I.4.4), generalmente bajo la forma de cuarzo, que, debido a su inercia química y dureza considerable, es resistente al desgaste por la acción atmosférica. La composición de la arena es altamente variable, dependiendo de las fuentes y de las condiciones locales de la roca.

El punto isoeléctrico de la sílice en agua ocurre aproximadamente a pH 2, luego la densidad de carga negativa se mantiene bastante baja hasta pH 6 y finalmente, entre pH 6 y 11 aumenta rápidamente (Bailey; 1980).



**Figura I.4.4.** Química superficial de la sílice. (Avendaño, 2008)

En general la arena y el caolín pertenecen al grupo de *zeolitas* naturales las cuales no son más que aluminosilicatos cristalinos microporosos, con estructuras bien definidas que constan de un andamiaje formado por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  y  $[\text{AlO}_4]^{-5}$ , unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices (Dyer, 1988). El andamiaje contiene canales y huecos ocupados por cationes metálicos alcalinos y moléculas de agua. Los tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo, la sustitución de Si(IV) por Al(III) crea un desequilibrio de carga, y ocasiona que cada tetraedro de  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  tenga una carga negativa (sitio catiónico).

La neutralidad total de la estructura de la zeolita se preserva equilibrando cada tetraedro de  $[AlO_4]^{-5}$  con una carga positiva que la proporcionan los cationes intercambiables ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ) unidos electrostáticamente a la estructura de la zeolita (Bosch y Schifter, 1997). Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes.

La capacidad de intercambio iónico de los aluminosilicatos es básicamente una función del grado de sustitución del Silicio por Aluminio en la estructura de la zeolita. En sus estudios en el año 2001, Leiva Ramos determinó que a mayor sustitución se tiene mayor deficiencia de carga y, por lo tanto, mayor cantidad de cationes se pueden intercambiar. Sin embargo, en la experiencia se sabe que la capacidad de intercambio obedece a otros factores tales como: naturaleza del catión (carga, tamaño, etc.), temperatura, concentraciones del catión y co-ion en solución y características estructurales de la zeolita.

La aplicación de zeolitas naturales para la remoción de metales pesados en solución acuosa ha sido reportada en varios trabajos (Kesraoui-Ouki y col., 1993; Leyva-Ramos y col., 2001). Se ha demostrado que la capacidad de intercambio de los aluminosilicatos naturales depende del tratamiento que reciba así como también de su tipo y origen. Los aluminosilicatos se puede modificar tratándola por intercambio catiónico y su capacidad de intercambio catiónico depende del catión que se use en el tratamiento (Loizidou y Townsend, 1987).

## **I.5 Adsorción De Surfactantes en La Interfase Sólido-Líquido.**

La adsorción de un soluto en la interfase sólido-líquido resulta en un incremento de la concentración local ó concentración superficial, cuando esta excede la concentración global de la solución es porque existen interacciones favorables en la interfase, esto induce por lo tanto a la formación de lo que normalmente se denomina un exceso superficial.

En general, la adsorción de surfactantes es gobernada por un gran número de fuerzas tales como; intercambio iónico, enlaces covalentes, interacciones electrostáticas, interacciones no polares entre las especies adsorbidas, interacciones laterales, solvatación y desolvatación entre otras. (Somasundaran, AIChE Symposium Series, 1975). La adsorción total es usualmente el resultado de la combinación de algunas de las fuerzas mencionadas anteriormente. (Fuerstenau, 1971).

Para solutos simples, el comportamiento de la adsorción no es complicado y puede ser modelado exactamente en base a la interacción entre la especie adsorbida y la superficie del sustrato, este tipo de adsorción es interpretada generalmente usando las isotermas de Langmuir, la cual describe adecuadamente el comportamiento de la adsorción sobre el nivel de una capa formada (monocapa).

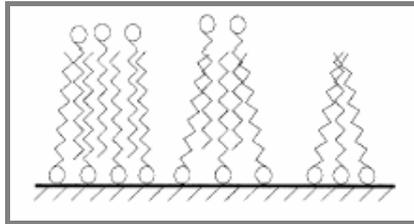
El comportamiento de una molécula de *surfactante* en una interfase sólido-líquido es más complicada, ya que existen distintas contribuciones debidas a interacciones superficie-superficie, superficie-anfífilo, anfífilo-anfífilo, superficie-agua, agua-electrolito, electrolito-anfífilo, interacciones del contra-ión y del co-ión con el sistema en general etc.

### **I.5.1 Fuerzas Que Operan En La Adsorción De Surfactantes Catiónicos.**

Existe un número de mecanismos por los cuales las moléculas de surfactante pueden ser adsorbidos dentro de sustratos sólidos, en una solución acuosa. Para cada sistema surfactante-sólido, se incluyen o no algunos de los términos que a continuación

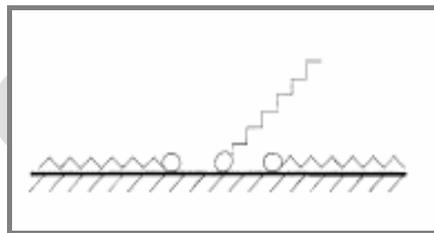
se mencionaran dependiendo del tipo de sólido, tipo y concentración del surfactante, tipo y concentración de electrolito, pH, temperatura etc.

- Intercambio Iónico: reemplaza los contra iones adsorbidos dentro del sustrato de la solución por iones de surfactante que tengan una carga similar.
- Emparejamiento Iónico: la adsorción de iones del surfactante de la solución hacia los sitios con cargas opuestas desocupados por los contra-iones.
- Vinculación Hidrofoba: la adsorción ocurre por este mecanismo cuando hay una atracción entre un el grupo hidrófobo de molécula del adsorbato (en nuestro caso el surfactante) y una molécula presente en la solución.
- La Adsorción por la Polarización de Electrones  $\pi$ : ocurre cuando el surfactante contiene núcleos aromáticos y el adsorbente sólido tiene sitios fuertemente positivos, la atracción, entre el electrón de los núcleos aromáticos del adsorbato y sitios positivos del adsorbente resultan en la adsorción.
- Adsorción por Fuerzas de Dispersión: interacciones producidas por fuerzas de Van Der Waal entre sustratos y moléculas no polares, y son 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.
- Puentes de Hidrógeno: es el proceso de enlace polar entre el hidrógeno de una molécula y un átomo cargado negativamente 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.(Zhang, Somasundaran; 2006)
- Interacciones Hidrofóbicas Laterales: existe una concentración en la cual las moléculas de surfactantes tienden a formar agregados bidimensionales (*concentración Hemimicelar*) en la interfase sólido-líquido, causando un abrupto incremento de la densidad de adsorción, este hecho se produce por la interacción de las cadena hidrocarbonada de los monómeros entre si, como lo ilustra la siguiente figura:



**Figura 1.5.1** Interacciones Hidrofóbicas laterales (Paulo C. Pavan, 1998).

- Interacción Hidrofóbica entre la Cadena Hidrocarbonada y los Sitios Hidrofóbicos sobre el Sustrato: en este caso las moléculas de surfactante se atan a sitios hidrofóbicos sobre la superficie del sustrato con la cadena hidrocarbonada alineada paralelamente (ver figura) a la superficie a bajas concentraciones. Este hecho corresponde al segundo paso de la isoterma de adsorción.



**Figura I.5.2** Interacciones entre la cadena hidrocarbonada y los sitios hidrofóbicos del sustrato (Paulo C. Pavan, 1998).

- Energía de Desolvatación: se produce cuando la cabeza de grupo hidratada del surfactante, se desplaza del seno de la solución a la región interfacial, y se produce la remoción parcial del agua de solvatación secundaria alrededor de la cabeza del surfactante. En contraste con otras fuerzas la energía de desolvatación es desfavorable para el proceso de adsorción de surfactante (Rui Zhang,2006).
- Interacciones Electrostáticas: son básicamente las interacciones eléctricas que se dan entre el surfactante y el sustrato.

### **I.5.2 Isotermas De Adsorción De Surfactantes:**

Las isotermas de adsorción son tradicionalmente determinadas por el método de “Depletion” o de agotamiento del surfactante en la solución debido a la adsorción (Rose, Wiley Interscience, 1989).

Una cantidad conocida de sólido finamente dividida de área específica conocida se agrega a un volumen conocido de una solución acuosa del surfactante en una concentración conocida. Después del equilibrio, la superficie en exceso es determinada por el cambio en la concentración del surfactante en la solución. Con la finalidad de facilitar la medición de la concentración se usan surfactantes con grupos *activos espectroscopicamente* y que permitan visualizar actividad en **UV-Visible** (D.B. Hought, 1983).

En la interfase sólido-liquido, la gráfica de la cantidad de surfactante adsorbido por unidad de masa o de área de sólido por variación de la concentración de adsorbente Vs. la concentración de equilibrio es llamada isoterma de adsorción. Esta es una medida de la extensión de superficie que es cubierta por las moléculas de adsorbente, en consecuencia constituye una herramienta útil para estudiar las propiedades interfaciales en muchas aplicaciones prácticas, además que muchos procesos interfaciales están relacionados al equilibrio de adsorción de surfactante.

#### **I.5.2.1 Análisis de la Isoterma de Adsorción:**

Mucha de la literatura concerniente a isotermas de adsorción indaga la morfología de la capa adsorbida, como consecuencia se han propuesto modelos que pretenden explicar los rasgos de la isoterma, particularmente a la concentración de exceso superficial de saturación donde normalmente se ha interpretado como el punto donde se forman monocapas o bicapas de surfactante adsorbido.

Las isothermas de adsorción pueden proporcionar información particularmente útil acerca de las interacciones electrostáticas que ocurren a bajas concentraciones del surfactante y también exploran la manera en que la carga de la superficie se adapta a las condiciones de la solución y como el exceso superficial se altera. En general, las isothermas de adsorción son interpretadas por discernimiento o entendimiento de los cambios en la tasa de incremento del exceso superficial con respecto a la concentración. Esto permite dividir la isoterma en regiones y de esta manera examinar la estructura presente en cada región de surfactante adsorbido (Atkin, Craing, 2003).

Al dar una primera mirada a estos modelos nos pueden parecer fundamentalmente diferentes, pero dentro de los datos actuales, ellos tienen mucho en común. Los principales modelos usados para interpretar las isothermas de adsorción son (Atkin, Craing, 2003):

- El modelo de las cuatro regiones.
- El modelo de 2 pasos.

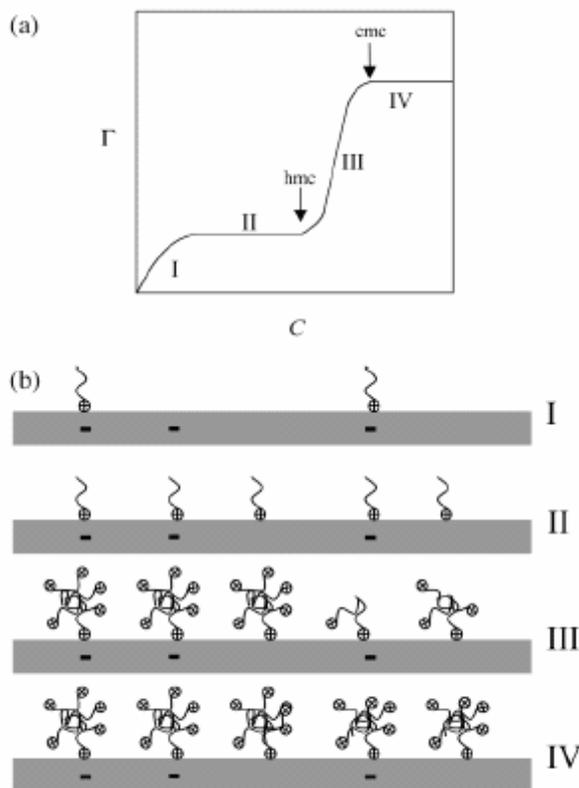
Ambos modelos dividen la isoterma en 4 secciones y existe un acuerdo acerca de la orientación del surfactante adsorbido en la interfase en la mayoría de las regiones. La principal diferencia entre los modelos pertenece a la región en la cual se inicia la agregación hemimicelar, entiéndase, que en la presente investigación la *hemimicela* es una estructura esférica con grupos iónicos del surfactante que apuntan tanto hacia el sustrato como hacia la solución, la cual es formada durante la agregación hemimicelar. La agregación hemimicelar no es más sino la concentración en la cual se observa un aumento rápido y notable del exceso superficial, indicando que existe una cooperación en el proceso de adsorción, este incremento es atribuido a la formación y crecimiento de unos agregados adsorbidos o hemimicelas y la concentración a la cual ocurre este aumento rápido del exceso superficial se conoce como concentración hemimicelar (hmc) :

- El modelo de las cuatro regiones predice que la formación de la hemimicela tiene lugar en la segunda región.
- El modelo de los 2 pasos tiene que la formación de la hemimicela tiene lugar a concentraciones de la solución más altas en la tercera región.

En estudios más recientes, los datos de isoterma a menudo son asociados con otra información que permite la determinación más exacta de la naturaleza de adsorción. La carga superficial, el potencial zeta, la concentración del contraión, el pH de la solución y la conductividad de la solución han sido contrastados con el exceso superficial.

- **El Modelo De Dos Pasos:** expresadas en una escala lineal, este tipo de isoterma de adsorción típicamente muestran dos regiones de meseta, y un aumento agudo del exceso superficial cerca de la cmc. (Figura 1.5.3). Muchas descripciones de isoterma de dos pasos están referenciadas en la literatura para una amplia variedad de combinaciones de surfactante-sustrato.

La forma de la isoterma puede ser interpretada como una monocapa sobre superficies hidrófobas y una bicapa sobre superficies hidrófilas. Una excepción notable es el estudio de Gao (Gao, 1987), sobre la adsorción de haluros de alquilpiridinio en sílice, determinando dos regiones de meseta en la isoterma de adsorción.

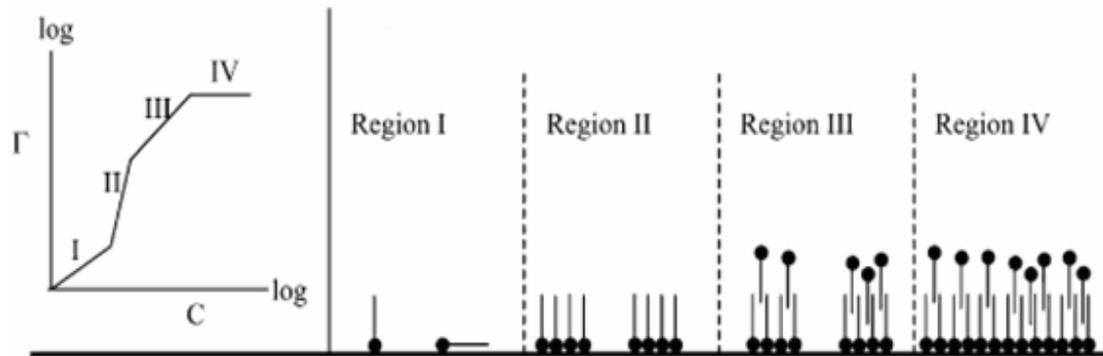


**Figura I.5.3** Modelo de dos pasos para la adsorción de surfactantes catiónicos en sílice. a) Forma general de la isoterma. b) Modelo de adsorción propuesto (Gao, 1987).

Las regiones de meseta estaban a concentraciones bajas de surfactante, antes de la hmc, o concentración hemimicelar crítica y la meseta de saturación observada encima de la cmc. Las regiones sugeridas eran una región de bajo exceso superficial (I), una primera región de meseta (II), una región de interacción hidrófoba (III), y una segunda meseta (IV).

- Región I: se sugiere que el surfactante se adsorbe vía interacciones electrostáticas con el sustrato de sílica. El exceso superficial es determinado principalmente por la carga superficial. La adsorción es escasa, entonces las interacciones entre moléculas adsorbidas del surfactante son insignificantes.
  - Región II: la carga de superficie del sustrato ha sido neutralizada. Sin embargo, la actividad del surfactante en solución no es suficiente para conducir a cualquier forma de agregación en la interfase, así los surfactantes todavía serán adsorbidos como monómeros.
  - Región III: El aumento abrupto de la tasa de adsorción alrededor de la hmc denota el inicio de la región III. En esta región, la concentración del surfactante en solución es suficiente para conducir a interacciones hidrófobas entre monómeros. Los monómeros son adsorbidos electrostáticamente en la región II, y como se piensa, actúa como anclas (o sitios de nucleación) para la formación de hemimicelas. En la región III la estructura hemimicelar no necesariamente fue totalmente formada.
  - La región IV: por encima de la cmc, presenta conjuntos totalmente formados con altos niveles de saturación de cobertura superficial. (Gao, 1987).
- 
- **El Modelo De Cuatro Regiones:** mientras el análisis 'de dos pasos' explica suficientemente muchos de los rasgos comunes de isothermas de la adsorción, no es el único método de evaluación disponible. Somasundaran y Fuerstenau propusieron el modelo de orientación de cuatro regiones para la interpretación de isothermas de adsorción de surfactantes en un gráfico log-log.

La ventaja primaria de usar un gráfico log-log consiste en que amplifica los rasgos de la isoterma en valores de exceso superficial bajos. La forma general de isotermas trazadas en esta manera, y la morfología de estructuras adsorbidas asociadas con cada región es representada esquemáticamente en la siguiente figura:



**Figura I.5.4** Modelo de cuatro pasos para la adsorción de surfactantes catiónicos, forma general de la isoterma y modelo de adsorción propuesto (Somansundaran, 1997).

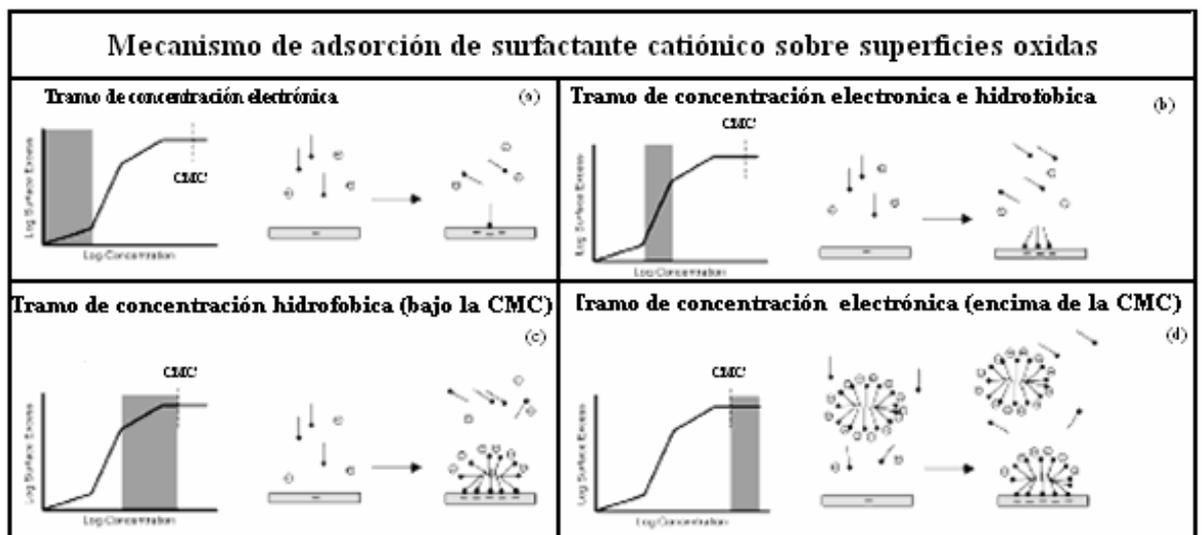
- **Región I:** de la isoterma, monómeros del surfactante son adsorbidos electrostáticamente al sustrato, con grupos delanteros en contacto con la superficie. Las cadenas hidrocarbonadas del surfactante pueden actuar recíprocamente con cualquier región hidrófoba del sustrato. La región II implica la interacción lateral fuerte entre monómeros adsorbidos, causando la formación de conjuntos primarios. Usando diferentes técnicas se ha observado que los surfactantes son adsorbidos con grupos delanteros que apuntan hacia la superficie mientras los grupos de cola hidrofóbicos apuntan hacia la solución. Esto crea zonas hidrofóbicas en la superficie. En el modelo de cuatro regiones, el agregado formado se conoce como hemimicela. Se cree que el incremento en el exceso superficial en la zona III es debido al crecimiento de estructuras de la zona II, sin el aumento en la superficie de agregados del surfactante. La presencia de grupos de cabeza apuntando hacia la solución vuelve a la superficie hidrofílica una vez más.
- **Región II:** la transición entre la región II y la región III es debida a la neutralización de la carga superficial.

- **Región III:** se cree que el incremento en el exceso superficial en la zona III es debido al crecimiento de estructuras de la zona II, sin el aumento en la superficie de agregados del surfactante. La presencia de grupos de cabeza apuntando hacia la solución vuelve a la superficie hidrofílica una vez más.
- **Región IV:** Finalmente, en la región IV, la morfología de la superficie se asume como una bicapa totalmente formada. Incrementos mayores en la concentración de surfactante no con lleva a ningún cambio en el exceso superficial (Somansundaran, 1997).

### **I.5.3 Análisis De Los Mecanismos De Adsorción:**

Si dividimos la isoterma de la adsorción en tres zonas de concentración, en cada una ocurre un proceso de la adsorción distinto. Esta la zona de concentración creciente, el zona de concentración electrostática, la zona de concentración electrostática hidrófoba y la zona de concentración hidrófoba. (Figura I.4.5)

Nótese que la zona de concentración hidrófoba puede ser su vez subdividida debajo de la cmc y encima de la cmc reflejando la adsorción directa de micelas. Aunque siempre se presentan los estudios en zonas de concentración, esto no quiere decir que la cinética de adsorción funciona exactamente de esta manera.



**Figura I.4.5.** Modelo generalizado de adsorción de surfactantes (Atkins, 2003)

Si ocurre adsorción en la zona hidrófoba no implica que el proceso de adsorción ocurra secuencialmente incluyendo las demás zonas, mas bien, los mecanismos aplicables a todas las regiones pueden funcionar simultáneamente y en tasas diferentes. (Figura I.4.5)

- La zona de concentración electrostática (a): Las moléculas de surfactante son adsorbidas electrostáticamente en sitios superficiales cargados. Se evidencia la presencia de un grupo delantero positivamente cargado en la interfase.
- La zona de concentración electrostática e hidrófoba (b): los grupos de cola del surfactante actuarán recíprocamente con cualquier región hidrófoba que esté presente sobre el sustrato y a su vez actuarán como sitios de nucleación para la adsorción.
- La zona de concentración hidrófoba (c): En esta zona la adsorción ocurrirá cuando las colas del surfactante en solución se orienten hacia las colas del surfactante ya adsorbido, y será básicamente conducida por hidrofobicidad.

#### **I.5.4 El Rol De La Carga Presente En El Sustrato Durante El Proceso De Adsorción:**

Se a observado que la mayor limitación del método de vaciamiento para el estudio de adsorción de surfactante, es la variación que presenta la carga de la superficie no solo con el pH; sino también con el avance en la adsorción de surfactante. Esto se produce gracias a la ionización de los grupos superficiales que posteriormente alteraran el pH del sistema. Esto significa que el cambio de pH ocurre no solo de isoterma a isoterma, sino también a lo largo de una isoterma (Atkins, 2003).

##### **I.5.4.1 Incremento De La Carga Superficial Con La Adsorción:**

Estudios han demostrado que a baja concentración de surfactante y baja concentración de electrolito, la isoterma de adsorción y la isoterma de variación de la carga del sustrato son prácticamente iguales. El mayor incremento de la carga superficial ocurre dentro de la región inicial de la isoterma y este efecto es más pronunciado cuando el pH aumenta (Ver Figura I.5.6).

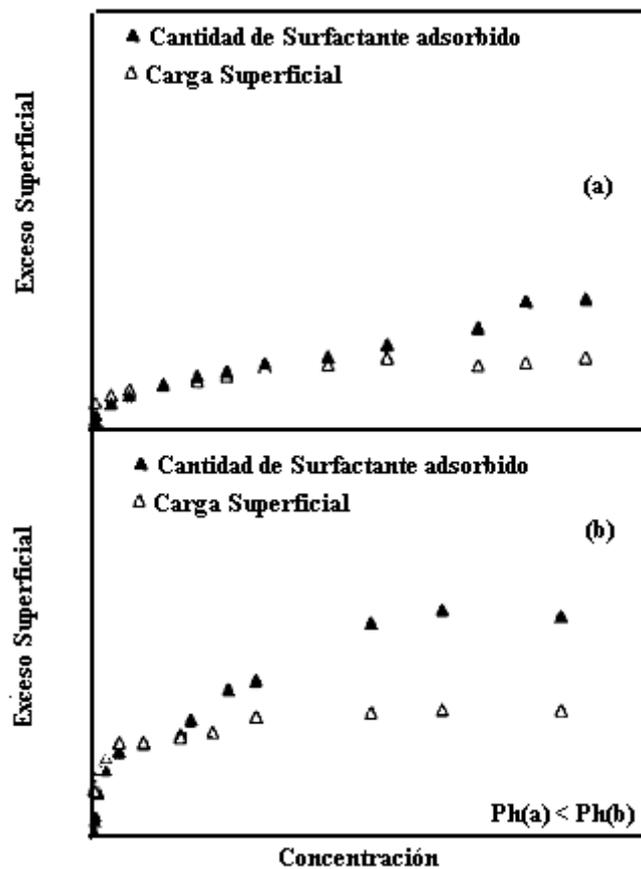


Figura I.5.6 Representación de la Adsorción de surfactante y carga superficial en función de la concentración de surfactante a diversas condiciones de pH. (pH(a) < pH (b)).

La correlación entre la carga superficial y adsorción a bajas concentraciones sugiere que siempre que un surfactante es adsorbido un protón de la superficie es desplazando lo que indica que la cabeza del grupo esta muy próxima a la superficie (Goloub, 1996).

La concentración de surfactante en la cual la carga de la superficie del sustrato es neutralizado es denotado como *Punto de compensación de la carga (PCC)*, aumentando la concentración de surfactante sobre el PCC tiene solo un pequeño efecto sobre la carga de la superficie aunque el exceso superficial sigue aumentando. Esto sugiere que la adsorción de una segunda capa se realiza con las cabezas de grupo enfrentando la solución, sobre una primera capa adsorbida electrostáticamente.

A sido sugerido entonces que a bajas concentraciones de surfactante y a bajas concentraciones de electrolito se adsorbe es el monómero a los sitios cargados sobre el sustrato, creando entonces cargas adicionales (las moléculas de surfactante cerca del

grupo hidroxil inmediatamente lo vuelven mas acido, induciendo a una intensa ionización de la superficie), lo contrario ocurre a altas concentraciones de electrolito , en este caso los valores de superficie de carga fueron mucho mas altos , y su incremento con el nivel de adsorción era muy poco marcado (Atkins,2003).

Esto ocurre gracias a que los iones de surfactante tienen que competir por los sitios cargados sobre el sustrato con los iones del electrolito, desde aquí es que la adsorción no alcanza niveles medibles a muy alta de concentración de surfactante.

#### **I.5.4.2 El Punto Común De Intersección (CIP):**

En la adsorción de surfactante en la interfase sólido-liquido existe lo que se conoce como *punto común de intersección (CIP)*, este es un punto que se determina para un mismo surfactante a diferentes concentraciones de electrolito, el cual resulta ser un método muy útil que provee mucha información acerca del proceso de adsorción.

En su forma más simple el CIP representa el punto donde la orientación del surfactante adsorbido a la superficie cambia de cabezas que enfrentan hacia el sustrato a cabezas que enfrentan la solución formando una bicapa o agregado. Fue sugerido entonces que el CIP representa el punto isoelectrico del sustrato (i.e.p). El hecho de que las curvas de un mismo surfactante a diferentes concentraciones coincidan en un mismo punto nos indica entonces el punto en el cual la contribución electrostática al proceso de adsorción cambia de atractiva a repulsiva. (Keizer, 1990).

Se ha postulado un modelo de adsorción basado en el punto común de intersección o CIP según el cual, por debajo del CIP donde la adsorción se maneja principalmente electrostáticamente, la adsorción disminuye con el aumento de la concentración del electrolito debido a la competencia entre los co-iones del electrolito y los monómeros del surfactante. Como en los otros modelos descritos, la adsorción del surfactante en esta región se orienta con la cabeza del grupo hacia la superficie debido a la atracción electrostática.

Por encima del CIP, las interacciones hidrofóbicas entre las cola de grupo del surfactante proporcionan una dinámica tendencia a una fuerte adsorción. Mientras el electrolito reduce las repulsiones entre cabezas de grupo del surfactante, incrementando la

concentración de electrolito por encima del  $\text{CIP}$  refuerza la adsorción de surfactante. (Goloub, 1997).

#### **I.5.4.3 Influencia Del pH En El Proceso De Adsorción.**

Usualmente los cambios en el pH de la fase acuosa pueden generar cambios importantes en el proceso de adsorción de surfactantes iónicos en superficies sólidas. A medida de que el pH de la solución acuosa se va reduciendo, la superficie sólida se vuelve más positiva, o menos negativa, debido a la adsorción de protones desde el seno de la solución hacia los sitios cargados. Como consecuencia se producirá un aumento en la adsorción de surfactantes aniónicos y una disminución en la adsorción de surfactantes catiónicos, ocurriendo lo contrario cuando aumenta el pH en el seno de la solución.

Esto va directamente relacionado con la fuerza iónica de la solución, que al aumentar (por ejemplo, con la adición de una sal neutra), aumentara la adsorción de surfactantes iónicos en general sobre superficies cargadas. Este efecto probablemente se debe a la reducción de la repulsión entre las cabezas polares de los surfactantes.

Es importante destacar que en los estudios de la influencia del pH sobre la adsorción es necesario asegurarse que la CMC de los surfactantes estudiados se mantenga aproximadamente constante en el rango de pH de trabajo y también que el mismo debe ajustarse antes del proceso de adsorción y verificarse durante el mismo (Pavan, 1999).

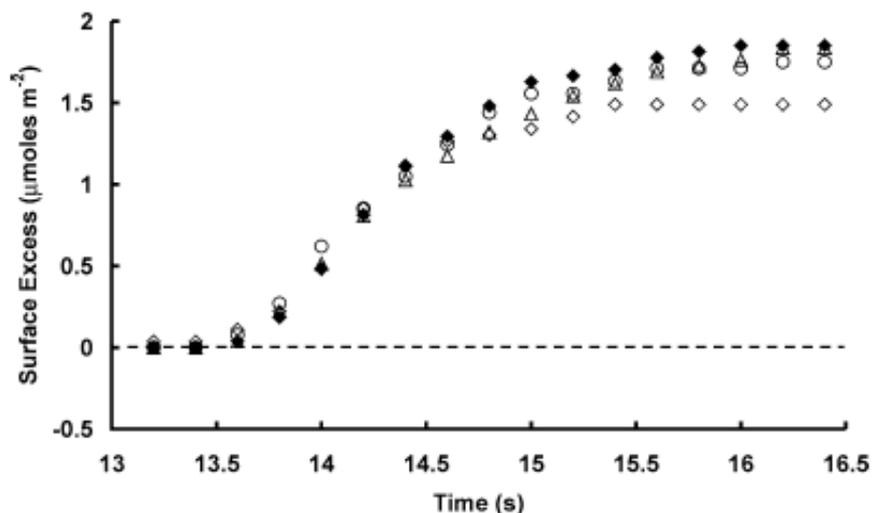
Si el sistema alcanza equilibrio termodinámico, el cual implica reversibilidad, debería encontrarse una correlación entre el pH de la solución y la adsorción de surfactantes sobre la superficie, sin embargo es importante considerar que el pH en la superficie puede ser un poco menor que del seno de la solución (en el caso de superficies cargadas negativamente) (Sicarusa, 1986)

### **I.5.5 La influencia del electrolito sobre la adsorción:**

Fue postulado que la adición de sal puede afectar de dos maneras diferentes la morfología de la adsorción (Ducker y Wanless, 2000). Primero a medida que aumenta la concentración del **co-ion** y alcanza niveles lo suficientemente altos, hay una competencia por los sitios cargados superficiales. Esta explicación es soportada por el hecho de que se producen más defectos en una capa al agregar iones  $H^+$ , el cual es conocido por ligarse más fuertemente a la superficie que por ejemplo el  $K^+$ , produciendo de esta forma el  $H^+$  un gran número de defectos superficiales comparado con el  $K^+$  a una misma concentración de ambos electrolitos. Adicionalmente, el contraion libre es atraído electrostáticamente a la cabeza del grupo de surfactante, bajando la tendencia a que el surfactante se ligue a la superficie, reduciendo de esta manera el efecto plantilla.

Fleming and Biggs en sus estudios comprobaron, que las isothermas de adsorción son cambiadas a bajas concentraciones en presencia de un electrolito. Importantemente el tamaño de este cambio es independiente del co-ión identificado. En efecto, las isothermas de adsorción para diferentes sales son marcadamente similares, indicando que el co-ión tiene un pequeño efecto sobre el exceso superficial por encima y por debajo de la CMC.

Las isothermas de adsorción típicas para CTAC y CTAC en 10mM de NaCl, KCl y LiCl (colectivamente serán referenciadas como CTAC+ XCl) son mostradas en la figura I.5.7. Las isothermas de adsorción para los sistemas CTAC y CTAC+XCl (para mayor comodidad al referirnos al contraion nos referiremos a XCl) muestran que la isoterma es cambiada a bajas concentraciones en presencia del electrolito, importantemente el tamaño de este cambio fue independiente del tipo de coión. El máximo exceso superficial alcanzado a 10mM de XCl no se afectó por el tipo de coión indicando que el coion tiene una mínima influencia por lo tanto en la estructura del agregado formado. (Atkins, 2000)



**Figura I.5.7** Isoterma de adsorción de CTAC sobre sílica, la isoterma en ausencia de electrolito esta representado por el rombo relleno (negro), y 0,15 de CTABC con 10mM de KCl, LiCl y NaCl es representado por un rombo vacío, un círculo vacío y un triángulo vacío respectivamente. (Atkins, 2003).

### I.5.5.1 La influencia del contraion sobre la adsorción:

Subramanian and Ducker han investigado el efecto del contraion en la estructura adsorbida del CTA<sup>+</sup> y formularon sus conclusiones en base a la “dureza” del ion. Propusieron que los iones polarizables suaves (por ejemplo Br<sup>-</sup>) eran más efectivos en el proceso de adsorción que los iones “duros” (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), esto debido a que los aniones que se ligan fuertemente con el agua no se ligan con el ion del surfactante.

En contraste los contraiones suaves que interactúan débilmente con el agua se asocian rápidamente con el surfactante y esto disminuye la fuerza repulsiva entre las cabezas del grupo permitiendo la formación de agregados menos encorvados, y de este modo no solo se induce de manera positiva el proceso de adsorción sino que también se desencadenan cambios en las formas de los agregados formados en la interfase. Normalmente los agregados pasan de esféricos a cilíndricos al aumentar la concentración de electrolito (Subramanian y Ducker, 2000). Esta influencia varia dependiendo del tipo de electrolito usado en el sistema en estudio y hasta los momentos no se ha determinado un mecanismo que nos permita predecir de manera confiable y

exacta el posible comportamiento de una isoterma y sus agregados ante un sistema propuesto.

La adición de electrólito en un sistema como el CTAB resulta en un cambio de la isoterma a bajas concentraciones de surfactantes y en un incremento del exceso superficial máximo obtenido durante el proceso de adsorción. Esto es atribuido al apantallamiento electrostático de las cargas de las cabezas de grupo y al incremento del nivel de ligamiento del contraión (Atkins, 2003). Ambos efectos llevan a aumentar el grado de empaquetamiento de los monómeros de surfactante dentro del agregado superficial y por lo tanto se alcanza un incremento superficial.

En sus estudios de la influencia del electrólito sobre la cinética de adsorción de surfactante catiónico, usando reflectometría óptica los autores Atkins y Craig observaron que para las tres longitudes de cadena hidrocarbonadas estudiadas en presencia de electrólito, la región de incremento de la isoterma era lisa y no exhibía discontinuidades. Este fenómeno no se observó en el caso de que el electrólito estuviera ausente. Así para el surfactante con cadena  $C_{16}$  el exceso superficial se incrementó abruptamente entre 0,5 y 0,6 mM pasando de 1,5 a 3,5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , esto es atribuido a la transición de micelas a hemimicelas, y justamente la región lisa de la isoterma sugirió que el electrólito ayudaba a estabilizar de algún modo la estructura interfacial intermedia entre la micelas y las hemimicelas.

En sus investigaciones los autores también establecieron una comparación contraion bromuro vs. contra-ion cloruro, concluyendo que la eficiencia que tiene el ion bromuro para ligarse al agregado superficial es mucho mayor a la eficiencia que presenta el ion cloruro. De este modo al comparar el ion bromuro con el ion cloruro se observó que los valores de exceso superficial alcanzado por el ion cloruro para el CTAC con o sin presencia de el mismo eran prácticamente igual. Esto fue corroborado con observaciones de AFM (microscopia de fuerza atómica) que la estructura del agregado adsorbido no es afectado de manera significativa por el ion cloruro.

Investigaciones realizadas (koopal, 1995) coinciden con lo afirmado, la presencia de un electrólito mejora de manera clara la adsorción de surfactante iónico y este restablecimiento depende directamente de la valencia del contraion.

La influencia del contraion bien sea del surfactante o del electrólito a sido estudiado por Velegol, usando microscopia de fuerza atómica (AFM) y reflectometría óptica. En sus estudios usando CTAB, el autor mostró que cuando la concentración de surfactante aumentaba de 0.9 CMC a 10 CMC la morfología de la capa adsorbida cambiaba de ruedas corta a hemimicellas cilíndricas. Este efecto fue consistente indiferentemente de que los 10mM de KBr estuvieran presentes o ausentes; aunque agregando electrólito se observa que el espaciado de los agregados superficiales disminuye (Velegol, 2000). Cuando el contraion fue cambiado de bromuros a cloruros, los agregados superficiales del CTAC fueron aproximadamente esféricos para ambas concentraciones, y una vez más la presencia del electrólito no aporta un cambio significativo en la estructura del agregado.

#### **I.5.6 Interacciones Entre La Cadena Hidrocarbonada Y La Superficie.**

Interacciones específicas entre la cola del surfactante y del sustrato ocasionan la desorción del agua del estructurado interfacial, esto proporciona una significativa contribución a el proceso de adsorción, debido a el calor de adsorción. Estudios en calorimetría han demostrado que surfactantes con colas menores a  $C_8$  presentan entalpías de adsorción negativas, lo que sugiere que para cadenas hidrocarbonadas cortas las colas no interactúan con la superficie y lo más probable es que la cadena del grupo estuviera perpendicular a la superficie. Por el contrario para surfactantes con cadenas hidrocarbonadas mayores a  $C_{12}$  se obtienen calores de adsorción positivos, para un amplio rango de exceso superficial, lo que sugiere que las interacciones entre la cola y el sustrato, guían a la ruptura de la estructura del agua interfacial, esto es posible gracias a la disposición de las colas, que se orientan en algún grado de manera paralela a la superficie.

### **I.5.7 La Influencia De La Preparación De La Superficie:**

Las condiciones de la solución no son los únicos factores que influyen en la carga de la superficie del sustrato. El tratamiento previo del sustrato puede influir favorable o desfavorablemente en el proceso de adsorción.

Hasta el momento se pudo verificar en la bibliografía consultada, que los trabajos más resaltantes existentes donde se modificaba las condiciones químicas del sustrato fueron los estudios realizados por Chorro en 1999, donde el autor se dispuso a modificar el sustrato de sílica lavándolo con ácido (HCl), demostrando que esto podía disminuir hasta en un 50% el máximo exceso superficial alcanzado en una isoterma comparado con la isoterma de el mismo sustrato sin tratar. Estas diferencias según el autor fueron atribuidas a los diferentes cambios de las propiedades de la superficie, el cambio se debió a que el sustrato crudo (sustrato sin tratar) se encontraba considerablemente más cargado, lo que disminuye considerablemente la fuerza iónica en el sistema que fue pre-tratado disminuyendo de este modo la tasa de adsorción.

www.bdigital.ula.ve

### **I.5.8 La Importancia Del Agua Superficial.**

En los estudios de la interfase sólido-líquido, se ha determinado que el arreglo de las moléculas de agua adyacentes al sólido depende de las propiedades de la superficie, el surfactante entrante puede necesitar desplazar agua hidratada en la superficie del sólido. Por ejemplo las moléculas de  $\text{Na}^+$  atraen al sustrato moléculas libres de agua. Esto guía a una clasificación local de las moléculas de agua en la interfase.

De esta manera las contribuciones endotérmicas al calor de adsorción dependerán de la concentración del co-ion tanto en la superficie como en el seno de la solución. Otras interacciones específicas entre el agua y el sustrato puede limitar la habilidad del surfactante a adsorberse en la superficie como por ejemplo las interacciones coulombimétricas. (Kihira, 1992).

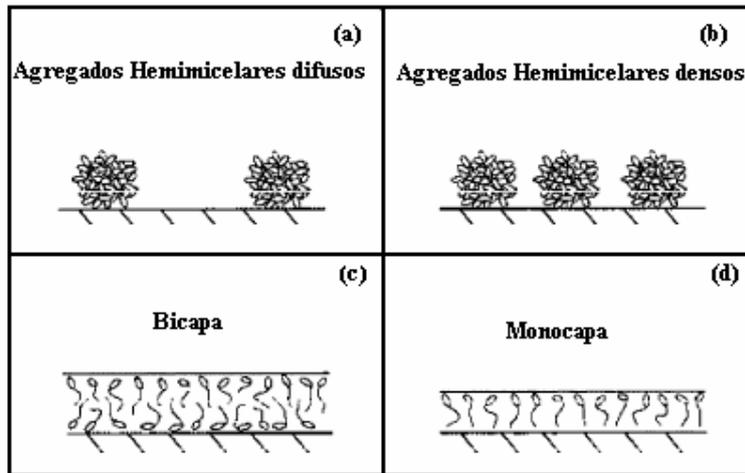
Evidencias calorimétricas (Zajac, 1996) basadas en el desplazamiento del agua, muestran que el proceso de adsorción tiene dos fases distintas:

- Primera fase: en la cual la molécula de surfactante es adsorbida horizontalmente en el momento que una monocapa fue fuertemente exotérmica y, sorprendentemente parece ser independiente de la temperatura ambiente, en un rango de 288-318 °K (Atkins, 2003) y de la amplitud superficial.
- Una Segunda fase: menos exotérmica que la primera y fuertemente dependiente de la temperatura. Esto sugiere un alto grado de cooperatividad intermolecular entre moléculas adsorbidas vecinas.

### **I.5.9 Agregados Discretos Sobre La Superficie De Adsorción.**

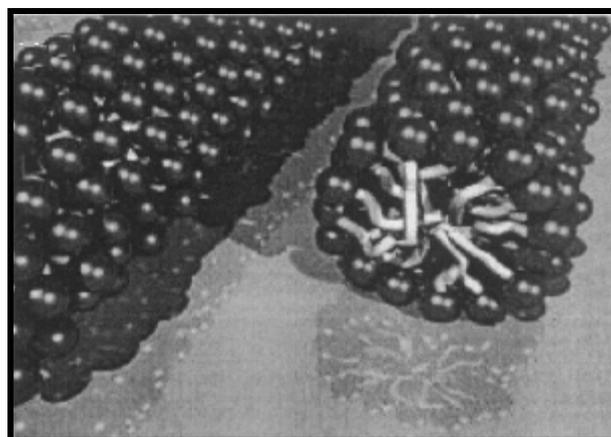
Las isotermas de adsorción rinden una significativa información en lo concerniente a la naturaleza de las interacciones entre la superficie y el surfactante, particularmente en la fase inicial del proceso de adsorción. Sin embargo es difícil inferir a partir de este tipo de dato que tipo de estructura ha sido formada sobre la interfase con el sustrato como consecuencia de la adsorción; cuando se comparan las isotermas de adsorción obtenidas con diferentes surfactantes, pH y iones contrarios, se pone difícil de racionalizar los resultados simplemente basándose en una mono capa o bicapa.

Asimismo los niveles de adsorción normalmente obtenidos no se ponen en correlación con los niveles que se esperarían para monocapas y bicapas (Atkins, 2005). A la luz de las recientes investigaciones usando microscopia de fuerza atómica y calorimetría, se ha planteado que no se puede hablar en todos los casos de simples monocapas o bicapas y se han presentado evidencias directas e indirectas de la existencia de un **agregado discreto admicellar** o también llamado hemimicela (Atkins, 2003), como resultado del proceso de adsorción. Quedando claro que dicho agregado es formado después de una adsorción primaria de surfactante en la interfase sólido-liquido y que las propiedades de los sustratos pueden influir en alto grado en dichos agregados formados (Manne, 1997). Dependiendo de las condiciones en las cuales se desarrolle el proceso de adsorción se podrán observar monocapas, bicapas o agregados estructurales hemimicelares.



**Figura I.5.7** Representación esquemática de las estructuras que pueden formarse como producto de adsorción de surfactante sobre superficies de óxido mineral (Grant, 2000).

En la interfase sólido-líquido existe una concentración en la cual la adsorción de surfactante catiónico se ve repuntado, por lo tanto el exceso superficial se ve fuertemente favorecido. Se postulo entonces que esta concentración corresponde a la concentración hemimicelar. El concepto de hemimicela fue introducida por primera vez en esta revisión bibliográfica en la sección **I.5.2.1**. Estudios de imágenes directas del sustrato obtenidas a partir del uso de microscopia de fuerza atómica (AFM) demuestran que la estructura del agregado de surfactante catiónico sobre sílice son similares a las estructuras micelares en el seno de la solución y que el incremento de la concentración de surfactantes induce el cambio de la forma del agregado de forma esférica a forma cilíndrica (Manne S, 1995; Ducker, 2003; WAGrant, 1998).



**Figura I.5.8** Representación esquemática de la estructura admicellar cilíndrica producto de la adsorción de CTAB sobre mica (Ducker, 1999)

### **I.5.10 Generalidades de cinética de Adsorción.**

En su significado de general, la dinámica de la adsorción puede ser considerada un fenómeno transitorio. Este proceso puede ser modificado, por ejemplo, por una nueva interfase, por una variación del área interfacial o por un cambio de la concentración de surfactante en el seno de la solución.

Cuando moléculas de surfactante tienen una estructura compleja, la reorganización de capa adsorbida y la reestructuración interfacial, pueden controlar también la dinámica de la adsorción. Estos efectos podrían ser resumidos como una energía de activación de la adsorción, que quiere decir que, entre las moléculas que golpean la superficie, sólo aquellas con una energía más grande que un valor dado son adsorbidas. (Ravera, 2000)

La dinámica de la adsorción implica mecanismos dependientes del tiempo, causando la transferencia de moléculas alrededor de la interfase, para restaurar el estado de equilibrio; la adsorción propiamente dicha y un proceso de difusión asociado, y como la adsorción por lo general es mucho más rápida que la difusión; en la adsorción de un número grande de surfactantes, la difusión es el mecanismo que controla la dinámica.

www.bdigital.ula.ve

## ***CAPITULO II.***

### ***Antecedentes***

#### ***II.1. Antecedentes***

A pesar de que son pocas las investigaciones que han abordado lo que tiene que ver con la influencia de la fuerza iónica sobre la adsorción de surfactantes en sedimentos o sustratos, los resultados obtenidos en las mismas han aportado una significativa información en lo que concierne al fenómeno de la adsorción.

En el año 1955 Gaudin Fuerstenau, publicó sus estudios sobre el efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada en la adsorción de surfactante, concluyendo que a mayor longitud de cadena mayor es el exceso superficial. En sus estudios también planteó que el nivel de adsorción para surfactantes iónicos incrementa solo ligeramente hasta cierta concentración, pero una vez que esta concentración es excedida, el exceso superficial incrementa marcadamente, fue propuesto entonces por primera vez el concepto de concentración hemimicellar.

En el año 1962 Koganovkii en sus estudios de adsorción de surfactante catiónico sobre sílica, propone el modelo de los dos pasos como herramienta que trata de explicar el mecanismo de adsorción de surfactante sobre el sustrato de sílica. En sus investigaciones concluye que para bajas concentraciones de surfactante, el monómero es adsorbido con la cadena alquil extendida sobre el sustrato plano. Al aumentar las concentraciones los monómeros interactúan lateralmente orientados perpendicularmente al sustrato, resultando con la formación de una monocapa hidrofóbica y por encima de esta si las interacciones son favorables, se formaría una bicapa hidrofílica.

En posteriores estudios realizados por Fuerstenau conjuntamente con Somamasundaran, en el año de 1966 proponen el modelo de las cuatro regiones, como método viable para la interpretación de las isothermas de adsorción, determinando que cuando se grafica en escala log-log se amplifican los rasgos de la isoterma.

Durante este mismo año Somasundaran en sus estudios planteó que la concentración de electrólito modificaba la fuerza iónica del sistema, haciendo que a altas concentraciones del mismo las cargas superficiales iniciales sean muchos mayores que para sistemas que tenían concentraciones de sal mucho menores por tanto el incremento de la carga superficial en estos casos era mucho menor.

Fuerstenau (1983) estudió la adsorción de dodecilsulfonato de sodio en alumina a un pH de 7,2. Para la alumina, el punto isoeléctrico esta en pH 9.1. Un intercambio simple de iones del surfactante con iones del electrolito en la doble capa ocurre a concentraciones bajas. A concentraciones mayores, el aumento más rápido de la adsorción es atribuido a interacciones de cadena en la capa adsorbida. Finalmente, la adsorción es reducida debido a efectos repulsivos desfavorables.

En el año 1987 Gao y sus colaboradores en sus estudios de adsorción de haluro de alquilpiridinium sobre sílice, observaron que las isothermas exhiban dos regiones de meseta, una primera región de meseta a bajas concentraciones y una segunda meseta a concentraciones por encima de la CMC. Estas observaciones guiarán a proponer un modelo de dos pasos más completo que el propuesto en el año 1962. Gao propuso dividir el modelo de 2 pasos en cuatro regiones, una primera región de interacciones electrostáticas, una II región de meseta, la tercera región de interacción hidrofóbica y por ultimo una cuarta región que corresponde a una segunda meseta.

Gu en el año de 1989 demostró que a bajas concentraciones de electrólito y bajas concentraciones de surfactante la adsorción y la carga superficial son prácticamente iguales. La inclusión de electrólito provoca un incremento de la adsorción en la región inicial y esta situación se agudiza a pH altos. Al aumentar la concentración por encima del punto de la compensación de la carga, agregar electrólito solo afecta de una pequeña manera a la carga superficial, mientras el exceso superficial sigue aumentando.

En 1990 Koopal midió el punto común de intercepción para isothermas de adsorción a concentraciones de electrólito diferentes, postuló que este punto corresponde al momento en el proceso adsorción en el cual las contribuciones electrostáticas al proceso de adsorción pasan de atractivas a repulsivas contribuyendo a la formación de la bicapa.

Sivakumav y Somasundaran en el año de 1992 realizaron estudios sobre el sustrato de sílica, usando el surfactante catiónico alquiltrimetilamonio cloruro, observando que la adsorción de surfactante aumenta con la fuerza iónica.

En 1995 Leimbach planteó la fuerte dependencia del exceso superficial con respecto al contra-ion, usando tetradecylpiridinium sobre cuarzo, concluyó que el incremento en la región de la meseta se producía cuando se cambiaba de ion débilmente ligado ( $\text{Cl}^-$ ) a uno fuertemente ligado ( $\text{Br}^-$ ).

Xu S.; en 1995 en sus investigaciones concluyó que la adición de electrólito incrementa la adsorción de surfactante por vía de interacciones hidrofóbicas, planteo que el contra-ion modificaba la densidad de adsorción de menor a mayor en el siguiente orden:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-}$ . El autor estableció que esto era debido a la capacidad que tenía cada uno de estos iones de ligarse preferiblemente con el agua o con el surfactante.

Manne en 1995 también realizó estudios de adsorción de surfactante catiónicos variando la fuerza iónica, sobre sílica, haciendo uso de microscopia de fuerza atómica, sus estudios demostraron que el tamaño, forma y espaciado de los agregados formados durante el proceso de adsorción dependen de las interacciones surfactante-sustrato, dichas interacciones obedecen en gran medida a la influencia de la fuerza iónica. A medida que se aumentaba la concentración de electrólito el espaciamiento entre agregados aumentaba y la forma del mismo cambiaba de ruedas planas a cilindros.

En el año 1997 Goloub propuso según sus observaciones sobre sustrato de sílica, que la carga superficial varía no solo con el pH, sino también con la adsorción de surfactante, planteo, que al ionizarse los grupos superficiales se altera el pH y la fuerza iónica de la solución, este fenómeno afecta no solo se presentaba en cada punto de la isoterma sino que todo el proceso, a lo largo de la isoterma completa.

Estudios realizados por Velegol en el año 2000 usando microscopia de fuerza atómica y reflectometría óptica, demostraron como el contra-ion tanto del surfactante como del electrólito modifican la morfología de la capa adsorbida del  $\text{CTA}^+$  sobre sílica. Mostrando además que aumentar la concentración del contra-ion las micelas cambiaban de varas cortas a agregados con forma de gusanos.

Subramanian y Ducker en el año 2000, también investigan el efecto de varios electrolitos sobre la estructura adsorbida de  $\text{CTA}^+$ , en este caso los autores interpretarán los resultados con base en la dureza del ion. Se propuso que los iones que se ligan fuertemente con el agua difícilmente se ligan con la molécula de surfactante. La influencia del coion también es monitoreada en este estudio y se determinó que su influencia en el proceso de adsorción es prácticamente inexistente.

Atkins en el año 2001 investigo el efecto de la variación del tipo de coión sobre el comportamiento de la adsorción, donde observo que la estructura del agregado varía muy poco con el aumento de la concentración de co-ion, indicando de manera general que el co-ion tiene un efecto muy pequeño sobre la adsorción.

En sus estudios llevados a cabo en el año 2003 Atkins, Craig y Biggs encontraron que la presencia del electrólito en el sistema, permitía que en la región de incremento de la isoterma de adsorción no se distinguieran discontinuidades (por tanto la zona era lisa), en el caso de la ausencia del electrólito este comportamiento no fue observado. Ellos sugirieron que probablemente la presencia del electrólito estabilizaba las estructuras intermedias entre las micelas y las hemimicelas.

Jiunn-Fiuu Lee en el año 2005 en sus estudios concluyo que la adsorción de surfactante catiónico sobre arena fue proporcional a la capacidad de intercambio catiónico del suelo, mientras que para surfactantes no iónicos y aniónicos la capacidad de adsorción se relaciona con la fracción mineral del sustrato. Para el año 2006 Zhachui Li investigo la adsorción de surfactante catiónico sobre caolín determinando que la longitud de la cadena hidrocarbonada tiene una influencia mínima en la primera etapa de la adsorción, manejada vía intercambio catiónico, pero las largas longitudes de la cadena hidrocarbonada del octadecyl promueven fuertemente la interacción hidrofóbica a concentraciones más altas.

## **CAPITULO III.**

### ***Objetivos***

#### ***III.1. Objetivo General.***

- Analizar el efecto de la variación de la fuerza iónica en la adsorción de los surfactantes catiónicos Tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC), Cetilpiridinium bromuro (CPBr) y Dodecildimetilbenzilamonio bromuro (BDDAB) sobre las superficies hidrófilas de arena (con y sin tratamiento previo) y caolín.

#### ***III.2. Objetivos específicos.***

- Determinar que sistema de SUSTRATO/SURFACTANTE de las combinaciones de los sustratos y surfactantes en estudio genera las isothermas de adsorción que mejor se adaptan a los modelos contemporáneos de interpretación de isothermas de adsorción. Este sistema se designara como sistema SUSTRATO/SURFACTANTE ÓPTIMO.
- Estudiar la influencia de la concentración de los electrólitos KBr, KCl y NaCl en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre la interfase solidó-liquido del sistema SUSTRATO/SURFACTANTE ÓPTIMO.
- Estudiar la influencia de los contra-iones ( $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre la interfase solidó-liquido del sistema SUSTRATO/SURFACTANTE ÓPTIMO.
- Estudiar la influencia de los co-iones ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre la interfase solidó-liquido del sistema SUSTRATO/SURFACTANTE ÓPTIMO.

## **CAPITULO IV.**

### ***Metodología Experimental***

#### ***IV.1. Materiales y equipos.***

##### ***IV.1.1 Sustratos.***

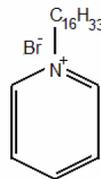
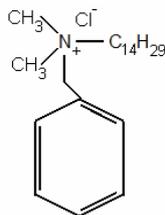
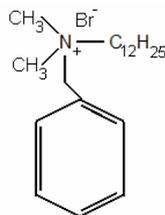
Los materiales usados inicialmente como sustratos para la construcción de las isotermas de adsorción fueron caolín, arena y arena pre-tratada. La muestra de Caolín cristalizada fue suministrada por la empresa Merck. El área superficial del caolín y la arena es  $12 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $3,8 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente (Avendaño Jorge, 2007). La arena fue previamente lavada, secada, molida y tamizada hasta obtener diámetros de partícula que fluctuaran entre  $53\mu\text{m} > D > 20\mu\text{m}$ . Una porción de la misma fue sometida a un pre-tratamiento con metanol con la finalidad de remover residuos orgánicos y/o residuos de carácter hidrófilo. Posteriormente esta fue lavada en repetidas ocasiones con agua destilada, con periodos de reposo de 24 horas.

Las porciones de sustrato con o sin pre-tratamiento fueron analizadas con un analizador de tamaño de partícula por difracción de luz láser (Beckman Coulter, EE.UU.) para determinar la distribución de tamaño de partícula; así como también se les midió el potencial  $\zeta$  con la finalidad de determinar el respectivo punto isoeléctrico a cada sustrato en el zetámetro DELSA 400 (Beckman Coulter, E.E.U.U).

Es importante señalar que durante la primera fase de la presente investigación se construyeron las isotermas de adsorción haciendo uso de los tres sustratos mencionados anteriormente, esto con la finalidad de determinar con exactitud cual de los tres resultaba ser el sustrato más idóneo desde el punto de vista práctico-experimental. Una vez culminada esta primera fase se continúa el desarrollo de la investigación con solo uno de los tres sustratos.

### **IV.1.2 Surfactantes.**

Los surfactantes usados en la presente investigación corresponden a surfactantes del tipo catiónico; Hexadecilpiridinium bromuro ó Cetilpiridinium bromuro (CPBr), Tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC) y Dodecildimetilbenzilamonio bromuro (BDDAB) los cuales fueron provistos por la empresa Fluka ChemiKal (Alemania).

<b>Surfactante</b>	<b>Formula estructural</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Formula molecular</b>
<b>CPBr</b>	$C_{16}H_{25}N^+CH_2C_6H_5(CH_3)_2 Br$	97	
<b>TDDBAC</b>	$C_{14}H_{29}N^+CH_2C_6H_5(CH_3)_2 Cl$	99	
<b>BDDAB</b>	$C_{12}H_{25}N^+CH_2C_6H_5(CH_3)_2 Br$	99	

A los tres surfactantes se les determinó su concentración micelar crítica en solución acuosa (CMC) y se les evaluarón sus propiedades espectrofotométricas en la región UV-visible (Espectrofotómetro UV Mini 1240 Shimadzu), adicionalmente se les realizo una evaluación previa durante proyecto de grado I con la finalidad de determinar con exactitud cual de los tres surfactantes resultaba ser el surfactante más apto desde el punto de vista practico-experimental. Una vez culminada esta primera fase se continúa el desarrollo de la investigación con solo uno de los tres surfactantes.

### ***IV.1.3 Componentes:***

Las sales cloruro de sodio (NaCl), Cloruro de potasio (KCl) y Bromuro de potasio (KBr) (todas de grado analítico) fueron provistas por la empresa Riedel-de Haën. Europa–Francia. Toda el agua usada fue previamente destilada. La base orgánica; hidróxido de sodio (NaOH) de grado analítico fue suministrada por la empresa Científica Andina, el ácido clorhídrico al 37% y el metanol fueron proporcionados por la empresa. Riedel-de Haën. Europa-Francia.

### ***IV.1.4 Instrumentos:***

- 1 Analizador de tamaño de partícula por difracción de luz laser LS 13320 (Beckman Coulter, EE.UU.).
- 2 Espectrofotómetro UV Mini 1240 Shimadzu. Velocidad de barrido 24-1400 nm/min.
- 3 Zetámetro DELSA 400 (Beckman Coulter, E.E.U.U).
- 4 Tensiómetro DatapHysis DCAT 11 (E.E.U.U)
- 5 Centrifugas DatapHysis. Velocidad 1000-15000 rpm.
- 6 Baño termóstatizado.
- 7 pHmetro. pHm210 standard pH metro. Meter Lab. Radiómetro Analytical.
- 8 Conductímetro. C9900 standad. Meter Lab. Radiómetro Analytical

## ***IV.2. Métodos.***

### ***IV.2.1 Pre-tratamiento de la arena.***

Debido a que se requiere eliminar toda posible interferencia de impurezas que pudiese estar presente sobre el sustrato de la arena, la misma fue purificada a través de un pre-tratamiento.

Una porción de la muestra de arena fue sometida a un proceso de pre-tratamiento (previamente estandarizado) con agua y metanol, con la finalidad de remover del sustrato ciertos minerales libres y material orgánico que pudiesen interferir, de manera directa o indirecta, en el proceso de adsorción del surfactante. El procedimiento analítico que se siguió es el siguiente: se realizó primero el lavado con agua, ya que este remueve mayor cantidad de material inorgánico (Vehara y Gillman, 1989). Se agregó el agua destilada directamente sobre el sustrato, seguidamente se homogeneizó la mezcla durante 10 min., se dejó en reposo por unos minutos y posteriormente se decantó. Inmediatamente se volvió a agregar agua destilada, esta vez con un tiempo de reposo de 24 horas, transcurrido este tiempo se decantó y se colocó en la estufa hasta secar el sustrato a peso constante.

Siguiendo un procedimiento similar al anterior, pero con un lapso de reposo de 6 horas se procedió con el lavado con metanol, posterior a esto se decantó y se secó en la estufa hasta peso constante.

Adicionalmente se determinó el tamaño de grano y el diámetro medio de las partículas de cada sustrato (arena, arena tratada y caolín), para esto se colocó una mínima porción de estas en un analizador de tamaño de partículas, el cual posee un intervalo de medición entre 0.04 y 2000  $\mu\text{m}$ . Este equipo calcula una serie de datos a partir de la distribución acumulada de tamaño de partícula, algunos de estos datos son:

- 1 El  $d(0.1)$ , es el diámetro por debajo del cual se encuentran el 10% en volumen de las gotas.

- 2 El  $d(0.5)$ , es el diámetro por debajo del cual se encuentra el 50% del volumen de las gotas.
- 3 El  $d(0.9)$ , es el diámetro por debajo del cual se encuentra el 90% en volumen de las gotas.
- 4 El Span (Ecu. IV.1), es un valor que provee una indicación de la amplitud de la distribución de tamaño de partícula.

$$Span = \frac{d(0.9) - d(0.1)}{d(0.5)} \quad \text{Ecu. IV.1}$$

El diámetro utilizado es el  $D(3,2)$  o diámetro Sauter, el cual se define como el diámetro promedio superficial que corresponde al diámetro de una esfera que posee la misma área superficial media de las partículas que constituyen el sistema:

$$D(3,2) = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} = 6 \frac{V_d}{A_i} \quad \text{Ecu. IV.2}$$

Donde  $n_i$  es el número de partículas con diámetro  $d_i$ ,  $V_d$  es el volumen de fase dispersa y  $A_i$  es el área interfacial. Mediciones hechas en el Beckman Coulter™ determinaron que para la arena, arena tratada y el Kaolín el  $D(3,2)$  o diámetro de Sauter era de 5,243  $\mu\text{m}$ ; 5,236  $\mu\text{m}$  y 3,688  $\mu\text{m}$  respectivamente.

#### **IV.2.1 Medidas de potencial Z. Determinación del punto isoeléctrico.**

Medidas de movilidad electroforética fueron hechas a todos los sustratos usando el Zetametro DELSA 400. Se midió el punto de carga cero; el cual constituye un valor de pH asociados con condiciones específicas, bajo las cuales uno o más componentes de la carga superficial se igualan a cero.

El método usado se basa en el principio de que las superficies de la mayoría de los sustratos presentan cargas netas negativas, las cuales se acrecientan con la adición de electrolitos en medio básico, debido a la desprotonación de los grupos  $\text{OH}^-$  y a la

liberación de iones  $H^+$  al seno de la solución, lo que provoca la reducción del pH de la suspensión. Inversamente la adición de electrolito en medio ácido reduce las cargas negativas e incrementan el pH de la suspensión (Adamson, 1976).

El procedimiento consistió en preparar un barrido de soluciones cuyos pH oscilara entre 1 y 14. Para alcanzar estos pH se prepararon soluciones diluidas a partir de soluciones madres de NaOH ó HCl, según fuera el valor de pH que se quisiera alcanzar. Cada una de estas soluciones fue mezclada en una fiola con 1 gramo del sustrato correspondiente. Este procedimiento se realizó con los tres sustratos (arena, arena tratada y caolín). Para la arena se trabajó entre pH 1 y 7 porque se sospechaba la existencia del punto isoelectrico en este rango de pH (Avendaño Jorge, 2007). En el caso del Caolín se trabajó entre pH 2 y 12. Luego a estas soluciones se les midió potencial eléctrico y movilidad electroforética en el Zetámetro.

#### **IV.2.3 Medición de tensión superficial. Determinación de la CMC.**

Los valores de concentración micelar crítica fueron determinados por mediciones de tensión superficial a  $21 \pm 0,5$  °C, usando el tensiómetro DatapHysis DCAT 11 (E.E.U.U). Pevio al uso de tensiómetro, se prepararon soluciones de cada uno de los surfactantes a concentraciones 100 veces por encima y 100 veces por debajo de la CMC teórica, obtenidas a partir de correlaciones empíricas (Rosen, 1978) mostradas en el Anexo A.2.1. La tensión superficial para cada una de estas concentraciones fue determinada por el equipo. Debe recordarse que la menor concentración a la cual la tensión superficial se mantiene constante con cualquier adición de surfactante corresponde a la CMC.

#### **IV.2.4 Mediciones espectrofotométricas UV- Visible.**

Se realizó un barrido espectral a cada uno de los surfactantes en el espectro UV-visible, con la finalidad de determinar la longitud de onda óptima a la cual cada uno de ellos absorbe sin presentar desviaciones importantes en la ley de Beer. Esto se hizo usando un espectrofotómetro UV- Visible mini Shimadzu 1240. Fuerón usadas celdas de cuarzo (Hellman) de 10 mm de longitud de trayectoria. Adicionalmente se determinó la curva

de calibración (absorbancia vs. concentración), a partir de las medidas de absorbancia realizadas a diferentes soluciones de surfactante de concentraciones conocidas; en un rango de concentración entre 0,1 mM y 1 mM para el surfactante CPBr y entre 0,1 mM y 3,5 mM para los surfactantes TDDBAC y BDDAB.

#### **IV.2.5 Estudios de adsorción.**

En los estudios de adsorción, la solución de surfactante fue preparada por dilución de una solución patrón concentrada. La cantidad de adsorbato y el volumen de la solución se mantuvieron constantes a lo largo de todos los experimentos. Para ajustar las condiciones de pH y de concentración de electrólito, un volumen específico de solución de surfactante fue mezclado conjuntamente con un volumen conocido de solución de NaCl y NaOH ambos de concentración conocida, donde el volumen total de solución fue ajustado a 50ml usando agua destilada. Todo lo anterior es con la finalidad de realizar las mezclas de surfactante-electrolito-base en las proporciones adecuadas para asegurar que la concentración de surfactante en cada punto de la isoterma sea conocida con exactitud, tomando en cuenta el volumen de dilución adicional que introduce la adición de un volumen de sal y de base en la solución.

Para cada grupo de experimentos, se utilizó 1g de sustrato y 50 ml de solución de surfactante (cada experiencia se repitió por triplicado, las isotermas correspondientes fueron construidas con las medias aritméticas del conjunto de datos, que se calcularon a partir de un análisis estadístico previo). El grupo de isotermas fue introducido en un baño termóstatisado donde la temperatura era de  $26 \pm 1^\circ\text{C}$ , esta condición se mantuvo constante para todos los experimentos. Después de 4 horas de equilibración, las partículas sólidas eran separadas de la solución sobrenadante por medio de centrifugación a 5000 rpm durante 20 min. La concentración de la solución sobrenadante fue medida haciendo uso de la curva de calibración del surfactante correspondiente. La densidad de adsorción fue calculada de la siguiente manera:

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r) * V}{W}$$

Ecu IV.3

Donde,  $\Gamma$  es la densidad de adsorción en mol/g ,  $C_i$  es la concentración inicial del surfactante,  $C_r$  es la concentración residual del surfactante ,  $V$  el volumen total de la solución y  $W$  la masa de adsorbato sólido. Al final se grafica densidad de adsorción vs, concentración de equilibrio.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CAPITULO V.

### Resultados y Discusiones

#### V.1. Determinación del diámetro de partícula.

En la tabla 1 se presentan los valores de tamaño partícula y diámetro de Sauter de la arena y caolín. Se observa que predominan las fracciones de arena fina y muy fina en un porcentaje menor a un 90% y 75% respectivamente, un porcentaje menor al 10% esta representado por arcilla en la muestra de arena y arena tratada. Por su parte los valores para el caolín muestran el predominio de partículas de arena muy fina (<90%) y limo fino (<75%) no encontrándose partículas con diámetros mayores a 23,991  $\mu\text{m}$ . El diámetro promedio superficial encontrado para la arena, arena tratada y el caolín fue de 5,243  $\mu\text{m}$ , 5,236  $\mu\text{m}$  y 3,668  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Arena		Caolín		Arena Tratada	
$\mu\text{m}$	%	$\mu\text{m}$	%	$\mu\text{m}$	%
2,281	<10	2,117	<10	2,264	<10
5,957	<25	4,299	<25	5,752	<25
15,021	<50	8,397	<50	14,824	<50
27,481	<75	15,091	<75	27,398	<75
40,331	<90	23,991	<90	40,109	<90
<b>D (3,2)</b>	5,243	3,688		5,236	

Tabla 1. Distribución del tamaño (diámetro) de partícula de la arena y el caolín.

#### V.2. Determinación del punto isoeléctrico.

Fuerón realizadas medidas de potencial zeta a cada uno de los sustratos en estudio, las curvas obtenidas de potencial vs. pH son mostradas en la figura V.1.1. Se puede observar que para el caolín, la carga positiva es casi inexistente entre pH 2,8 y 6,5, mientras la carga negativa predomina. Argumento contrario es observado entre los pH 6,5 y 11 donde se agudiza la presencia de la carga positiva.

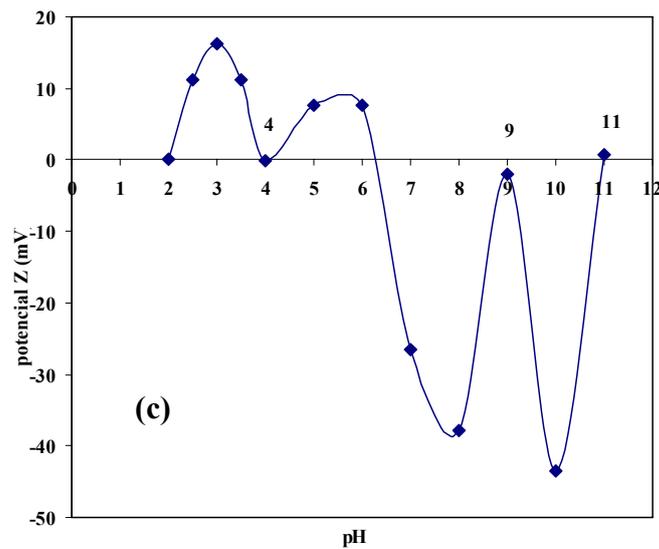
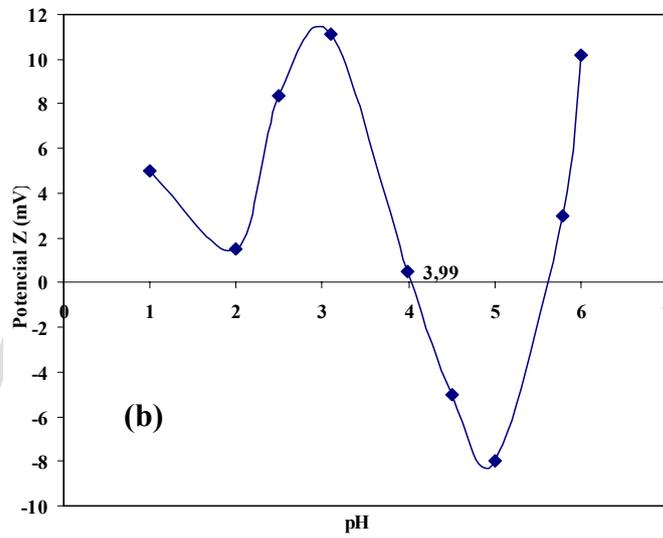
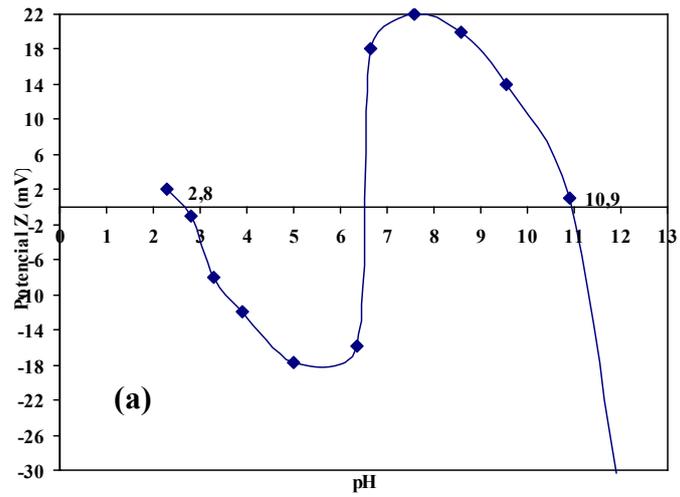


Figura V.1.1 Curvas de potencial Zeta vs. pH para el Caolín (a), Arena (b) y Arena tratada (c)

Los puntos en los cuales la curva coincide o se intercepta con el eje de las abscisas corresponden al punto isoeléctrico del sustrato. En el caso del caolín fueron determinados tres valores de pH a los cuales la carga variable es nula y prevalece solo la carga permanente, los cuales fueron a pH 2,8; 6,64 y 10,9.

La arena también exhibió cargas variables. A pH inferiores a 4, la carga negativa es prácticamente inexistente, mientras la carga negativa se enfatiza entre pH 3,99 y 5,78. Los pH en los cuales se observa que el potencial  $\zeta$  se hace cero para el caso de la arena fueron a pH 3,9 y 5,7. Interesantemente se puede observar; si se compara la curva de potencial obtenida para el caso de la arena sin tratar con la curva de potencial de la arena tratada, que la configuración de esta última cambia solo a partir del punto isoeléctrico o sea a partir del pH 4; de aquí en adelante la curva se invierte totalmente es decir en los valores de pH donde la arena sin tratamiento exhibió cargas positivas entonces ahora la arena tratada exhibe cargas negativas este comportamiento se da primordialmente como consecuencia de el pre-tratamiento. La curva de potencial de la arena sin tratar exhibe cargas negativas a partir de pH 6 y su punto isoeléctrico resulto ser igual al de la arena tratada o sea lo ubicamos a pH 4, indicando esto que el pre-tratamiento solo influye o modifica la carga variable del sustrato mas no influye en la carga permanente del mismo. Lo anterior se puede explicar por el hecho de que las superficies oxidas como la arena contiene iones que no están fuertemente coordinados en los bordes. Estos bordes adsorben  $H^+$  y/o  $OH^-$  formando superficies hidroxiladas, las cuales desarrollan en turnos, dependiendo del el pH, una carga eléctrica superficial. El pre-tratamiento modifica la carga de estos iones débilmente coordinados, de acuerdo con esto la superficie de la arena tratada es modificada y cambia de positiva a negativa o de negativa a positiva dependiendo del pH.

### **V.3. Adsorción de surfactante en la interfase gas/liquido. Determinación de la CMC.**

La variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante es mostrada en la figura V.3.1. Como era de esperarse la tensión superficial disminuye con el incremento de la concentración de surfactante. Para los surfactantes CPBr (a) y BDDAB (b), la disminución de la tensión superficial a bajas concentraciones es más rápida que a concentraciones altas, mientras que para el TDDBAC (c) la variación de la tensión superficial es bastante uniforme a lo largo de toda la curva y la inclinación de la misma nos indica que la razón de cambio de la tensión superficial se reduce con rapidez. Los niveles más bajos o valores límites que se alcanzan de tensión superficial son 39,4; 38,21 y 28,86mN/m para el CPBr; TDDBAC y BDDAB respectivamente.

La diferencia es atribuida a la diferencia de estructuras de los surfactantes.

Los valores de concentración micelar crítica, determinados experimentalmente para cada uno de los surfactantes se muestran en la tabla 2:

<b>Surfactante</b>	<b>CMC calculado (mM)</b>	<b>CMC teórico (mM)</b>
<b>BDDAB</b>	5,55	5,7
<b>CPBr</b>	0,71	0,7
<b>TDDBAC</b>	2,1	2,3

**Tabla 2.** Concentración Micelar crítica para cada uno de los surfactantes usados.

Como se puede observar en la tabla 2 el valor de CMC calculado se acerca bastante a los valores de CMC teóricos (Atkins, 2004) demostrándonos este hecho que los valores encontrados son bastante aceptables.

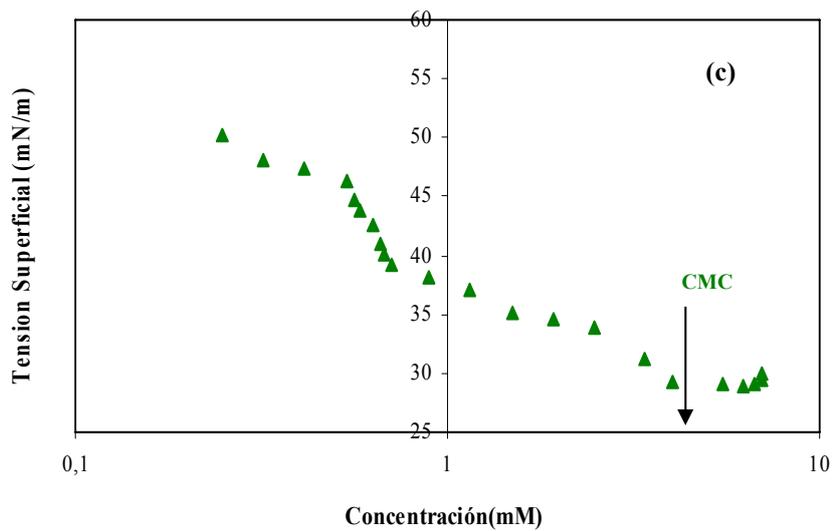
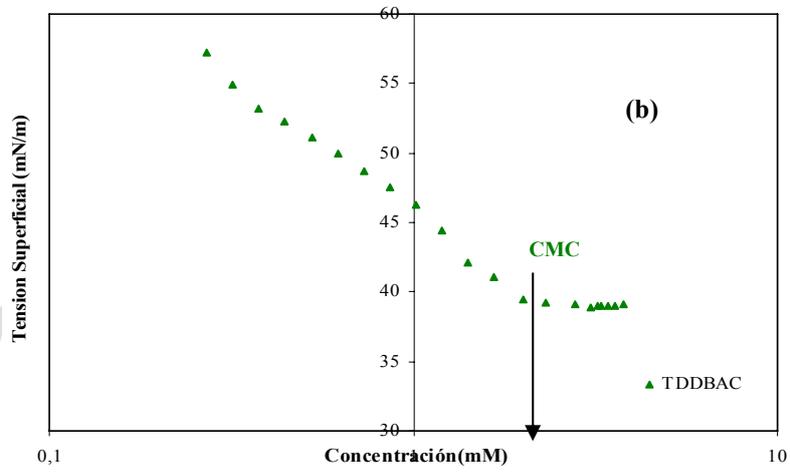
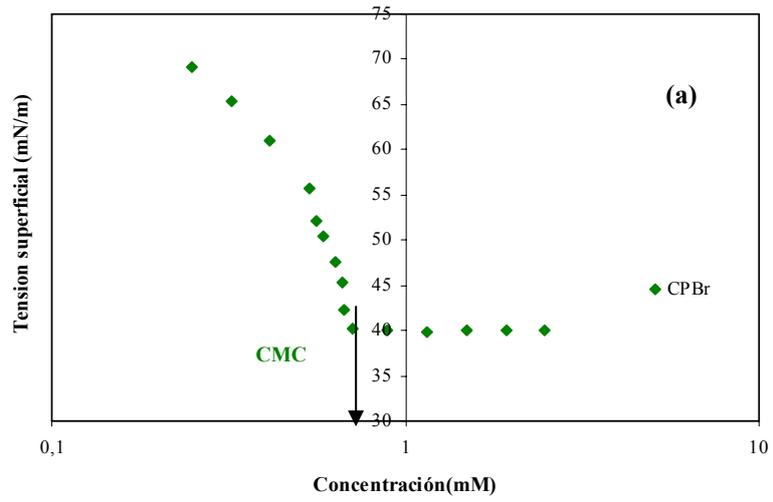
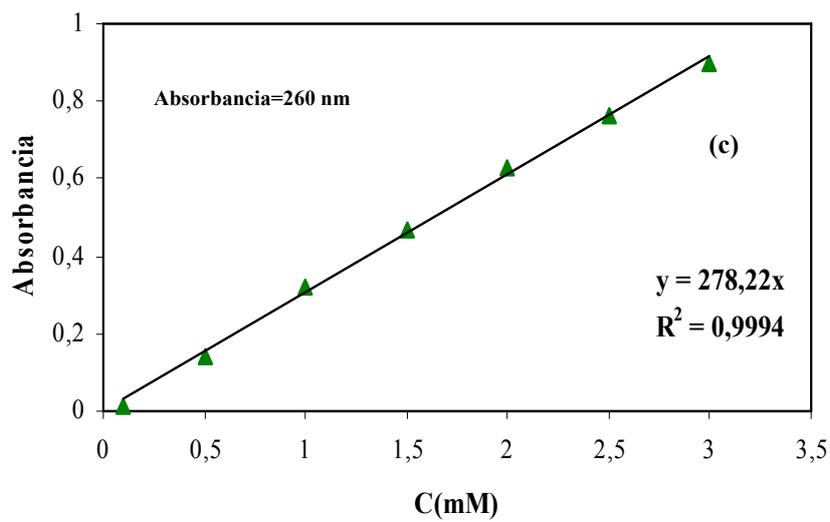
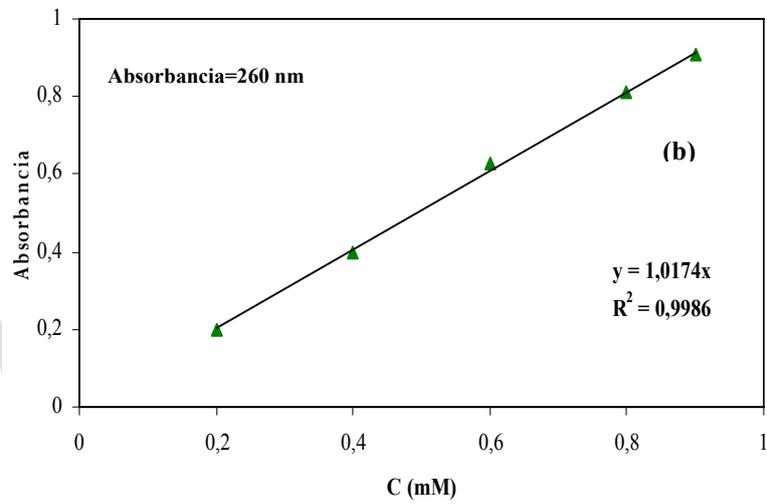
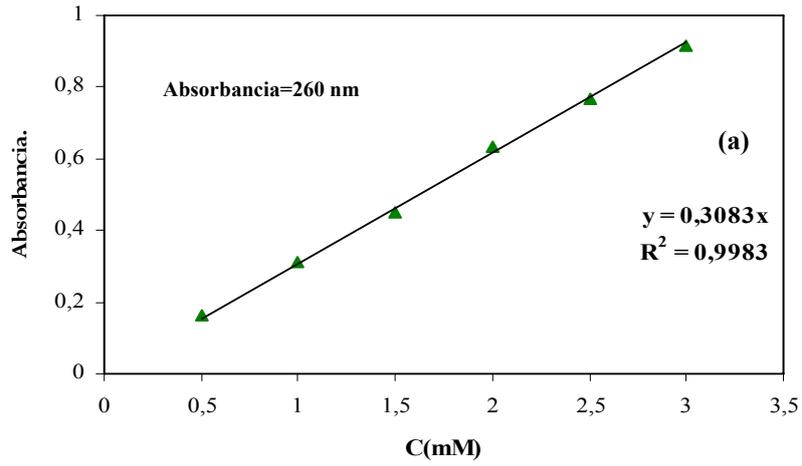


Figura V.3.1 Variación de la tensión superficial vs. Concentración de surfactante para (a) CPBr; (b) TDDBAC y (c) BDDAB



**Figura V.4.1** Curva de calibración Absorbancia vs. Concentración (a) TDDBAC; (b) CPBr (c) BDDAB.

#### **V.4. Determinación de la longitud de onda óptima. Curva de calibración.**

La tabla 3 refleja las longitudes de onda óptima para la absorción de cada surfactante, determinadas a partir de un barrido espectral realizado en UV-Vis. Se comprobó que la concentración mínima a la cual se cumple la ley de Beer es de 3mM para el BDDAB y el TDDBAC y de 0,9 mM para el CPBr, lo que nos indica que para concentraciones mayores a las indicadas anteriormente hay que realizar la dilución correspondiente. La figura V.4.1 (a); (b) y (c) muestra la curva de calibración para el TDBAC, CPBr y BDDAB respectivamente.

<b>Surfactante</b>	<b><math>\lambda</math> óptimo (nm)</b>
BDDAB	260
CPBr	259
TDDBAC	260

**Tabla 3.** Longitud de onda óptima de absorción en UV-Vis para cada surfactante.

www.bdigital.ula.ve

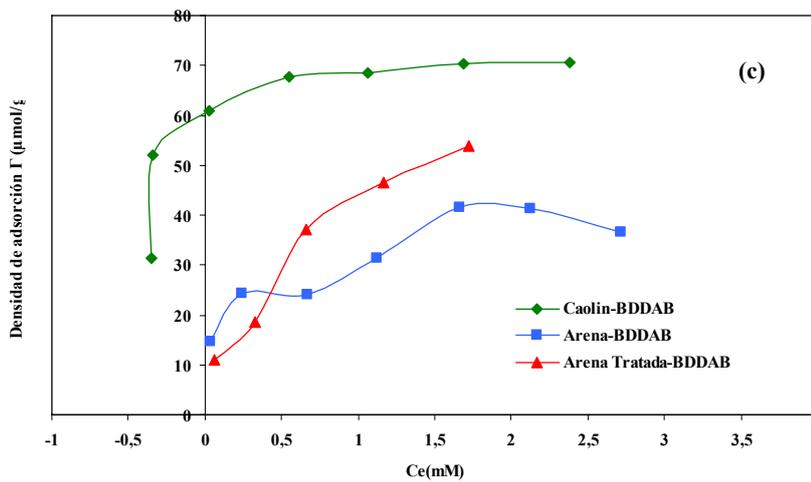
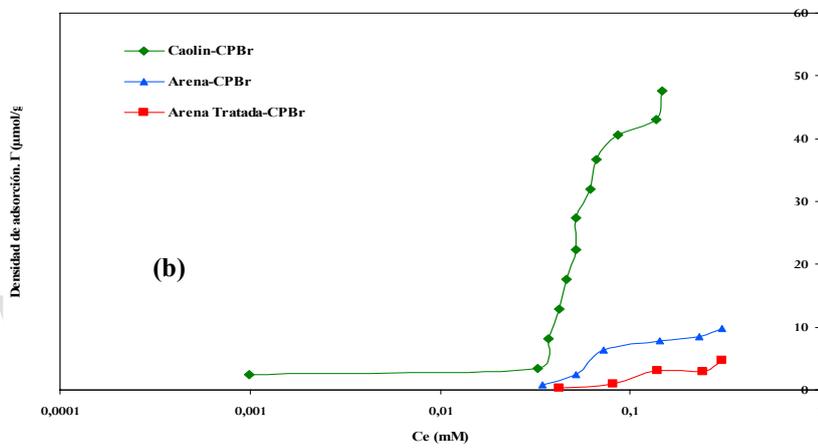
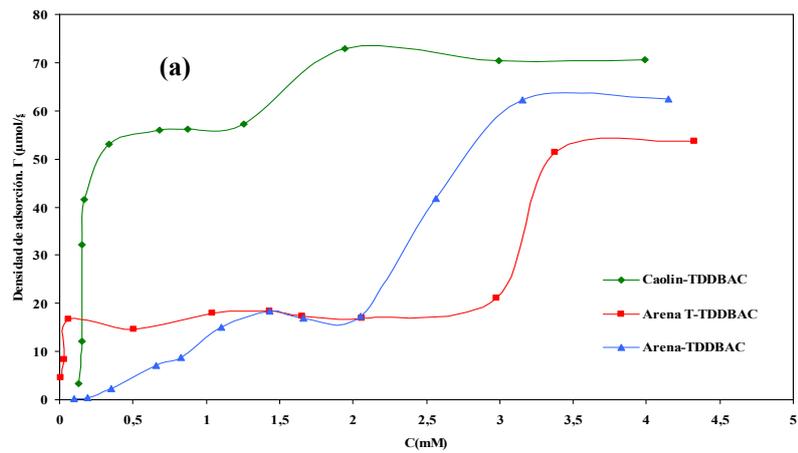
### **V.5 Isotermas de adsorción.**

Como se menciona en anteriores ocasiones el proceso de adsorción en la interfase sólido/líquido depende de muchos factores, algunos de ellos son atribuidos a las propiedades del soluto en la solución y otros están relacionados con las características propias del sólido. La habilidad de un surfactante de adsorberse en la interfase sólido/líquido es controlada por la naturaleza química de los componentes del sistema: el sólido, el surfactante y el medio (D.J. Show, 1980; Hiemenz, 1986; Kwolek, 2003).

En base a la tesis planteada en el párrafo anterior, durante la primera fase del presente trabajo (Proyecto de grado I) se plantearon una serie de sistemas con la finalidad de definir de manera específica el marco de la investigación, y así de esta forma reducir de manera conveniente la complejidad y las limitaciones experimentales que trae consigo la adsorción de surfactante en la interfase sólido/líquido. Con este fin, inicialmente se emplearon tres surfactantes catiónicos; tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC), cetilpiridinium bromuro (CPBr) y dodecildimetilbenzilamonio bromuro (BDDAB)) y tres sustratos (arena, arena tratada y caolín) bajo ciertas condiciones de fuerza iónica (NaCl 0,1M).

Durante este preámbulo experimental se monitoreo el comportamiento de la adsorción de cada uno de estos surfactantes sobre los tres sustratos bajo las condiciones establecidas; con el propósito de implementar el mejor sistema de trabajo, es decir; se corrobora a través de estas experiencias que combinación de Surfactante/Sustrato arrojaban datos y curvas confiables, para de esta manera delimitar el marco de trabajo en función del cumplimiento satisfactorio de los objetivos planteados en la investigación.

En la figura V.5.1 se muestran un resumen de las isotermas de adsorción determinadas durante proyecto de grado I, para cada uno de los surfactantes catiónicos, TDDBAC, CPBr y BDDAB sobre cada uno de los sustratos planteados a pH 9 y una concentración de electrolito NaCl de 0,1 M.



**Figura V.5.1** Isotermas de adsorción: Densidad de adsorción ( $\mu\text{mol/g}$ ) vs. concentración en equilibrio de surfactante(mM); TDDBAC (a), CPBr (b) y BDDAB (c) sobre cada uno de los sustratos en estudio, a pH 9, concentración de NaCl de 0,1 M y  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Al observar con detenimiento la figura V.5.1 (a), (b) y (c) respectivamente se puede apreciar que el surfactante que genera isothermas de adsorción más definidas sobre cada uno de los sustratos en estudio, en un rango de concentración entre 0,5 y 5 mM son las isothermas construidas con el surfactante TDDBAC. En las mismas se puede percibir con detalle los rasgos de la isoterma de adsorción, dichos rasgos se ajustan perfectamente a los modelos teóricos de análisis de isothermas de adsorción (Somasundaran and Fuerstenau, 1966; Gao, 1987; Wang and Kwak, 1999; Koopal, 1995; Lobata, 1988; Chander, 1983). Uno de los modelos al cual se ajustan las características de las isothermas de TDDBAC es el modelo lineal de dos pasos, el cual típicamente divide la isoterma de adsorción en 4 zonas de adsorción, (ver figura V.5.2 (a)) dos de las cuales corresponden a regiones de meseta y en el cual se exhibe un incremento del exceso superficial cerca de la CMC.

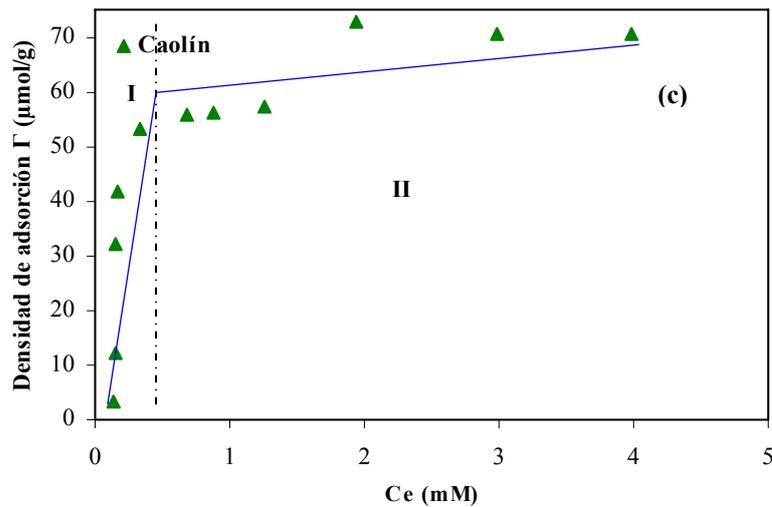
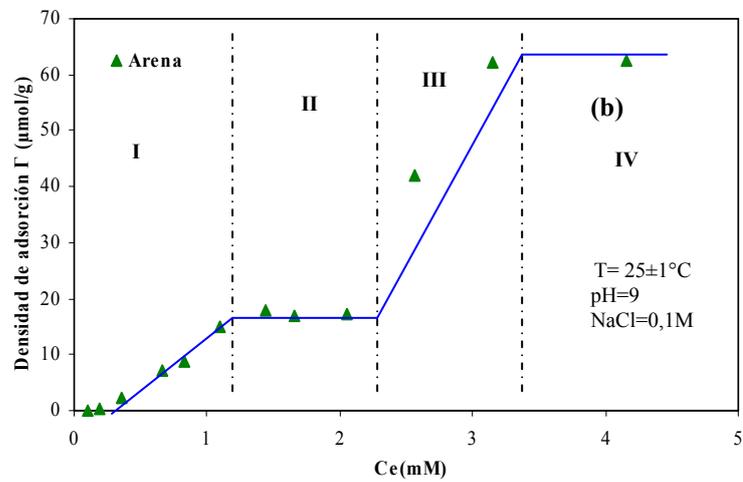
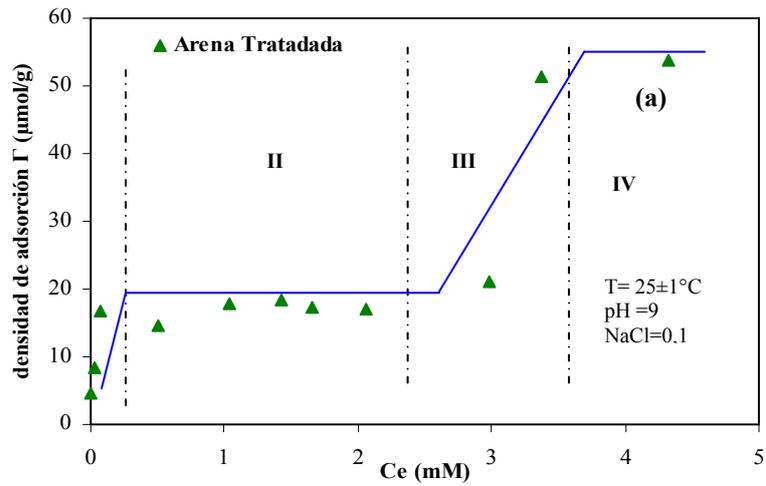
Muy al contrario es lo que se observa en las isothermas de adsorción construidas usando CPBr y BDDAB, en las cuales como se puede observar en la figura V.5.1 (b) y (c) no se constata una isoterma completa en todo el rango de concentración, además, la apariencia de ambos conjuntos de isothermas no se ajustan a cabalidad a ninguno de los modelos de análisis tradicional de las isothermas de adsorción (no se observan las cuatro regiones de adsorción), esto probablemente debido a la tendencia a cristalizar que revelo el surfactante CPBr y en el caso del BDDAB se sospecha que la ausencia de rasgos definitorios en la isoterma de adsorción es debido a la disminución de las interacciones laterales (como consecuencia del insuficiente tamaño de cola del anfifilo) que afecta la actividad electrostática en la región de adsorción II y III de la isoterma, por lo cual se genera una isoterma tipo I ó isoterma de Langmuir que corresponde a una adsorción en monocapa (Atkins, 2003).

Se supone que en el caso del CPBr el fenómeno de cristalización se dio primordialmente por las características propias de solubilidad del CPBr, el cuales posee un peso molecular bastante alto y una cadena hidrocarbonada bastante larga (16 carbonos) asociado a esto se hallaban las condiciones ambientales a las cuales se encontraban las muestras recolectadas luego de alcanzado el equilibrio de adsorción, sobre todo por las noches, momento en el cual la temperatura promedio del laboratorio disminuía drásticamente. Del mismo modo el fenómeno de cristalización aumenta

proporcionalmente con el incremento de la concentración de surfactante en la solución sobrenadante, este hecho deriva en una interferencia considerablemente importante durante las mediciones en espectroscopia UV-Visible que inducen a una seria desviación de la ley de Beer. Para hacerle frente a esta dificultad se decide preparar muestras nuevas y realizar las medidas espectrofotométricas el mismo día en que se montaban los sistemas.

En base a todo lo comentado en los párrafos anteriores, se toma la decisión de desarrollar la presente investigación haciendo uso del surfactante catiónico TDDBAC, debido a que el mismo es el que mejor se adapta a las condiciones del laboratorio; las isotermas que se generan de sus ensayos de adsorción proporcionan una información particularmente completa y útil acerca de las posibles interacciones que ocurren a bajas concentraciones del surfactante. Adicionalmente estas isotermas suministran datos inestimables que permiten vislumbrar la manera en que las cargas de la superficie cambian y se adaptan a las condiciones de la solución, evidenciando la manera en que el exceso superficial y la dinámica de adsorción van cambiando.

La adsorción de TDDBAC sobre los sustratos propuestos (caolín, arena tratada y arena) en función de la concentración en equilibrio se muestran simultáneamente en la figura V.5.1 (a). Cada isoterma correspondiente a cada sustrato en específico, manifiesta cuatro regiones de adsorción perfectamente definidas (figura V.5.2). Una *región I* a bajas concentraciones en la cual la densidad de adsorción suele ser baja y con incrementos lentos a medida que la concentración de surfactante aumenta. La *región II* donde se presenta un incremento en la adsorción de surfactante como monómeros, en esta zona encontramos la primera región de meseta como una señal de que las cargas superficiales han sido neutralizadas, seguidamente se encuentra una *III región* donde se halla un incremento abrupto de la densidad de adsorción, en esta zona se destacan la coexistencia de interacciones electrostáticas e hidrofóbicas y en la misma se inicia la formación de las llamadas *hemimicelas* o como se le conocen actualmente *Admicelas*.



**Figura V.5.2** Isotermas de adsorción para el TDDBAC sobre arena tratada (a), arena (b) y caolín (c) a pH 9±0,5 y 0,1 M de NaCl. Las líneas punteadas indica la separación entre las regiones de adsorción (I, II, III y IV), que claramente se distinguen en las isotermas de adsorción.

Por último se encuentra una segunda región de meseta o *región IV* la cual ocurre muy cerca de la CMC con la formación completa de los agregados hemimicelares, allí localizamos los valores más altos de densidad de adsorción y en el se produce la saturación superficial con la formación de la bicapa o de los agregados admicelares según sea el caso (Somasundaran and Fuerstenau, 1966; Gao., 1987; Wang and Kwak, 1999; Koopal., 1995; Lobata., 1988; Chander., 1983). En todos los sistemas en que se usa TDDBAC se hace notable la presencia de la monocapa y la bicapa. Sin embargo se puede observar que para cada una de los sustratos el comportamiento y la tendencia del fenómeno de adsorción es distinta en cada región. De los tres sustratos utilizados (arena, arena tratada y caolín), el que nos presenta una mayor definición de las 4 regiones en la isoterma de adsorción es la *arena tratada*.

La figura V.5.2 (a) muestra la isoterma de adsorción el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA. Se puede observar como el pre-tratamiento de la arena favorece la adsorción de surfactante, ya que a muy bajas concentraciones de surfactante se alcanzan valores de densidad de adsorción mucho más altos que los que son alcanzados por el sistema TDDBAC/Arena (figura V.5.2 (b)) a las mismas condiciones de concentración. Por ejemplo para una concentración de surfactante de 0,1 mM se puede observar que para el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA se alcanzan valores de densidad de adsorción aproximadamente iguales a 9  $\mu\text{mol/g}$  mientras que para el sistema TDDBAC/ARENA los valores de densidad de adsorción difícilmente alcanzan valores superiores a 0,2  $\mu\text{mol/g}$ .

De igual modo se puede observar una ampliación de la segunda región de adsorción como consecuencia del pre-tratamiento de la arena, es decir en el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA esta región se inicia en un valor de concentración mucho menor, por lo tanto el intervalo en el cual se desarrolla la segunda región es mucho mayor; comparado con el intervalo de concentración al cual se desarrolla la región II en el sistema TDDBAC/ARENA. Se determina entonces, que el tratamiento altera la ionización superficial en la interfase, permitiendo que en la región I la carga sobre el sustrato fundamentalmente siga aumentando, creando sitios “activos” que modifican el proceso de adsorción en la región II, ya que las colas hidrofóbicas de el surfactante junto con los sitios de carga recientemente inducidos por el pre-tratamiento, actúan

como puntos de nucleación para promover la adsorción de surfactante, esto hace que dicha región se acrecenté, lo que también implica una interacción lateral fuerte entre monómeros adsorbidos que provocan que en dicha región se comiencen a formar estructuras que mas adelante darán paso a la posible formación de hemimicelas. (Atkins, 2003). Lo señalado anteriormente fuerza a que se requieran de concentraciones más altas de surfactante para alcanzar la neutralización de la carga superficial global en la segunda región de adsorción en el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA.

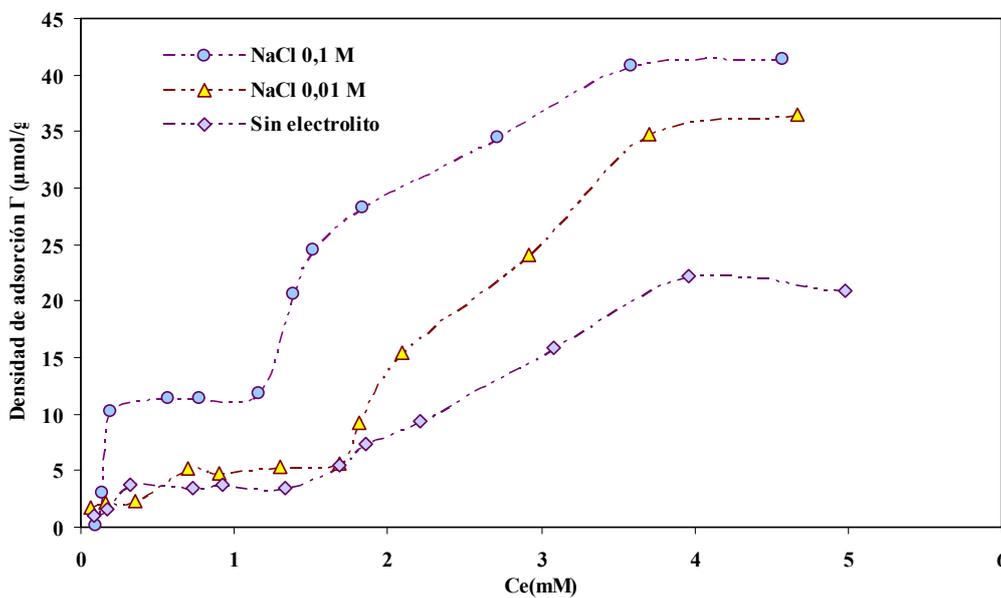
En el caso particular de la región III en el sistema TDDBAC-ARENA TRATADA se observa como las interacciones en la región son bastante importantes. La pendiente de la línea nos indica claramente que los incrementos son marcados, un poco menos que en el caso de la arena sin tratar. En la cuarta región se advierte la segunda meseta en donde se alcanzan valores de densidad de adsorción un poco mas bajos que para el caso de la arena sin tratar pudiéndose considerar entonces que son regiones con comportamientos análogos para ambos casos, para la arena tratada se alcanzan valores de densidad de adsorción aproximadamente iguales a  $53\mu\text{mol/g}$  mientras que para el sistema que usa arena sin tratar se alcanzan densidades de adsorción de aproximadamente  $57\mu\text{mol/g}$ , por lo que se puede observar son valores bastante cercanos.

#### **V.5.1 Dinámica de adsorción del tetradecildimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC) sobre arena tratada:**

En los párrafos previos fueron presentadas las isotermas de adsorción experimentales que permitieron definir el sistema surfactante/sustrato que mejor se adapta a las condiciones del laboratorio y que por lo tanto proporcionan la información más adecuada para estudiar la influencia de la fuerza iónica sobre la adsorción de surfactante catiónico. De este modo el sistema determinado como idóneo para analizar el fenómeno en estudio y al cuál se hará referencia de aquí en adelante es el de **TDDBAC/ARENA TRATADA**.

La adsorción de TDDBAC a 0,1 M de NaCl, 0,01 M de NaCl y sin electrólito a 299°K y sobre arena tratada como una función de la concentración de equilibrio se muestra en la figura V.5.3.

La figura V.5.3 muestra claramente que la adsorción de TDDDBAC sobre la arena tratada es favorable, las curvas revelan como la fuerza iónica influencia la adsorción de TDDDBAC. Las formas de las isothermas se adaptan a los modelos teóricos conocidos, además poseen la característica común de poder ser divididas en cuatro regiones distintas: la región I, a bajas concentraciones en la cual la adsorción es relativamente baja y los incrementos de densidad de adsorción son progresivos a medida que la concentración del surfactante aumenta.



**Figura V.5.3.** Densidad de adsorción en función de la concentración de equilibrio del surfactante catiónico TDDDBAC a 0,1 M de NaCl (círculos rellenos), 0,01 M de NaCl (triángulos rellenos) y sin electrolito (diamantes rellenos) a 299°K sobre arena tratada.

En esta región de bajas concentraciones la densidad de adsorción es baja, por ejemplo se alcanzan valores de aproximadamente  $0,3 \mu\text{mol/g}$  para el sistema TDDDBAC/ARENA TRATADA sin electrolito (Ver la figura anterior), se estima que el número de moléculas de surfactante sobre el área de adsorción es pequeña y que en esta región las moléculas son adsorbidas individualmente como monómeros, adicionalmente se concluye que posiblemente las moléculas en esta región pueden asumir una posición plana sobre la superficie del sustrato dependiendo de cantidad puntos de hidrofobicidad disponibles sobre la superficie del sólido. En esta zona la adsorción se da como consecuencia de la difusión de las moléculas de surfactante como monómeros a través

del andamiaje de tetraedros y octaedros que conforman la estructura de la arena, este andamiaje entrega un desequilibrio de cargas a la arena debido a la sustitución del Si (IV) por el Al (III) originando de este modo sitios catiónico sobre el sustrato que crean o se asocian con un considerable incremento de los áreas o espacios accesibles para la adsorción de TDDBAC. (Rodríguez, 2005)

Seguidamente ubicamos la región II en donde se sitúa un marcado incremento de la densidad de adsorción en un rango de concentración considerable, esto ocurre a concentraciones muy por debajo de la CMC. Gracias a los sitios activos promovidos en la primera región de adsorción se prevé que en esta zona de adsorción cooperen tanto interacciones electrostáticas como interacciones hidrofóbicas laterales, por esto es que aquí ubicamos la primera región de meseta y se prevé que al final de la misma se alcance la neutralización de la carga superficial global. Por supuesto a estas alturas del proceso de adsorción las interacciones hidrofóbicas comienzan a ser relevantes sobre todo en el presente caso en que la longitud de cola para el TDDBAC corresponde a 16 carbonos.

El incremento de la adsorción continúa hasta alcanzar una segunda región de aumento abrupto de la densidad de adsorción (región III), la misma se ubica muy cerca de la CMC, en esta región la concentración de surfactante y los valores de densidad de adsorción alcanzados son tales que se hace evidente la formación de un posible agregado o hemimicela, este hecho hace sospechar que la adsorción en esta zona sea hidrofóbica, en donde las cabezas de los surfactantes se encuentran con las cabezas del grupo orientadas fuera de la superficie. Por último la segunda región de meseta o región IV, en donde se conforma en su totalidad el agregado hemimicelar y las densidades de adsorción alcanzadas son las más altas de todo el proceso. Por ejemplo, para el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA a 0,1M de NaCl (ver figura V.5.3) la segunda región de meseta se comienza a formar a una concentración de equilibrio aproximada de 3,5mM de surfactante y alcanza una densidad de adsorción de 41 $\mu$ mol/g. Finalmente en esta región nos encontramos con la adsorción discreta y directa de micelas.

En general para la adsorción del surfactante catiónico TDDBAC sobre arena tratada se espera que la misma tome lugar sobre ambas superficies, es decir, sobre la superficie interna y externa del sustrato. En el caso de la adsorción superficial externa, la tasa de

adsorción es controlada por la difusión de especies surfactantes desde el seno de la solución rumbo a la superficie externa del sólido. Además de esta dependencia, la adsorción de estas moléculas de surfactante a la superficie interna es también controlada por otros procesos de difusión. Estos últimos procesos de difusión dependen primordialmente del tamaño de partícula, porosidad y área superficial de adsorbente, en el caso en estudio, del tamaño de partícula, porosidad y área superficial de la arena tratada. Esta condición hace pensar que efectivamente el proceso de adsorción es positivo a lo largo de toda la isoterma.

La alta capacidad de adsorción del surfactante catiónico TDDBAC durante todo el proceso, se considera, es debido a tres razones: (i) la adsorción a bajas concentraciones, se debe primordialmente a que las interacciones electrostáticas son favorables (Boyd,1988), esto debido a la predominante carga negativa que situamos sobre el sustrato mineral, sobre todo en el presente caso en el que el pre-tratamiento del sustrato contribuyo con el posible incremento de sitios cargados sobre la superficie; (ii) el TDDBAC tiene una longitud de cadena hidrocarbonada considerable (Zajac, 2006). El incremento del tramo no polar o de la cadena hidrocarbonada del surfactante disminuye la energía requerida para empujar estas cadenas hidrocarbonadas fuera del seno del líquido facilitando así la agregación y posterior adsorción del surfactante a la superficie sólida; (iii) las longitudes de cadena hidrocarbonada pueden interactuar (interacciones cadena-cadena), aumentando así la adsorción de los iones de surfactante (Zajac, 1996).

Las consideraciones aquí puntualizadas coinciden con muchos de los resultados presentados en algunas investigaciones donde se ha estudiado la adsorción de gran variedad de surfactantes catiónicos sobre sílice (Paria S., 2006; Zajac J., 1996), arcillas y gran variedad de superficies minerales (Boyd ,1988; Atay, 2002; Lee J., 1999; Xu S., Boyd ,1995; Zhu L., 2003; Kwolek T., 2003).

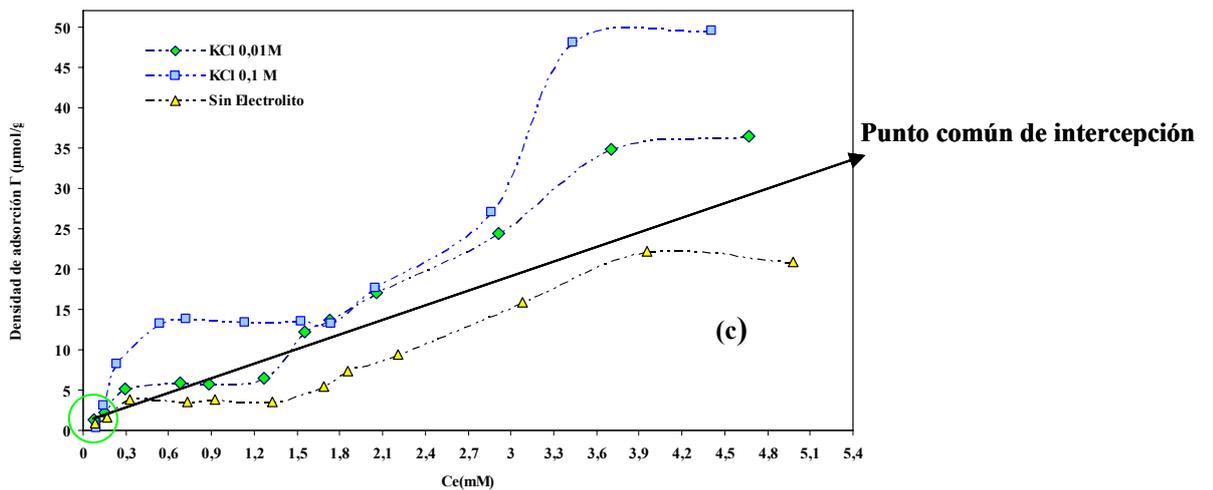
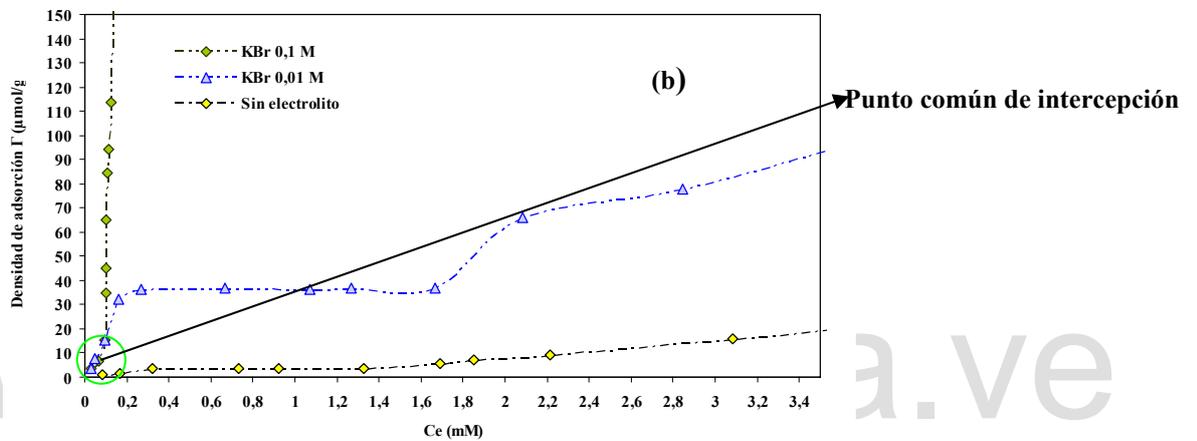
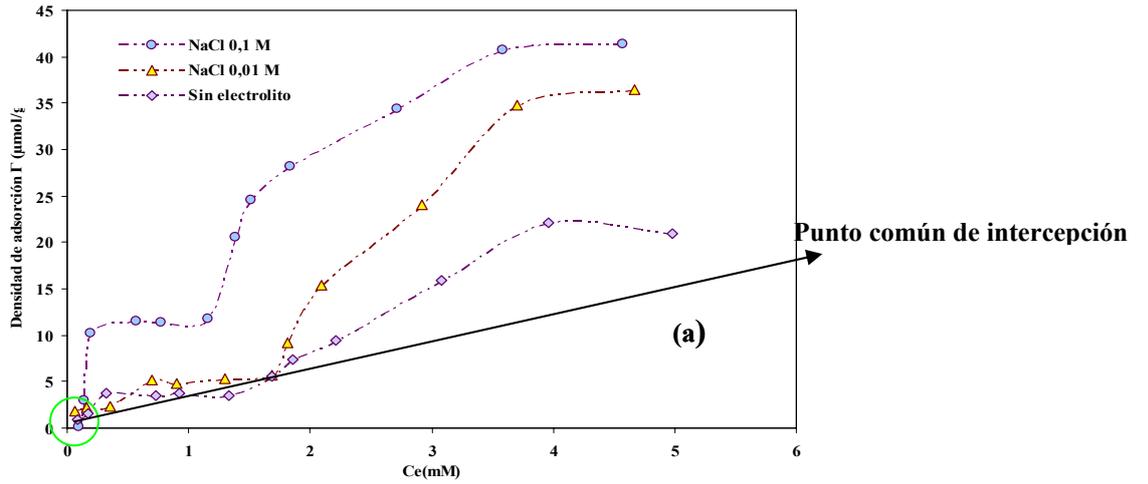
### **V.5.2 Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC) sobre arena tratada:**

Los ensayos de adsorción se llevarán a cabo a una sola temperatura (299°K), bajo dos condiciones de fuerza iónica (0,1 y 0,01 M) para cada uno de los tres tipos de electrólitos usados, a saber; cloruro de sodio (NaCl), bromuro de potasio (KBr) y cloruro de potasio (KCl) y un pH favorable constante igual a 4 (este pH se considera favorable por esta sobre el punto isoeléctrico de la arena tratada).

La figura V.5.4 muestra las isothermas de adsorción de TDDBAC sobre arena tratada a diferentes condiciones de fuerza iónica; **(a)** NaCl a 0,1M y 0,01M. **(b)** KBr a 0,1M y 0,01 M y **(c)** KCl a 0,1M y 0,01M a 299°K y pH 4. Con la finalidad de facilitar la comprensión del fenómeno, para cada juego de graficas y cada electrólito en particular se incluye la isoterma de adsorción en ausencia de la sal.

Las graficas evidencian que bajo las diversas condiciones de fuerza iónica, el proceso de adsorción se ve favorecido sobre todo en las primeras regiones o regiones de adsorción electrostática. Las graficas de la figura V.5.4 muestran claramente que el proceso de adsorción es intensamente afectado por la fuerza iónica, de hecho la isoterma de adsorción es desplazada hacia valores de densidad de adsorción muchos más altos en presencia del electrólito. Este comportamiento se hace mas marcado en la misma medida que la concentración del electrólito va aumentando, o sea, para un mismo electrólito la densidad de adsorción aumenta en la misma medida en que la concentración de dicho electrólito incrementa.

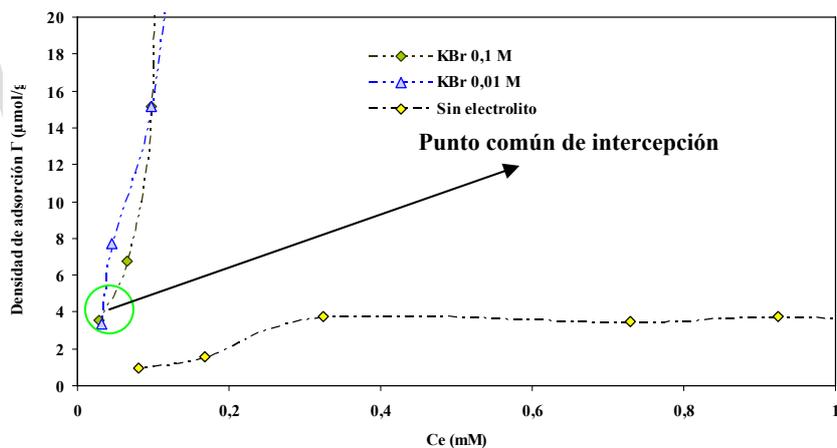
Como se puede observa en la figura V.5.4 (a), a bajas concentraciones de surfactante la isoterma en ausencia de electrólito es notablemente parecida en la forma a las isothermas en presencia de NaCl. Por ejemplo para una concentración en equilibrio de surfactante de 0,3mM la isoterma correspondiente a 0,01M de NaCl alcanza valores de densidad de adsorción de 0,238 $\mu$ mol/g, para una misma concentración de surfactante en el sistema TDDBAC a 0,1M de NaCl alcanza un valor de 0,25 $\mu$ mol/g, valores estos muy cercanos a 0,23  $\mu$ mol/g el cual corresponde a la densidad de adsorción alcanzada por el mismo sistema pero en ausencia del electrólito.



**Figura V.5.4.** Adsorción de TDDBAC sobre arena tratada a diferentes condiciones de fuerza iónica; **(a)** NaCl a 0,1M y 0,01M. **(b)** KBr a 0,1M y 0,01 M; **(c)** KCl a 0,1M y 0,01M a 299°K y pH constante igual a 4. En cada caso se incluye la isoterma de adsorción para el sistema sin electrolito. El círculo verde fugicia señala un punto común de intercepción para los diversos sistemas.

Esta misma Tendencia es también verificada para el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA/ KCl. Donde la fuerza iónica es modificada por el electrólito KCl a 0,01M; 0,1M y en ausencia de la sal (Figura V.5.4 (c)); se identifica que para concentraciones menores a 0,3mM de surfactante, el comportamiento del proceso de adsorción es prácticamente el mismo para cualquier que sea la concentración de KCl en el medio, la tendencia y la pendiente en esta primera región de la isoterma es semejante entre las diversas graficas que reflejan el comportamiento a diversas condiciones de fuerza iónica.

En el caso particular de las isotermas de adsorción para el TDDBAC/ARENA TRATADA/ KBr (a varias concentraciones de KBr; figura V.5.4 (b)) se obtiene, que muy al contrario de lo que sucede con los dos otros electrolitos anteriores (NaCl y KCl), la primera región de adsorción varía notablemente con el aumento de la concentración del electrólito en el medio. Las pendientes y formas de las isotermas son bastantes diferentes.



**Figura V.5.5.** Densidad de adsorción en función de la concentración de equilibrio del surfactante catiónico TDDBAC a 0,1 M de KBr (diamantes rellenos verdes), 0,01 M de KBr (triángulos rellenos) y sin electrolito (diamantes rellenos amarillos) a 299°K sobre arena tratada. El círculo verde fugcia señala un punto común de intercesión para las tres isotermas.

La figura V.5.5 muestra un acercamiento de la primera región de adsorción para el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA/KBr a diferentes concentraciones de la sal, donde se verifica esta notable variación de comportamiento a bajas concentraciones y a las diversas concentraciones de sal.

A medida que aumenta la concentración del electrólito las densidades de adsorción alcanzadas también aumentan drásticamente. Se determina entonces que los electrólitos NaCl y KCl afectan de manera similar al sistema TDDBAC/ARENA TRATADA en su primera región de adsorción a diferencia del KBr que provoca un aumento muy marcado de la densidad de adsorción.

Adicionalmente se puede ubicar un punto común de intercepción (Keizer,1990) a las diferentes concentraciones de electrólito para las tres sales. En el caso del KBr se ubica con dificultad (ver figura V.5.5), se presume que esto se debe a las dificultades que se asocian al uso de un electrólito como KBr en conjunto con una solución de surfactante (Pashley, 1986). Para el NaCl y KCl este punto fue fácilmente perceptible. En la figura V.5.4 (a) y (c) se encuentra señalado con un ovalo verde fugia un acercamiento de la primera región de adsorción que nos permite ubicar el punto común de intercepción, para el TDDBAC con NaCl y KCl a las diversas condiciones de fuerza iónica.

Se puede concluir entonces que en la primera región de adsorción se observa un aumento poco significativo de la densidad de adsorción, por efecto de la variación de la fuerza iónica. Este leve incremento de la densidad de adsorción es más marcado en la medida de que la concentración de electrólito aumenta en el seno de la solución. El incremento de la dicha densidad de adsorción sigue un orden específico dependiendo del tipo de electrolito presente en el sistema, a saber:  $KBr > NaCl > KCl$ .

La poca variación de la densidad de adsorción en esta zona se piensa es debido a que como se sabe en esta zona la adsorción se maneja principalmente electrostáticamente, cuando se agrega un electrólito al medio va a surgir una competencia entre los co-iones del electrólito (en nuestro caso entre iones de  $Na^+$  y  $K^+$ ) y los monómeros del surfactante, por tanto el proceso de adsorción se va a ver limitado (Atkins, 2003). Como se puede observar en la figuras V.5.4 (a), (b) y (c) este poco aumento de la

densidad de adsorción en la primera zona o región I de adsorción con respecto a toda la isoterma en general se mantiene hasta que es alcanzada la concentración de surfactante a la cual el punto común de intercepción ocurre, una vez superado este punto la densidad de adsorción comienza a aumentar significativamente, este comportamiento es constatado en los tres sistemas, este aumento va ser más significativo con el aumento de la concentración del electrólito en la solución.

Estas observaciones coinciden con los estudios hechos por Keizer en el año de 1990, quien postula en sus investigaciones que una vez superado este punto la contribución electrostática del proceso cambia de atractiva a repulsiva, por tanto a partir de este punto comienza a aumentar marcadamente el proceso de adsorción. El punto común de intercepción representa entonces el punto donde la orientación de surfactante adsorbido a la superficie comienza a cambiar de cabezas que enfrentan el sustrato a cabezas de surfactante que enfrenta la solución (Keizer, 1990).

En la región II y III, también se observa que la tasa de adsorción se ve considerablemente incrementada en presencia de los electrolitos, este incremento es muchísimo más marcado para estas dos regiones comparándolas con la región I. La región II o primera región de meseta se desplaza a densidades de adsorción mucho más altas y al igual que el primer tramo de adsorción a medida que aumenta la concentración del electrólito aumenta la adsorción. Así de esta forma la III y IV región comienzan a formarse a concentraciones un poco más bajas. En general la adición de electrólito resulta en un incremento en la tasa de adsorción debido a la disminución de las repulsiones electrostáticas entre las cabezas de surfactante y entre las cabezas de surfactantes y la superficie. En este caso el *contra-ion* también tiene una influencia importante sobre el proceso de adsorción, el mismo reduce las repulsiones coulombimétricas entre las cabezas del grupo de surfactante debido a la neutralización de la doble capa eléctrica, incrementando de esta manera la adsorción de surfactante, al mismo tiempo esta situación motiva el aumento de las interacciones hidrofóbicas entre las colas del surfactante lo que proporciona una fuerte tendencia a la adsorción.

De acuerdo entonces con los mecanismos propuestos y las observaciones experimentales aquí expuestas, un incremento en la fuerza iónica guiará a una disminución de las fuerzas repulsivas entre el grupo polar del surfactante. En adición, un engrandecimiento

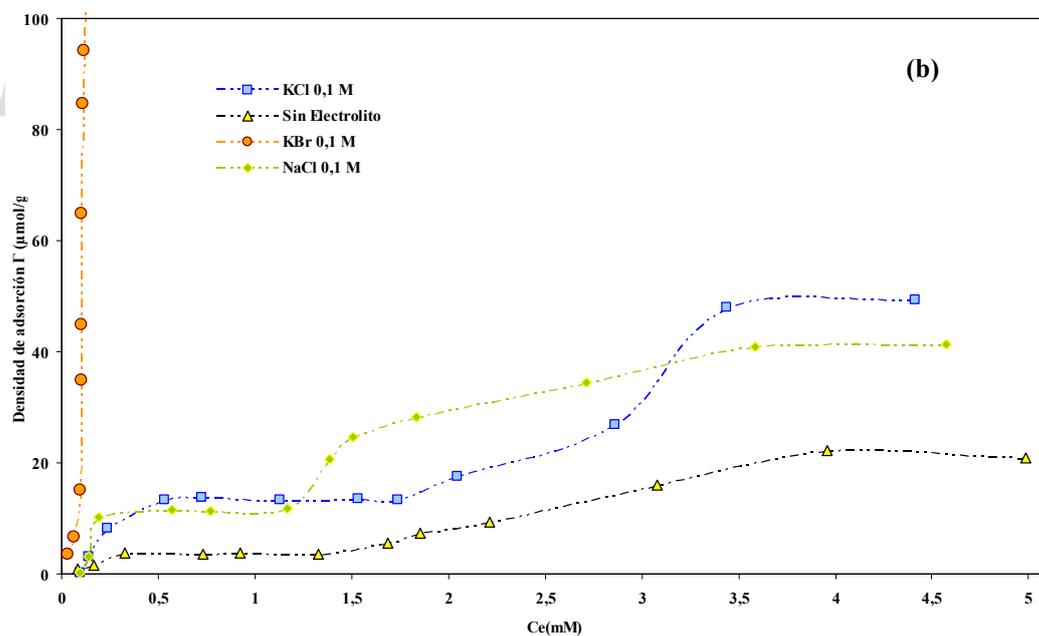
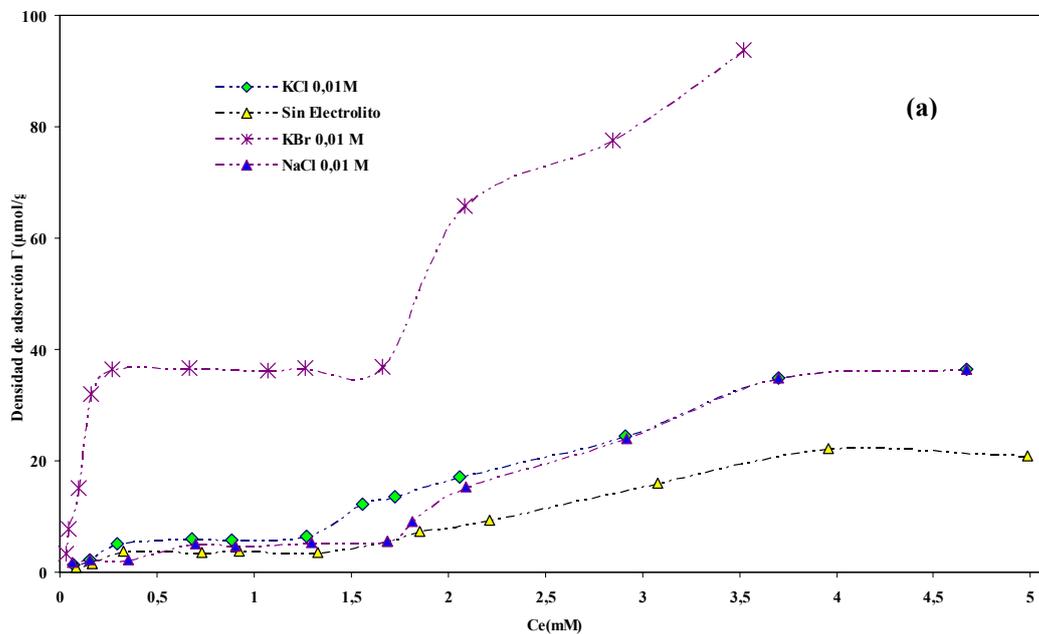
del efecto hidrofóbico debido a que hay un ambiente más propicio para la interacción de las colas del surfactante induce a un cambio del equilibrio de adsorción en dirección de la formación de los agregados superficiales. Consecuentemente, estos dos efectos guiarán a un incremento en la tasa de adsorción en la región II y III de la isoterma, entonces desde la región II la adsorción de monómeros comenzará a disminuir y se iniciará la adsorción de agregados para que posteriormente se adsorban las hemimicelas ó admicela. Estos efectos también son responsables por el incremento en la cantidad total adsorbida de TDDBAC sobre la región de meseta, como se demuestra claramente por el cambio a altos valores de densidad de adsorción en la región IV.

Consecuentemente se determinó que este incremento de la densidad de adsorción en presencia del electrólito dependerá de la concentración y tipo de electrólito presente en el sistema. De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación, según el tipo de electrólito presente en la solución, el incremento de la densidad de adsorción sigue un orden específico a saber:  $KBr > NaCl > KCl$ , revelándose que cada electrólito ejerce un efecto específico sobre el sistema dependen del tipo de ion y contra ion presentes en el sistema, estas observaciones coinciden con los resultados obtenidos por Xu S. (Xu S.; 1995).

#### **V.5.2.1 Efecto de los contra-iones $Br^-$ y $Cl^-$ en la adsorción de tetradecyldimetilbenzilamonio cloruro (TDDBAC) sobre arena tratada:**

Los electrólitos se caracterizan por alterar la solubilidad, superficie activa, actividad iónica y las propiedades de los agregados de los surfactantes catiónicos, por consiguiente los mismos pueden tener un efecto sobre la adsorción en la interfase sólido/líquido.

La influencia de los electrólitos  $KBr$  y  $KCl$  sobre la adsorción de TDDBAC en la interfase sólido/líquido son ilustrados en la figura V.5.6 (a) y (b). Los datos de densidad de adsorción para una solución acuosa de TDDBAC en presencia de varias concentraciones de  $KBr$  y  $KCl$  son presentados bajo la forma de densidad de adsorción  $\Gamma$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) vs. Concentración en equilibrio (mM).



**Figura V.5.6.** Efecto del contra-ion ( $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) en la adsorción de surfactante catiónico (TDDBAC) sobre arena tratada. **(a)** Electrólitos en solución a 0,01M **(b)** Electrólitos en solución a 0,1M a 299°K y pH constante igual a 4. En cada caso se incluye la isoterma de adsorción para el sistema en ausencia de electrolito.

En la figura V.5.6 ((a) y (b)) se muestra como se indicó anteriormente que el electrólito beneficia positivamente el proceso de adsorción. Es notorio que en las curvas de los sistemas en donde se comprueba la presencia de algún electrólito, se verifican valores de densidad de adsorción mucho más altos comparados con el sistema en ausencia de electrólito, dicho comportamiento coincide con investigaciones previamente realizadas (Paria, 2003; Koopal, 1995; Nevskaia, 1998; Behrends, 1998).

Este aumento de la densidad de adsorción es mucho mayor y más marcado dependiendo del tipo de electrólito que este presente en el sistema, a saber se puede verificar en la figura anterior que la densidad de adsorción en los sistemas aumentan según el siguiente orden:  $KBr > NaCl > KCl$ . Este comportamiento fue común y se identificó en ambas concentraciones de los electrólitos en estudio, ya sea a 0,01 M (figura V.5.6 (a)) ó 0,1 M (figura V.5.6 (b)). Así por ejemplo para el caso de la figura V.5.6 (a) en donde se ubican las curvas para el KBr, NaCl y KCl a 0,01M se puede observar que para una concentración de equilibrio de surfactante de 1 mM, se verifican valores de densidad de adsorción de 3; 4,5; 5 y 40  $\mu\text{mol/g}$  para los sistemas en ausencia de electrolito, KCl, NaCl y KBr respectivamente; obviamente aquí se pone en evidencia que el KBr incrementa considerablemente los valores de densidad de adsorción e igualmente se verifica que este aumento tiene un orden específico, según el tipo de sal que se este usando para modificar la fuerza iónica del sistema en evaluación ( $KBr > NaCl > KCl$ ).

Es importante señalar que en la presente investigación se demuestra que a mayor concentración del electrólito mayor es la densidad de adsorción lograda. La figura V.5.6 (b) comprueba este fenómeno, las curvas para los mismos electrólitos mencionados anteriormente pero a una concentración más alta (0,1M). Al echar un vistazo en dicha figura se puede observar como el aumento de la densidad de adsorción es bastante importante; por ejemplo para una concentración en equilibrio de 0,5mM se verifican valores de densidades de adsorción aproximadamente iguales a 3; 9; 13,5 y 150  $\mu\text{mol/g}$  para los sistemas en ausencia de electrolito, KCl, NaCl y KBr respectivamente. La figura V.5.6 (a) y (b) visiblemente nos revela comportamientos y valores característicos que nos indican con claridad que los contra-iones de la sal están jugando un papel crítico y fundamental que esta originando una modificación en el mecanismo de adsorción.

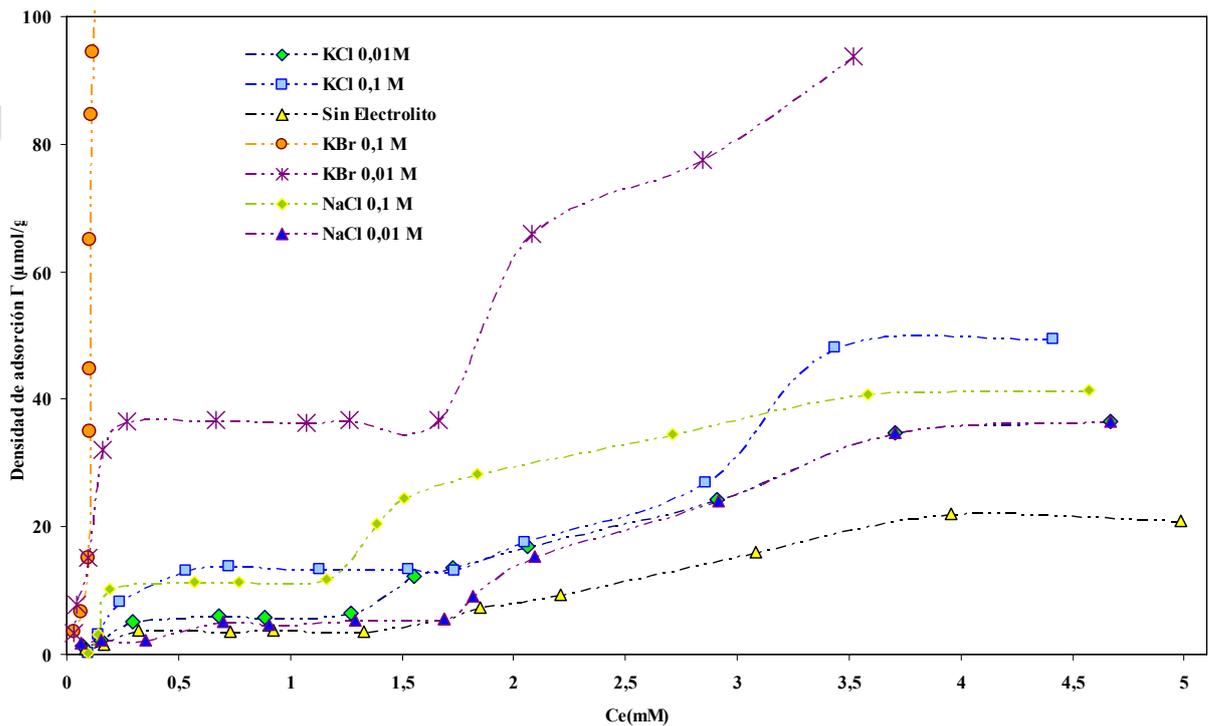
Comparando los juegos de curvas obtenidas y presentadas en la figura V.5.6 se puede puntualizar que en presencia de KBr se acrecienta la densidad de adsorción para ambas concentraciones (0,01 y 0,1 M del electrólito) y estas son mucho más altas que las densidades de adsorción alcanzadas por los sistemas que contienen alguna cantidad de KCl o NaCl como electrólito. Los resultados presentados arriba sugieren que en el proceso de adsorción del sistema TDDBAC/ARENA TRATADA, el ion bromuro ( $\text{Br}^-$ ) exhibe una “actividad superficial aparente” mucho más alta que la que exhibe el ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), dicho en otras palabras se sospecha que el ion bromuro neutraliza la doble capa eléctrica con mayor efectividad, facilitando la adsorción de iones de surfactantes catiónico sobre el sustrato, como resultado, más surfactante puede ser adsorbido y esto guía a altos valores de densidad de adsorción. De acuerdo a esto se concluye que el incremento de la concentración de iones  $\text{Br}^-$  en solución y por lo tanto el incremento de la fuerza iónica resulta en una compresión más marcada de la doble capa eléctrica y una neutralización más rápida del material cargado en la interfase esto comparado con el efecto menos marcado que se ejercería en el caso de que el ion  $\text{Cl}^-$  estuviese presente en la solución. En general el incremento de la concentración de electrólito en la solución guía a la reducción del espesor y del potencial de la doble capa eléctrica en la interfase. Esta reducción facilitaría entonces la adsorción de iones de surfactante en la interfase.

La adición de electrólito al sistema TDDBAC resulta en un cambio de la isoterma a bajas concentraciones y en un máximo incremento del exceso superficial y de la densidad de adsorción. Como en anteriores ocasiones se menciona, esto es atribuido principalmente al “apantallamiento” electrostático de las cabezas cargadas del grupo del surfactante y adicionalmente se presume un incremento del nivel de ligamiento del contra-ion presente en la solución, en nuestro caso el  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ . Ambos efectos guían a un empaquetamiento rápido de los monómeros de surfactantes, lo que trae como consecuencia que la concentración hemimicelar disminuya por tanto se incentiva el incremento de la adsorción, gracias a la posible formación temprana de los agregados hemimicelares o admicelas (Atkins, 2003).

Hasta el momento los resultados mostrados en la figura V.5.6 indican que al adicionarse un electrólito al sistema TDDBAC/ARENA TRATADA se incrementa la adsorción de iones de surfactante catiónico en la capa de Stern. Sin embargo se pone de manifiesto

que existe una gran diferencia en la habilidad que cada contraión en particular posee en facilitar la adsorción de surfactante sobre el sustrato. Como se planteo en párrafos anteriores se ha observado que esta habilidad sigue un orden:  $KBr > NaCl > KCl$ , el cual interesantemente coincide con la serie de aniones de *Hofmeister ó series liotrópicas* (Hofmeister, 1888). Se puede concluir entonces que la habilidad que presenten los iones de electrólitos en penetrar la doble capa eléctrica en la interfase sólido/líquido en presencia de un surfactante catiónico depende de efectos específicos de cada ion o de la “actividad superficial específica de cada contraión”.

La figura V.5.7 muestra las isothermas de adsorción para todos los sistemas (KBr, KCl y NaCl). En la figura se aprecia con claridad el efecto de la fuerza iónica para cada uno de los electrólitos en específico a una concentración alta (0,1 M) y baja (0,01 M) de los mismos.



**Figura V.5.7.** Efecto sobre la adsorción de surfactante catiónico al adicionar electrólitos al sistema **TDDBAC/ARENA TRATADA/ELECTRÓLITO**. La figura refleja las curvas para tres sales (KCl, NaCl y KBr) a dos concentraciones cada una, se incluye la isoterma para el mismo sistema pero en ausencia del electrólito.

Finalmente las diferencias entre las habilidades de actividad superficial de los diversos aniones de electrólitos en presencia de un surfactante catiónico, en la actualidad esta siendo correlacionado con la capacidad de estos electrólitos de alterar la estructura del agua que los rodea y con las fuerzas de dispersión entre superficies e iones. (R. Jiménez and Fleming, 1994; Pay and Symons, 1993) .De acuerdo con esto los iones se han clasificados en dos tipos. Aquellos en los que la interacción ión-agua es más fuerte que la interacción agua-agua se denominan iones *Kosmotrópicos* o *structure-maker*. Se trata por lo tanto de iones que refuerzan la red de enlaces de hidrógeno del solvente. Por otra parte, aquellos que interaccionan con el agua más débilmente que el agua consigo misma se denominan *caotrópicos* o *structure-breaker*. Estos iones, debilitan la estructura del agua entorno a ellos. En concreto los contra-iones de  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$  presentes en los sistemas en estudio se pueden entonces clasificar como iones caotrópicos, ya que los mismo generan un desorden a la estructura del agua, obviamente las experiencias del laboratorio determinaron que el ion bromuro ejerce un efecto mucho mas desestabilizante que el ion cloruro, por tanto cuando el electrólito esta presente en la solución se alcanzan densidades de adsorción mucho mas altas. Por otra parte y a partir de los avances teóricos contemporáneos (Ninham, 2002) en la actualidad se argumenta la necesidad de que se tengan en cuenta las fuerzas de dispersión entre superficies e iones si se pretende explicar las propiedades físico-químicas de sistemas en presencia de iones. Cuando estas se consideran, la especificidad iónica surge de manera natural a través de la polarizabilidad de los iones. Por tanto el comportamiento específico de cada ion dependerá de la configuración electrónica de la entidad química y, por tanto, es específico de cada especie. De acuerdo con esto, los iones tendrían diferentes tendencias a acumularse en la capa superficial y esta tendencia dependería fuertemente de la polarizabilidad de los iones. Los iones fuertemente polarizables como el ion  $\text{Br}^-$  son atraídos a la interfase debido a la fuerte interacción que ejerce con la doble capa eléctrica mientras que los iones débilmente polarizables como el ion  $\text{Cl}^-$  no posee la habilidad de penetrar la capa interfacial, por lo tanto es menos hábil a la hora de penetrar la interfase y adsorberse.

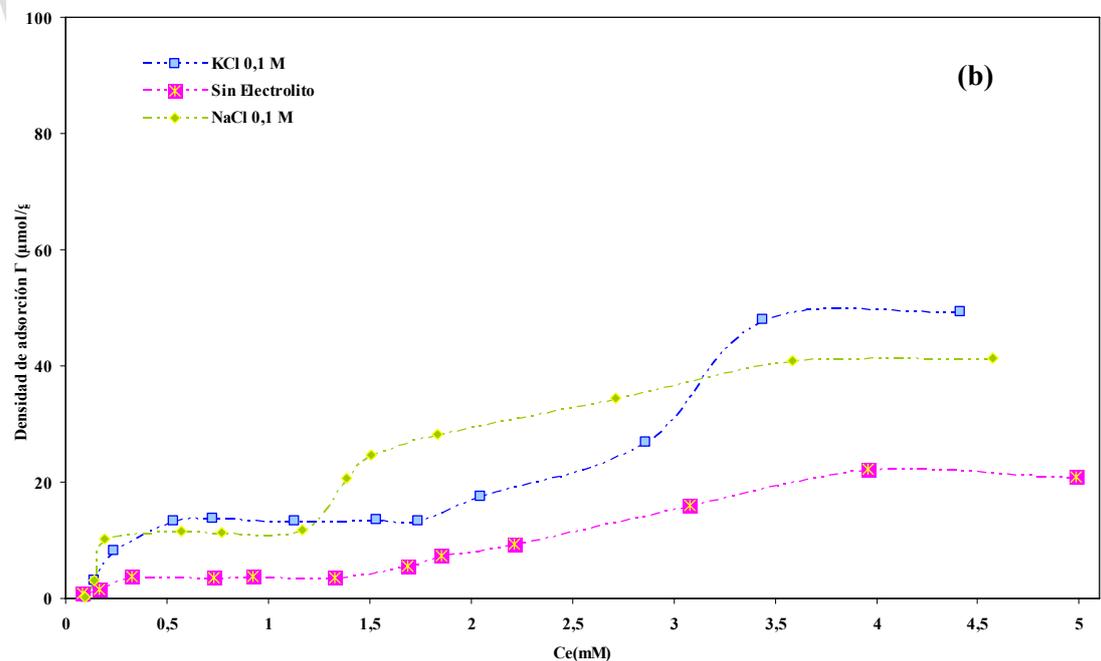
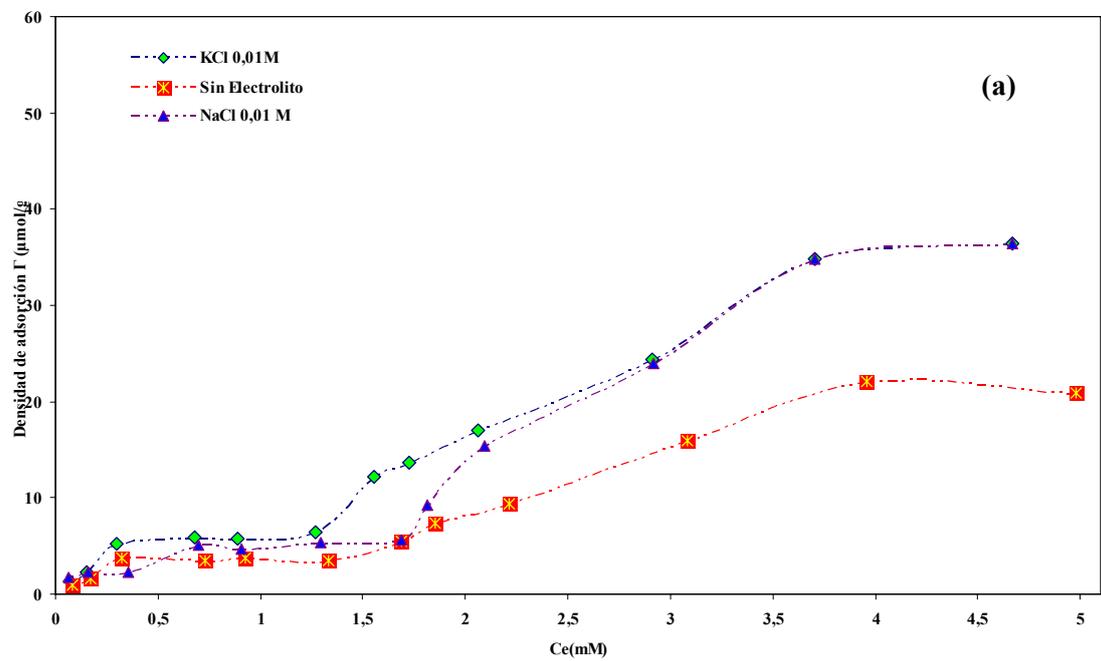
### **V.5.2.2 Efecto de los co-iones $K^+$ y $Na^+$ en la adsorción de tetradecyldimetilbenzilamoniocloruro (TDDBAC) sobre arena tratada.**

En esta sección se investiga la influencia de los co-iones del electrólito  $K^+$  y  $Na^+$  en el proceso de adsorción de TDDBAC sobre la arena tratada. Las isothermas de adsorción sobre arena tratada para el TDDBAC, TDDBAC+KCl y TDDBAC+NaCl a una concentración del electrólito de 0,01 M y 0,1 M se muestran en la figura V.5.8 (a) y (b) respectivamente.

Al analizar detenidamente las isothermas de adsorción mostradas en la figura V.5.8 (a) y (b) se puede observar que para ambos casos se hace evidente la influencia que ejerce el electrólito, las isothermas de adsorción son desplazadas hacia valores de densidad de adsorción mucho más altos; igualmente se corrobora que dichos valores aumentan en la misma medida en que la concentración del electrólito en solución se va incrementando.

En general al realizar un análisis de las isothermas de TDDBAC, para determinar la influencia de los co-iones  $Na^+$  y  $K^+$ , se puede señalar de manera exacta y en base a las curvas obtenidas, que el tamaño de los cambios e incrementos de los valores de densidad de adsorción observados son considerablemente pequeños. Como se puede observar en el gráfico (a) de la figura anterior las curvas para KCl y NaCl a 0,01 M presentan entre ellas misma una trayectoria de aumento de la densidad de adsorción prácticamente idéntica, obviamente se observa un pequeño desplazamiento a valores de densidad más altos si se compara con la isoterma en ausencia de electrólito, pero básicamente entre la isoterma de TDDBAC+NaCl 0,01 M y la isoterma TDDBAC+KCl 0,01 M no se observan cambios significativos.

Fenómeno similar es el que se observa en las curvas para el KCl y NaCl a 0,1 M (Figura V.5.8 (b)), las curvas exhiben un comportamiento muy similar entre ellas, sobre todos en las regiones iniciales de la isoterma en donde la adsorción se lleva a cabo por interacciones electrostáticas. Se concluye entonces que la máxima densidad de adsorción alcanzada no es afectada de manera significativa por el tipo de co-ion ( $Na^+$  o  $K^+$ ) presente en solución, indicando que el co-ion tiene una mínima influencia en el mecanismo de adsorción y en la tasa de adsorción.



**Figura V.5.8.** Efecto del co-ion ( $K^+$  y  $Na^+$ ) en la adsorción del surfactante catiónico TDDBAC sobre arena tratada. (a) Electrólitos en solución a 0,01M (b) Electrólitos en solución a 0,1M a 299°K y pH constante igual a 4. En cada caso se incluye la isoterma de adsorción para el sistema en ausencia de electrolito.

Adicionalmente se cálculo el parámetro de área por molécula para el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA en la interfase sólido-liquido, para las diversas condiciones de fuerza iónica. En este caso se asume que es posible formar una monocapa o bicapa según la concentración en equilibrio del surfactante y de la hidrofobicidad del sustrato. En las mencionadas monocapas y bicapas la cantidad de surfactante adsorbido permanecerá constante, por lo que el calculo de la relación masa de surfactante sobre masa de sustrato ( $M_{surf} / M_{sustr}$ ) en esta monocapas y bicapas permanecerá aproximadamente constantes. Este parámetro se calcula través de la siguiente relación:

$$\frac{M_{surf}}{M_{sustr}} = \frac{(C - C_e) * Pm * V}{M_{sustr}} \quad \text{Ecu V.1}$$

Donde C es la concentración inicial de surfactante,  $C_e$  es la concentración residual, Pm es el peso molecular del surfactante y V es el volumen de solución. Una vez obtenido este parámetro calculamos el área por molécula de surfactante a través de la siguiente ecuación:

$$A_s = \frac{(S_a * \theta * M_{sustr} * Pm)}{N * \left( \frac{M_{surf}}{M_{sustr}} \right)} \quad \text{Ecu V.2}$$

Donde  $A_s$  es el parámetro de área por molécula en unidades de área por molécula,  $S_a$  es el área específica del sustrato,  $\theta$  que es la fracción de recubrimiento, que oscila entre 1 y 2 si el sistema exhibe una monocapa o bicapa respectivamente y N que es el número de avogadros.

Los parámetros de área por molécula para las isotermas de TDDBAC sobre ARENA TRATADA a las diversas condiciones de fuerza iónica se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros de área por molécula en la interfase sólido-liquido para la adsorción de TDDBAC sobre arena tratada a las diversas condiciones de fuerza iónica.

Surfactante		TDDBAC						
Sustrato		ARENA TRATADA						
Electrólito	NaCl		KCl		KBr		Sin Electrólito	
Concentración	0,1 M	0,01M	0,1 M	0,01M	0,1 M	0,01M	0,1 M	0,01M
$A_s(\text{m}^2/\text{molécula})$	3,32E-19	2,61E-19	2,77E-19	2,44E-19	4,25E-19	7,11E-19	2,55E-19	2,26E-19
$A_s(\text{Å}^2/\text{molécula})$	33,22	26,18	27,67	24,39	42,51	71,07	25,52	22,61

Los valores indicados en la tabla 4 nos revelan que el TDDBAC ocupa espacios un poco más grandes cuando en solución se encuentra en equilibrio con el electrolito KBr. Esto se debe a que el KBr induce a una mayor formación de sitios “activos” que a la larga aumentan el área de adsorción del TDDBAC; el electrolito en solución induce a la reducción de las repulsiones entre monómeros de surfactante y además el aumento de la concentración del mismo disminuye el potencial en la doble capa favoreciendo de este modo la adsorción de moléculas de TDDBAC sobre la arena tratada. Sin embargo es importante señalar que no se observa una diferencia relevante entre los valores del parámetro de área por molécula calculados para el TDDBAC sobre arena tratada a las diferentes condiciones de fuerza iónica señaladas en la tabla anterior.

Se cree que esto se debe a que este parámetro depende primordialmente del área específica del sustrato ( $S_a$ ) y del tamaño de la molécula del surfactante (PM); en el caso de los datos señalados en la tabla 4 ambos parámetros permanecen constantes. Caso contrario se observa si se comparan los datos de la tabla 4 con los datos mostrados en la tabla 5 donde se presentan los valores calculados de los parámetros de área por molécula para el TDDBAC, CPBr y BDDBAC sobre los diversos sustratos; arena, caolín y arena tratada, sistemas que fueron construidos durante proyecto de grado I.

**Tabla 5.** Parámetros de área por molécula en la interfase sólido-liquido para la adsorción de TDDBAC, CPBr y BDDAB sobre los diversos sustratos a pH 9 y a 0,1 M de NaCl.

<b>TDDBAC</b>			
<b>Sustrato</b>	<b>Caolín</b>	<b>Arena</b>	<b>Arena Tratada</b>
$A_s(\text{m}^2/\text{molécula})$	6,70E-19	2,14E-19	2,59E-19
$A_s(\text{Å}^2/\text{molécula})$	67,04	21,35	25,87
<b>CPBr</b>			
<b>Sustrato</b>	<b>Caolín</b>	<b>Arena</b>	<b>Arena Tratada</b>
$A_s(\text{m}^2/\text{molécula})$	8,37E-19	6,80E-19	6,25E-19
$A_s(\text{Å}^2/\text{molécula})$	83,66	68,01	62,52
<b>BDDAB</b>			
<b>Sustrato</b>	<b>Caolín</b>	<b>Arena</b>	<b>Arena Tratada</b>
$A_s(\text{m}^2/\text{molécula})$	4,33E-19	2,13E-19	2,36E-19
$A_s(\text{Å}^2/\text{molécula})$	43,36	21,32	23,67

Los valores indicados en la tabla 5 nos revelan que el CPBr ocupa espacios mucho más grandes que la molécula de TDDBAC y BDDAB, esto se debe a que el CPBr tiene una cadena hidrocarbonada mucho más larga que el TDDBAC. De allí que se observe que para un mismo sustrato a una misma condición de fuerza iónica se alcancen parámetros de área por molécula mucho más altos para los sistemas con CPBr que con TDDBAC y BDDAB, lo que indica que probablemente las interacciones hidrofóbicas estén favoreciendo la saturación de la interfase a concentraciones mas bajas de surfactante catiónico (Atkins,2003).

Queda claro que el surfactante que tiene la mayor capacidad de recubrimiento es el CPBr, esto debido a que las interacciones Hidrofóbicas incitan a la saturación de la interfase y por lo tanto favorece la adsorción. Del mismo modo el sustrato que mas favorece la adsorción es el caolín ya el mismo es el que posee mayor área superficial.

## Capítulo VI

### VI.1 Conclusiones

- El sistema SUSTRATO/SURFACTANTE de las combinaciones de los sustratos y surfactantes en estudio que mejor se adaptan a los modelos de interpretación de isothermas es el de TDDBAC/ ARENA TRATADA. Las isothermas del mismo a cualquier condición de fuerza iónica se caracterizan por tener cuatro regiones de adsorción.
- A través de la investigación se determina que el pre-tratamiento del sustrato de la arena, modifica la carga del sustrato y además contribuye a la modificación de la isoterma de adsorción de TDDBAC en la primera región de adsorción permitiendo que a bajas concentraciones de surfactante se alcancen valores de densidad de adsorción mucho más altos.
- La adición de electrólitos en el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA resulta en un incremento de la tasa de adsorción, este aumento es mayor en la misma medida en que la concentración de dicho electrólito en el sistema se incrementa. Se determina que la habilidad para incrementar la densidad de adsorción sigue el siguiente orden de mayor a menor:  $\text{KBr} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ .
- El aumento de la concentración del contra-ion del electrolito incrementa la densidad de adsorción en el sistema TDDBAC/ARENA TRATADA. Este incremento va depender de la habilidades que posea el tipo de contra-ión presente en solución, se determino que esta habilidad tiene un orden  $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ .
- La máxima densidad de adsorción alcanzada no es afectada de manera significativa por el tipo de co-ion ( $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ ) presente en solución, indicando que el co-ion tiene una mínima influencia en el mecanismo de adsorción y en la tasa de adsorción.

## ***VI.2 Recomendaciones.***

- El método del agotamiento usado para el desarrollo de la presente investigación, suele ser en si mismo un método muy engorroso y en consecuencia delicado, se recomienda para futuras aplicaciones del método trabajar con sumo cuidado y muy metódicamente para de este modo evitar trabajar de mas.
- Se recomienda realizar el mismo estudio de influencia de la fuerza iónica en la adsorción del surfactante TDDBAC sobre arena tratada pero esta vez incluyendo medidas de potencial  $Z$  y movilidad.
- Se recomienda realizar un estudio similar de la influencia de la fuerza iónica en la adsorción del surfactante TDDBAC sobre arena tratada pero esta vez incluyendo el efecto de los electrolitos que posean aniones divalentes como el ion sulfato  $SO_4^{2-}$ .
- La cinética de adsorción de TDDBAC sobre arena tratada en presencia y ausencia de electrolitos a diversas concentraciones del mismo necesita ser estudiado, para así de este modo obtener un amplio entendimiento del fenómeno.
- Para un entendimiento mas profundo y en miras de esclarecer el mecanismo de adsorción se sugiere estudiar la formación y arreglo de las posibles estructuras hemimicelares formadas durante el proceso de adsorción en la primera y segunda región de meseta, pudiéndose hacer uso de microscopia de fuerza atómica y otras técnicas de análisis.

## **Bibliografía**

- **Adamson A. W.**, Physical Chemistry of Surfaces, 3rd ed.; John Wiley: New York (1976).
- **Alther M. F.**, Environ. Sci. Technol; 22:507-513; (2002).
- **Atay N.**, Yenigün O., Asutay M., Envirot Pollut; 136:55;(2002).
- **Atkin R., Craing V. S.**, Advances in Colloid and Interface Science; 103:219;(2003).
- **Bailey M. N.**, Monograph 5 of the Mineralogical Society, London; Ed. G. W. Brindley; (1980).
- **Behrends T.**, R. Herrmenn, Phys. Chem. Earth, 23: 229, (1998).
- **Bosch P.** y Schifter Y., Fondo de Cultura Económica “La Zeolita: Una Piedra que Hierve”, México, D.F; 542-621;(1997).
- **Bowman** y Sullivan, E.J. y Li, Z., “Natural Zeolites for the Third Millenium”, Eds. Colella C. y Mumpton, 287-297; (2000).
- **Boyd S.A,** Lee J-F, Mortland,Nature;333:345; (1988).
- **Branauer B.**, J. Am. Chem. Soc., 62:1723; (1940).
- **Branauer**, Emmett and Teller, Journal American Chemical, 60:309 ;( 1938).
- **Calvet R.**, Prost J., J. Clays Min, 25:175. (1971).
- **Cases J.M.**, Poirier J.E., Canet J., Paris: Technip Publisher. 25:1254; (1985).
- **Dejaguin** y L. Landau, Acta Physiochim; 14:633; (1941).
- **Doval**, E. Garcia, J. Luque, J. L. Martín, M. Rodas; Arcillas y Zeolitas; México, (2005).

- **Ducker W. A., E.J. Wanless**, Langmuir 15:160; (1999).
- **Ducker W.A., E.J. Wanless**, Langmuir, 15:160, (2000).
- **Dyer A.**, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons Ltd, New York, pag. 652; (1988).
- **Fan A., Somasundaran P., Turro N.J.**; Langmuir; 13:506; (1997).
- **Farrauto R.J.**, Fundamentals of industrial catalytic processes; Blakie Academia Professional: London. 580-663;(1997).
- **Fleming, S. Biggs, E.J. Wanless**, J. Phys. Chem. B 105:9537; (2001).
- **Galán, A. Ferrero**; J. Clays Mininerale; 30,191; (1982).
- **Gao, J. Du, T. Gu**, J. Chem. Soc. Faraday Trans; 83:2671; (1987).
- **Gaudin, D.W., Fuerstenau**, AIME, 202:958; (1955).
- **Goloub, L.K. Koopal, B.H. Bijsterbosch, M.P. Sidorova**; Langmuir, 12:3188; (1996).
- **Goloub, L.K. Koopal**, Langmuir 13:673, (1987).
- **Grim, N. Guven**; “Recursos Minerales de España”; Ed. G. Guinea, M. Frías, CSIC. (1992).
- **Gu, Z. Huang**, Colloids Surf, 40:71 ;( 1989).
- **Haggerty G. M., Bowman R.S.**, Environ, Sci. Technol., 28:452; (1994).
- **Heck R. M., Farrauto R. J.**, “Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology”; John Wiley & Sons: New York., Pag 73, (1995).
- **Hiemenz P.C.** and Marcel Dekker; Principles of Colloid and Surface Chemistry 41; 985; (1986).
- **Hofmeister F.**, Arch. Exp. Pathol. Pharmakol, Leipzig, 24:247; (1888).

- **Hunter R.J.**, Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, New York, USA. Industriales: “Yacimientos y Aplicaciones”; Ed. Centro de Estudios; Pag 785; (1994).
- **Jimenez R.**, G. R. Fleming, P; V Kumar y Maroncelli, Nature (London), 369:471; (1994).
- **Keizer**, M.R. Bohmer, T. Mehrian, L.K. Koopal, Colloids Surf. 51:33; (1990).
- **Kesraoui-Ouki**, S., Cheeseman, C.R. y Perry, R., Environ. Sci. Technol., 27:1108; (1993).
- **Kihira**, E. Matijevic, Langmuir, 8: 2855, (1992).
- **Koganovki**, Colloid J. USSR ,24:702, (1962).
- **Kwolek T**, Hodorowicz M., Stadnicka K., Czapkiewicz J., J Colloid Interface Sci.; 264:14; (2003).
- **Kwolek T.**, M. Hodorowicz, K. Stadnicka, J. Czapkiewicz, J. Colloid Interface Sci.; 264:14; (2003).
- **L.K. Koopal**, E.M. Lee, M.R. Bohmer, J. Colloid Interface Sci. 170:85; (1995).
- **Laszlo**; Mundo Científico. México, 102 -552 (1990).
- **Lee J.F.**, Crum J.R, Boyd S.A.; Environ Sci Technol; 23:1365; (1989).
- **Leimbach**, H. Rupprecht, Colloid Polym. Sci., 271:307; (1993).

- **Leiva Ramos**, M.A. Sánchez Castillo, M.V. Hernández Sánchez y R.M. Guerrero Coronado, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17:129; (2001).
- **Leiva Ramos**. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Mexico. (2006).
- **Li, Z.**, Bowman R., *Environ. Sci. Technol.*,31: 2407; (1997).
- **Loizidou M.** y Townsend, R. P., “Ion-Exchange Properties of Natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: Part 2. Lead-Sodium and Lead-Ammonium Equilibria, Zeolitas”, 7: 153; (1987).
- **Lyklema, J.**, “Fundamentals of Interface and Colloid Science”. Vol. II. Solid-Liquid Interfaces. Academic Press. (1995).
- **Magid**, Z. Han, G.G. Warr, M.A. Cassidy, P.D. Butler, W.A. Hamilton, J. *Phys. Chem.*; B101, 7919: (1997).
- **Manne**, H.E. Gaub, *Science* 270:1480; (1995).
- **Manne**, T.E. Schaffer, Q. Huo, *Langmuir*, 13:6382; (1997).
- **Mott V. C.**; *Catalis Today*, 2:199; (1988).
- **Nevskaia D.M.**, A. Guerrero-Rui'z, J. de D. Lo'pez-Gonza'lez, J. *Colloid Interface Sci.* 205:97 (1998).
- **Ninham B. W.**, *Prog. Colloid Polym. Sci.*; 12:1;(2002).
- **Paria S.**, C. Manohar, K.C. Khilar, *J. Inst. Eng. Singapore* 34:43; (2003).
- **Paria S.**, Yuet PK.; *Ind Eng Chem Res*; 45:712; (2007).

- **Pashley R. M.;** P. M. Mcguiggan, J. Phys, Chem.; 90:1637; (1986).
- **Paulo C. Pavan,** Eduardo L. Crepaldi, Gilmar de A. Gomes, Joaõ B. Valim., Colloids and Surfaces.; 23:1652; (1998).
- **Pavan P. C.,** Crepaldi E. L., Gomes G. A., and Valim J. B; Colloids Surf. 154:399; (1999).
- **Pay y M. C. R. Simons,** J. chem. Soc. Faraday Trans, 89:2417; (1993).
- **Rodriguez Cruz y Sanchez Martin,** Chemosphere, 61:56; (2005).
- **Rojas O. B.;** “Fisicoquímica de la interfase”. Modulo de enseñanza AVTCP. Maracay-Venezuela; pag 114; (1995).
- **Rosen M. J.,** Adsorption of Surface-Active Agents at Interfaces: Wiley-Interscience Publication, New York, Chapter 2:26; (1978).
- **Rosen M.J.,** “Surfactants and interfacial phenomena”. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, (1989).
- **Salager (1),** J. L. Cuaderno FIRP 302, Universidad de los Andes, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP).Mérida, Venezuela, (1987).
- **Salager (2),** J. L., Cuaderno FIRP 301, Universidad de los Andes, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP).Mérida, Venezuela; (1987).
- **Salager,** J. L. Cuaderno FIRP 300, Universidad de los Andes, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP).Mérida, Venezuela; (1992).

- **Salager**, J. L.; Cuaderno FIRP S122-N, Universidad de los Andes, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Mérida, Venezuela; (2002).
- **Salager**, J. L.; Cuaderno FIRP S304, Universidad de los Andes, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Mérida, Venezuela; (2004).
- **Salager**, J. L.; Cuaderno FIRP 231. Universidad de los Andes Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP). Mérida, Venezuela, (1993).
- **Shaw D. J.**, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth 25:1854; (1980).
- **Siracusa K.** Takeda, T. Suzawa,; J. Colloid Interface Sci.; 109: 552; (1986).
- **Siracusa**, P. Somasundaran, AIChE Symp P. Colloid and Interface Science; 114: 1254; (1975).
- **Somasundaran**, D.W. Fuerstenau, Journal and colloid and sci. interf., 70: 90, (1966).
- **Somasundaran**, D.W. Fuerstenau; J. Phys. Chem.; 70:90; (1975).
- **Somasundaran**, N.J. Turro, A. Fan, P., Langmuir 13:506; (1997).
- **Souza A. Z.**; “Tecnología de arcillas”; Ed. Univ. Sao Paulo; (1975).
- **Subramanian**, W.A. Ducker, Langmuir; 16: 4447; (2000).
- **Velegol**, B.D. Fleming, S. Biggs, E.J. Wanless, R.D. Tilton, Langmuir 16:2548; (2000).
- **Verwey** y J. T. G. Overbeek, Elsevier publishing Company, Inc.; Amstedam; 1:236; (1948).

- **Wang J.**, Han B., Dai M., Yan H., Li Z., Thomas R. K.; J Colloid Interface Sci.; 213:596; (1999).
- **Xu S.**, Boyd S.A.; Langmuir; 11: 2508; (1995).
- **Xu S.**, Boyd S.A.; Soil Sci. Soc. Am .J.; 52:1382; (1994).
- **Xu S.**, Boyd S.A.; Environ. Sci .Technol.; 29:312; (1995).
- **Xu S.**, Boyd S.A.; Environ. Sci. Technol.; 29:3022; (1995).
- **Xu S.**, Boyd SA., Environ. Sci. Technol.; 29:312; (1995).
- **Zajac**, J.L. Trompette, S. Partyka, Langmuir, 12:1357; (1996).
- **Zeta-Meter**, Inc. PO Box 3008, Staunton, VA 24402, USA.
- **Zhang L., Somasundaran**, Mielczarski J, Mielczarski E.; J. Colloid Interface Sci; 256:16; (2006).
- **Zhang, P. Somasundaran**; Advances in Colloid and Interface Science; 123:213; (2006)
- **Zhu L.**, Yang K., Lou B., Yuan B; Langmuir; 37:4792; (2003).

## Anexos

### A.1. Muestra de cálculo.

#### A.1.1. Cálculo de la fracción en peso de surfactante en la solución:

Ejemplo: Se desea preparar 50 ml de una solución de surfactante BBDAC a 3mM a pH=9 y a una concentración de electrolito de 0,1M de NaCl. Para realizar la mezcla se preparan 35ml de solución de surfactante con una concentración tal, que al diluir junto con los demás componentes de la mezcla (NaCl y NaOH) se alcance la concentración deseada (3mM). De la solución básica se preparan 5ml y de la solución de electrolito se preparan 10ml. Al final se mezclan estos tres volúmenes y se debe obtener una solución con las características que se plantean al inicio del ítem.

A continuación se presenta la muestra de cálculo para obtener la cantidad de surfactante necesario para alcanzar la concentración deseada y en el ítem A.1.2 se presenta la muestra de cálculo para calcular las cantidades de sal y base necesarias.

$$(C_d * PM)_{BBDAB} * V = M_{SN} = 0.03M * 384,457g / gmol * 0,05L = 0,0576gBBDAB$$

$$\frac{(M_{SN})}{(PM)_{BBDAB} * V_{PS}} = C_N = \frac{0,05766 * 1000 * 1mol}{384,457g / gmol * 0,035L} = 4,28mM$$

Donde  $C_d$  es la concentración deseada que se quiere alcanzar, PM es el peso molecular del surfactante, V es volumen total de la solución que se quiere preparar, en nuestro caso 50mL,  $M_{SN}$  es la masa de surfactante necesario,  $V_{PS}$  es el volumen de solución parcial que se quiere preparar, en nuestro caso es 35 mL y  $C_N$  es la concentración necesaria que debe tener la solución de 35mL de surfactante para que al diluirlo con los demás componentes se alcanzé la concentración necesaria.

NOTA: el procedimiento anterior se repite para cada punto de la isoterma, en nuestro caso calculamos la cantidad de surfactante necesario para construir toda la isoterma, y en base a esta cantidad se preparo una solución madre, de tal forma que, para obtener la concentración deseada en cada punto de la isoterma se realizaron diluciones.

### A.1.2. Calculo de las cantidades de base y electrolito a agregar al sistema.

- **Electrolito:**

$$C_{ds} * V * PM_{sal} = M_{SalN} = \frac{0,1M * 50 * 58,442 g / gmol}{1000} = 0,29226 gNaCl$$

$$\frac{M_{SalN}}{PM_{sal} * V_{PSal}} = C_{NSal} = \frac{0,2922 g}{58,442 g / gmol * 0,003L} = 0,5MNaCl$$

Donde  $C_{ds}$  es concentración deseada de sal,  $PM_{sal}$  es el peso molecular de sal,  $M_{salN}$  es la masa de sal necesaria,  $V_{PSal}$  volumen parcial de la sal en la solución total, en nuestro caso 10mL y  $C_{NSal}$  es la concentración necesaria de sal.

- **Base:**

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - 9$$

$$pOH = 5$$

$$pOH = -\log(C_{OH})$$

$$C_{OH} = 0,00001M$$

Para calcular la cantidad de base necesaria para alcanzar la concentración deseada se hace lo mismo que para la sal nada más que para este caso se usaría el PM de la base y para calcular la concentración necesaria de base se usaría el volumen parcial de base que para nuestro caso sería 5mL.

$$C_{OH} * PM_{base} * V = M_{NBASE} = 0,00001M * 39,99 g / gmol * 0,005L = 0,0000199 gNaOH$$

$$\frac{M_{NBASE}}{PM_{base} * V_{Pbase}} = C_{Nbase} = \frac{0,0000199}{39,99 g / gmol * 0,005L} = 0,0001M$$

**A.1.3. Cantidades de cada sustancia utilizadas en la preparación de los sistemas en estudio.**

Las tablas A.1.1, A.1.2 y A.1.3 que se presentan a continuación contienen los datos de las mezclas que se realizaron para la obtención de todas las isothermas construidas ya sea usando TDDBAC, CPBr o BDDAB.

**Tabla A.1.1** Volúmenes mezclados para la obtención de cada punto de la isoterma donde se uso CPBr.

SURFACTANTE	CPBr			
Conc (mM)	Vsurf(ml)	Vsal(ml)	VNaOh(ml)	VH <sub>2</sub> O(ml)
1,1	34	5	0,5	10,13
1	31	5	0,5	13,25
0,9	28	5	0,5	16,38
0,8	25	5	0,5	19,50
0,7	22	5	0,5	22,63
0,6	19	5	0,5	25,75
0,5	16	5	0,5	28,88
0,4	13	5	0,5	32,00
0,3	9,38	5	0,5	35,13
0,2	6,25	5	0,5	38,25
0,1	3,13	5	0,5	41,38
0,05	1,56	5	0,5	42,94
	207,8125	60	6	326,1875

**Tabla A.1.2** Volúmenes mezclados para la obtención de cada punto de la isoterma donde se uso TDDBAC.

SURFACTANTE	TDDBAC			
Conc (mM)	Vsurf(ml)	Vsal(ml)	VNaOh(ml)	VH <sub>2</sub> O(ml)
5,4	34	5	0,5	10,75
4,4	28	5	0,5	17,00
3,4	21	5	0,5	23,25
2,4	15	5	0,5	29,50
2	13	5	0,5	32,00
1,8	11	5	0,5	33,25
1,4	9	5	0,5	35,75
1	6	5	0,5	38,25
0,8	5,00	5	0,5	39,50
0,4	2,50	5	0,5	42,00
0,2	1,25	5	0,5	43,25
0,1	0,63	5	0,5	43,88
	145,625	60	6	388,3750

**Tabla A.1.3** Volúmenes mezclados para la obtención de cada punto de la isoterma de donde se uso BDDAB.

Surfactante	BDDAB					
Conc (mM)	Masa de Surf. Nec.(g)	Conc. Verd. (mM)	Vsurf(ml)	Vsal(ml)	VNaOh(ml)	VH <sub>2</sub> O(ml)
8,6	0,165325	12,286	31	5	0,5	13,79
7,6	0,146101	10,857	27	5	0,5	17,36
6,6	0,126878	9,429	24	5	0,5	20,93
5,6	0,107654	8,000	20	5	0,5	24,50
5,2	0,099964	7,429	19	5	0,5	25,93
4,6	0,088430	6,571	16	5	0,5	28,07
4,2	0,080740	6,000	15	5	0,5	29,50
3,6	0,069206	5,143	13	5	0,5	31,64
3,2	0,061516	4,571	11,43	5	0,5	33,07
2,6	0,049982	3,714	9,29	5	0,5	35,21
1,6	0,030758	2,286	5,71	5	0,5	38,79
1,2	0,023069	1,714	4,29	5	0,5	40,21

## A.2. Tablas y gráficos

**Tabla A.2.1** correlaciones empíricas para determinar la CMC (Rosen, 1978)

SURFACTANTES IONICOS		log CMC = A + B N <sub>CH<sub>2</sub></sub>	
Familia de Surfactante	Temp (°C)	A	B
Carboxilatos de Na	20	1.85	0.30
Carboxilatos de K	25	1.09	0.29
N-alkuil-1-sulfatos de K ó Na	25	1.50	0.30
N-alkuil-1-sulfonatos de K ó Na	25	1.50	0.30
N-alkuil benceno sulfonatos de Na	55	1.60	0.29
N-alkuil benceno sulfonatos de Na	70	1.30	0.27
N-alkuil amonio cloruros	25	1.25	0.27
N-alkuil trimetil amonio cloruros	25	1.70	0.30
N-alkuil piridinio bromuros	30	1.70	0.31

SURFACTANTES NOIONICOS		log CMC = A + B EON	
Familia de Surfactante	Temp (°C)	A	B
N-dodecil alcohol-EON	23	- 4.4	0.046
N-dodecil alcohol-EON	55	- 4.8	0.013
p.ter octil fenol-EON	25	- 3.8	0.029
Nonil fenol-EON	25	- 4.3	0.020
N-hexadecil alcohol-EON	25	- 5.9	0.024

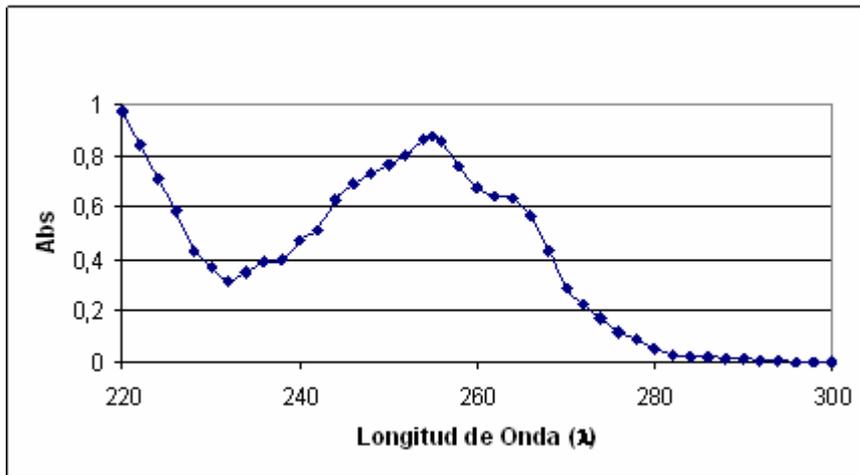


Figura A.2.1: Barrido Espectral de los surfactantes CPBr.

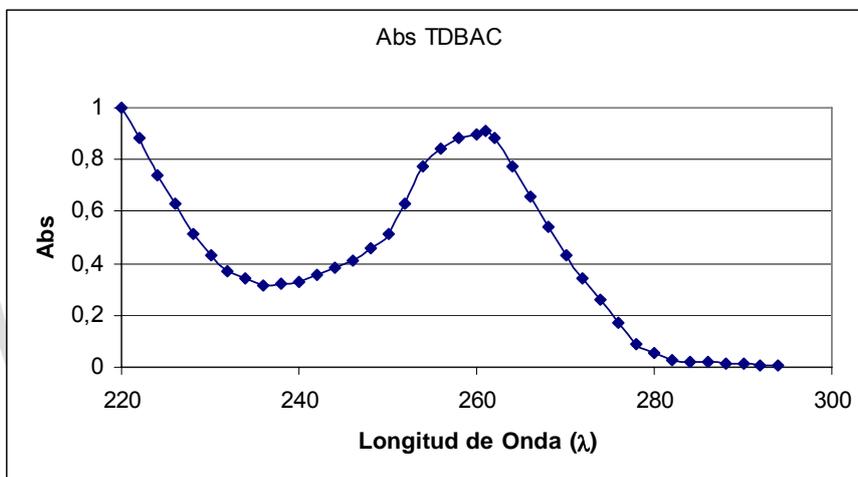


Figura A.2.2: Barrido Espectral de los surfactantes TDDBAC.

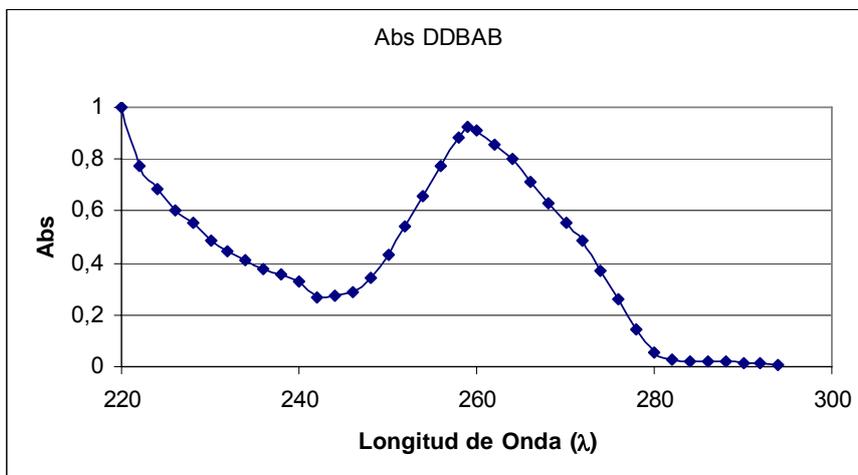


Figura A.2.3: Barrido Espectral de los surfactantes DDBAB.

### **A.3 Análisis Estadísticos de las medidas de absorción en uv-visible:**

Con la finalidad de obtener isothermas mas confiables cada experiencia o cada isoterma fue hecha por triplicado una vez obtenido el conjunto de datos se realizo el respectivo análisis estadístico de los mismos. Para la construcción de la grafica final de las isothermas de adsorción se uso el valor promedio de la absorbancia. A continuación se muestran las hojas de calculo, donde se refleja la media, mediana, desviación estándar, Varianza de la muestra e intervalo de confianza. Todos estos cálculos fueron realizados en MS Excel.

**Tabla A.3.1** Análisis Estadístico TDDBAC/KCl-0,01M/ Arena Tratada

Análisis estadístico:								
Co(mM)	Surfactante TDDBAC				kCl 0,01 M		Sustrato Arena tratada	
	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	0,7760	0,765	0,776	0,7723	0,7760	0,0052	2,68889E-05	±0,0020
4,4	0,6290	0,612	0,627	0,6226	0,6270	0,0076	5,75556E-05	±0,0030
3,4	0,9720	0,963	0,891	0,9406	0,9630	0,0362	0,001314	±0,0141
2,4	0,7010	0,596	0,608	0,6317	0,6080	0,0469	0,002202	±0,0183
2	0,5340	0,524	0,539	0,5323	0,5340	0,0062	3,88889E-05	±0,0024
1,8	0,4860	0,495	0,459	0,4795	0,4860	0,0153	0,000234	±0,0060
1,4	0,4020	0,414	0,359	0,3902	0,4020	0,0236	0,000557556	±0,0092
1	0,2590	0,274	0,286	0,2726	0,2740	0,0110	0,000122	±0,0043
0,8	0,1960	0,251	0,183	0,2062	0,1960	0,0295	0,000868667	±0,0115
0,4	0,0850	0,094	0,095	0,0911	0,0940	0,0045	2,02222E-05	±0,0018
0,2	0,0520	0,051	0,04	0,0470	0,0510	0,0054	2,95556E-05	±0,0021
0,1	0,0200	0,038	0,009	0,0160	0,0200	0,0120	0,000142889	±0,0047

**Tabla A.3.2** Análisis Estadístico TDDBAC/KCl-0,1M/ Arena Tratada

Análisis estadístico:								
Co(mM)	Surfactante TDDBAC				kCl 0,1 M		Sustrato Arena tratada	
	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	0,6960	0,701	0,693	0,6967	0,6960	0,0033	1,08889E-05	±0,0013
4,4	0,6700	0,662	0,669	0,6670	0,6690	0,0036	1,26667E-05	±0,0014
3,4	0,9630	0,958	0,96	0,9603	0,9600	0,0021	4,22222E-06	±0,0008
2,4	0,5960	0,584	0,589	0,5896	0,5890	0,0049	2,42222E-05	±0,0019
2	0,5900	0,586	0,59	0,5887	0,5900	0,0019	3,55556E-06	±0,0007
1,8	0,4950	0,482	0,491	0,4893	0,4910	0,0054	2,95556E-05	±0,0021
1,4	0,4140	0,389	0,409	0,4037	0,4090	0,0108	0,000116667	±0,0042
1	0,2560	0,265	0,245	0,2551	0,2560	0,0082	6,68889E-05	±0,0032
0,8	0,2150	0,221	0,209	0,2149	0,2150	0,0049	0,000024	±0,0019
0,4	0,0940	0,095	0,093	0,0940	0,0940	0,0008	6,66667E-07	±0,0003
0,2	0,0510	0,052	0,05	0,0510	0,0510	0,0008	6,66667E-07	±0,0003
0,1	0,0380	0,04	0,037	0,0383	0,0380	0,0012	1,55556E-06	±0,0005

**Tabla A.3.3** Análisis Estadístico TDDBAC/KBR-0,1M/ Arena Tratada

Análisis estadístico:								
Surfactante			TDDBAC		kBr 0,1 M		Sustrato	Arena tratada
Co(mM)	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	0,0610	0,05	0,21	0,0729	0,0610	0,0730	0,005324667	±0,0284
4,4	0,0580	0,071	0,001	0,0029	0,0580	0,0304	0,000924222	±0,0118
3,4	0,0420	0,025	0,04	0,0338	0,0400	0,0076	5,75556E-05	±0,0030
2,4	0,0390	0,038	0,07	0,0453	0,0390	0,0149	0,000220667	±0,0058
2	0,0350	0,092	0,036	0,0446	0,0360	0,0266	0,000709556	±0,0104
1,8	0,0330	0,074	0,029	0,0383	0,0330	0,0203	0,000413556	±0,0079
1,4	0,0310	0,069	0,001	0,0029	0,0310	0,0278	0,000774222	±0,0108
1	0,0320	0,034	0,096	0,0422	0,0340	0,0297	0,000882667	±0,0116
0,8	0,0310	0,033	0,112	0,0420	0,0330	0,0377	0,001422889	±0,0147
0,4	0,0300	0,785	0,201	0,0758	0,2010	0,3232	0,104480222	±0,1259
0,2	0,0200	0,022	0,089	0,0281	0,0220	0,0321	0,001028222	±0,0125
0,1	0,0090	0,098	0,456	0,0243	0,0980	0,1932	0,037321556	±0,0752

**Tabla A.3.4** Análisis Estadístico TDDBAC/KBr-0,01M/ Arena Tratada

Análisis estadístico:								
Surfactante			TDDBAC		kBr 0,01 M		Sustrato	Arena tratada
Co(mM)	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	1,0860	0,998	0,999	1,0261	0,9990	0,0412	0,001701556	±0,0161
4,4	0,8780	0,798	0,895	0,8548	0,8780	0,0423	0,001788667	±0,0165
3,4	0,6420	0,626	0,656	0,6411	0,6420	0,0123	0,000150222	±0,0048
2,4	0,5130	0,502	0,525	0,5132	0,5130	0,0094	8,82222E-05	±0,0037
2	0,3900	0,412	0,4	0,4005	0,4000	0,0090	8,08889E-05	±0,0035
1,8	0,3310	0,348	0,336	0,3382	0,3360	0,0071	5,08889E-05	±0,0028
1,4	0,2050	0,199	0,211	0,2049	0,2050	0,0049	2,4E-05	±0,0019
1	0,0830	0,078	0,08	0,0803	0,0800	0,0021	4,22222E-06	±0,0008
0,8	0,0490	0,04	0,051	0,0461	0,0490	0,0048	2,28889E-05	±0,0019
0,4	0,0300	0,03	0,035	0,0315	0,0300	0,0024	5,55556E-06	±0,0009
0,2	0,0140	0,011	0,015	0,0131	0,0140	0,0017	2,88889E-06	±0,0007
0,1	0,0100	0,009	0,009	0,0093	0,0090	0,0005	2,22222E-07	±0,0002

**Tabla A.3.5** Análisis Estadístico TDDBAC/NaCl-0,1M/ Arena Tratada

Análisis estadístico:								
Surfactante		TDDBAC			NaCl	0,1 M	Sustrato	Arena tratada
Co(mM)	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	0,564	0,582	0,552	0,5657	0,5640	0,0123	0,000152	±0,0048
4,4	0,442	0,412	0,412	0,4215	0,4120	0,0141	0,0002	±0,0055
3,4	0,836	0,843	0,825	0,8346	0,8360	0,0074	5,48889E-05	±0,0029
2,4	0,566	0,572	0,554	0,5639	0,5660	0,0075	5,6E-05	±0,0029
2	0,465	0,461	0,459	0,4617	0,4610	0,0025	6,22222E-06	±0,0010
1,8	0,428	0,405	0,442	0,4244	0,4280	0,0153	0,000232667	±,0059
1,4	0,359	0,344	0,348	0,3502	0,3480	0,0063	4,02222E-05	±0,0025
1	0,238	0,235	0,219	0,2304	0,2350	0,0083	6,95556E-05	±0,0032
0,8	0,176	0,178	0,167	0,1735	0,1760	0,0048	2,28889E-05	±0,0019
0,4	0,06	0,065	0,056	0,0601	0,0600	0,0037	1,35556E-05	±0,0014
0,2	0,043	0,044	0,038	0,0415	0,0430	0,0026	6,88889E-06	±0,0010
0,1	0,03	0,056	0,0298	0,0354	0,0300	0,0123	0,000151387	±0,0048

**Tabla A.3.6** Análisis Estadístico TDDBAC/NaCl-0,01M/ Arena Tratada

Análisis estadístico:								
Surfactante		TDDBAC			NaCl	0,01 M	Sustrato	Arena tratada
Co(mM)	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	0,72	0,712	0,688	0,7064	0,7120	0,0136	0,000184889	±0,0053
4,4	0,571	0,569	0,546	0,5618	0,5690	0,0113	0,000128667	±0,0044
3,4	0,9	0,912	0,0895	0,2242	0,9000	0,3849	0,148173389	±0,1499
2,4	0,645	0,651	0,649	0,6483	0,6490	0,0025	6,22222E-06	±0,0010
2	0,56	0,554	0,571	0,5616	0,5600	0,0070	4,95556E-05	±0,0027
1,8	0,52	0,509	0,512	0,5136	0,5120	0,0046	2,15556E-05	±0,0018
1,4	0,399	0,389	0,358	0,3812	0,3890	0,0175	0,000304667	±0,0068
1	0,279	0,263	0,268	0,2698	0,2680	0,0067	4,46667E-05	±0,0026
0,8	0,215	0,252	0,211	0,2246	0,2150	0,0185	0,000340667	±0,0072
0,4	0,109	0,112	0,111	0,1107	0,1110	0,0012	1,55556E-06	±0,0005
0,2	0,048	0,045	0,044	0,0456	0,0450	0,0017	2,88889E-06	±0,0007
0,1	0,02	0,019	0,022	0,0203	0,0200	0,0012	1,55556E-06	±0,0005

**Tabla A.3.7** Análisis Estadístico TDDBAC/Sin electrólito/ Arena Tratada

Análisis estadístico:									
Co(mM)	Surfactante				TDDBAC		Sin Electrolito	Sustrato	Arena tratada
	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza	
5,4	0,768	0,758	0,688	0,7362	0,7580	0,0356	0,001266667	±0,0139	
4,4	0,61	0,59	0,574	0,5910	0,5900	0,0147	0,000216889	±0,0057	
3,4	0,95	0,964	0,925	0,9461	0,9500	0,0161	0,000260222	±0,0063	
2,4	0,682	0,691	0,581	0,6473	0,6820	0,0499	0,002486889	±0,0194	
2	0,571	0,65	0,571	0,5951	0,5710	0,0372	0,001386889	±0,0145	
1,8	0,521	0,601	0,512	0,5419	0,5210	0,0400	0,001600222	±0,0156	
1,4	0,41	0,423	0,352	0,3925	0,4100	0,0309	0,000952667	±0,0120	
1	0,285	0,298	0,268	0,2831	0,2850	0,0123	0,000150889	±0,0048	
0,8	0,225	0,213	0,25	0,2283	0,2250	0,0154	0,000237556	±0,0060	
0,4	0,1	0,208	0,142	0,1373	0,1420	0,0445	0,001976	±0,0173	
0,2	0,052	0,048	0,045	0,0482	0,0480	0,0029	8,22222E-06	±0,0011	
0,1	0,025	0,021	0,024	0,0232	0,0240	0,0017	2,88889E-06	±0,0007	

www.bdigital.ula.ve

**Tabla A.3.8** Análisis Estadístico TDDBAC/NaCl-0,01M/ Arena Tratada/pH=9.

Análisis estadístico:									
Co(mM)	Surfactante				TDDBAC		NaCl 0,01 (pH= 9)	Sustrato	Arena tratada
	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza	
5,4	0,499	0,521	0,502	0,5071	0,5020	0,0097	9,48889E-05	±0,0038	
4,4	0,52	0,514	0,509	0,5143	0,5140	0,0045	2,02222E-05	±0,0018	
3,4	0,918	0,921	0,924	0,9210	0,9210	0,0024	6E-06	±0,0010	
2,4	0,635	0,648	0,628	0,6369	0,6350	0,0083	6,86667E-05	±0,0032	
2	0,51	0,489	0,512	0,5034	0,5100	0,0104	0,000108222	±0,0041	
1,8	0,441	0,452	0,446	0,4463	0,4460	0,0045	2,02222E-05	±0,0018	
1,4	0,321	0,315	0,319	0,3183	0,3190	0,0025	6,22222E-06	±0,0010	
1	0,313	0,305	0,328	0,3150	0,3130	0,0095	9,08889E-05	±0,0037	
0,8	0,156	0,165	0,145	0,1549	0,1560	0,0082	6,68889E-05	±0,0032	
0,4	0,02	0,01	0,04	0,0171	0,0200	0,0125	0,000155556	±0,0049	
0,2	0,01	0,019	0,021	0,0150	0,0190	0,0048	2,28889E-05	±0,0019	
0,1	0,002	0,003	0,001	0,0016	0,0020	0,0008	6,66667E-07	±0,0003	

**Tabla A.3.9** Análisis Estadístico TDDBAC/NaCl-0,01M/ Arena /pH=9.

Co(mM)	Análisis estadístico:							
	Surfactante		TDDBAC		NaCl	0,01 (pH= 9)	Sustrato	Arena
	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	0,64	0,65	0,632	0,6406	0,6400	0,0074	5,42222E-05	±0,0029
4,4	0,973	0,985	0,971	0,9763	0,9730	0,0062	3,82222E-05	±0,0024
3,4	0,79	0,821	0,814	0,8081	0,8140	0,0133	0,000176222	±0,0052
2,4	0,633	0,658	0,642	0,6442	0,6420	0,0103	0,000106889	±0,0040
2	0,512	0,542	532	0,7895	0,5320	0,0125	0,000155556	±0,0049
1,8	0,441	0,388	0,421	0,4155	0,4210	0,0219	0,000477556	±0,0085
1,4	0,339	0,335	0,348	0,3406	0,3390	0,0054	2,95556E-05	±0,0021
1	0,254	0,248	0,254	0,2520	0,2540	0,0028	8E-06	±0,0011
0,8	0,203	0,211	0,201	0,2049	0,2030	0,0043	1,86667E-05	±0,0017
0,4	0,109	0,119	0,11	0,1125	0,1100	0,0045	2,02222E-05	±0,0018
0,2	0,059	0,051	0,048	0,0523	0,0510	0,0046	2,15556E-05	±0,0018
0,1	0,03	0,032	0,031	0,0310	0,0310	0,0008	6,66667E-07	±0,0003

**Tabla A.3.10** Análisis Estadístico TDDBAC/NaCl-0,01M/ Caolín /pH=9

Co(mM)	Análisis estadístico:							
	Surfactante		TDDBAC		NaCl	0,01 (pH= 9)	Sustrato	Caolín
	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
5,4	0,615	0,65	0,632	0,6320	0,6320	0,0143	0,000204222	±0,0056
4,4	0,922	0,985	0,971	0,9586	0,9710	0,0270	0,000729556	±0,0105
3,4	0,599	0,821	0,814	0,7289	0,8140	0,1030	0,010617556	±0,0401
2,4	0,387	0,658	0,642	0,5299	0,6420	0,1242	0,015413556	±0,0483
2	0,27	0,542	532	0,5405	0,5420	250,5958	62798,27474	±97,5862
1,8	0,21	0,388	0,421	0,3088	0,3880	0,0927	0,008588222	±0,0361
1,4	0,104	0,335	0,348	0,1939	0,3350	0,1121	0,012562889	±0,0436
1	0,052	0,248	0,254	0,1103	0,2480	0,0938	0,008806222	±0,0365
0,8	0,048	0,211	0,201	0,0982	0,2010	0,0746	0,005564222	±0,0290
0,4	0,048	0,119	0,11	0,0783	0,1100	0,0316	0,000996222	±0,0123
0,2	0,041	0,051	0,048	0,0463	0,0480	0,0042	1,75556E-05	±0,0016

**Tabla A.3.11** Análisis Estadístico CPBr/NaCl-0,01M/ Arena /pH=9.

Análisis estadístico:								
Surfactante		CPBr			NaCl 0,01 (pH= 9)		Sustrato Arena	
Co(mM)	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
0,4	0,261	0,245	0,251	0,2522	0,2510	0,0066	4,35556E-05	±0,0026
0,3	0,173	0,175	0,165	0,1709	0,1730	0,0043	1,86667E-05	±0,0017
0,2	0,059	0,054	0,057	0,0566	0,0570	0,0021	4,22222E-06	±0,0008
0,1	0,037	0,039	0,036	0,0373	0,0370	0,0012	1,55556E-06	±0,0005
0,05	0,035	0,036	0,034	0,0350	0,0350	0,0008	6,66667E-07	±0,0003

**Tabla A.3.12** Análisis Estadístico CPBr/NaCl-0,01M/ Arena Tratada /pH=9.

Análisis estadístico:								
Surfactante		CPBr			NaCl 0,01 (pH= 9)		Sustrato Arena tratada	
Co(mM)	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estancar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
0,4	0,31	0,245	0,251	0,2657	0,2510	0,0293	0,000860222	±0,0114
0,3	0,244	0,175	0,165	0,1890	0,1750	0,0351	0,001233556	±0,0137
0,2	0,142	0,054	0,057	0,0696	0,0570	0,0408	0,001664222	±0,0159
0,1	0,083	0,039	0,036	0,0458	0,0390	0,0215	0,000461556	±0,0084
0,05	0,043	0,036	0,034	0,0373	0,0360	0,0039	1,48889E-05	±0,0015

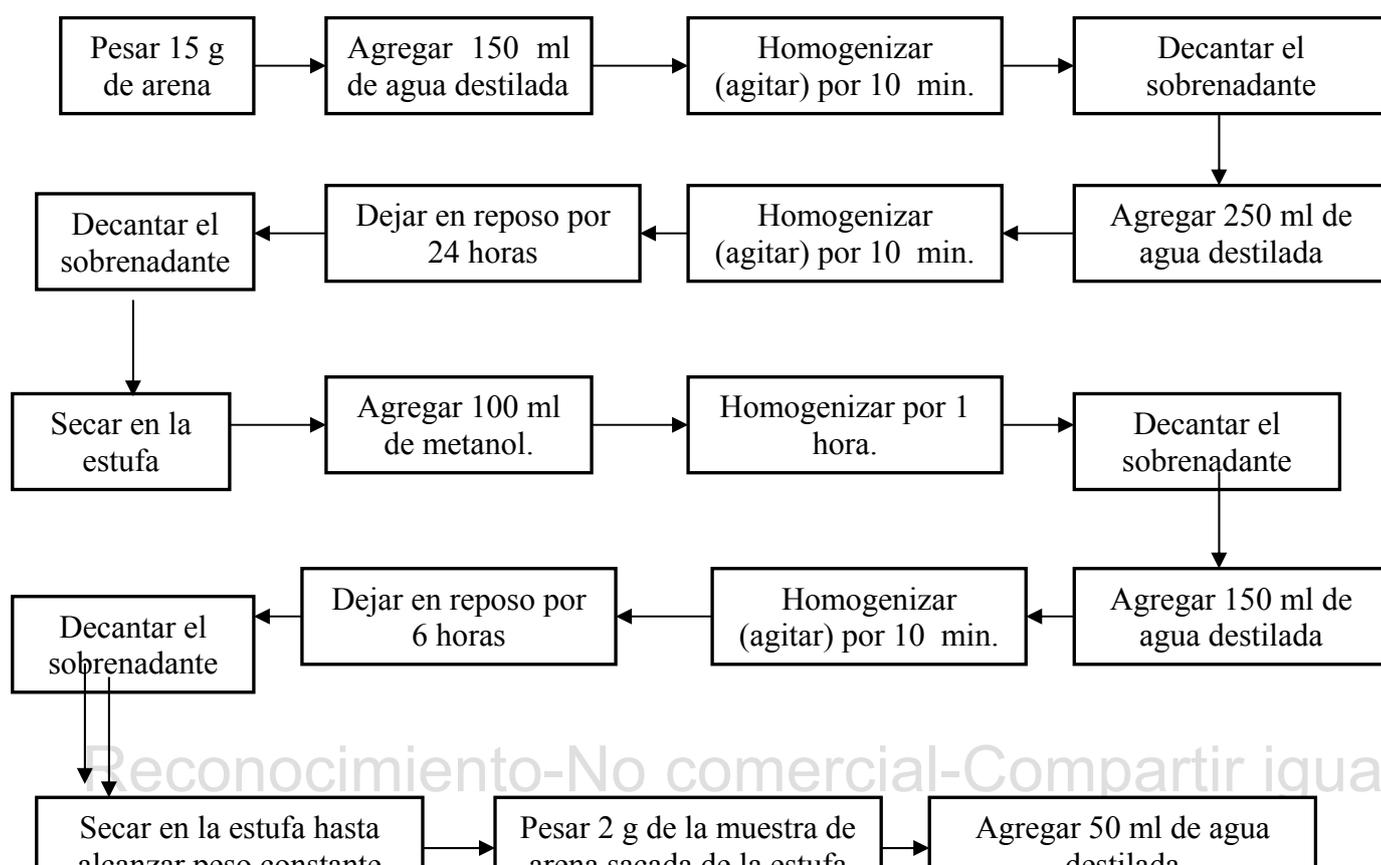
**Tabla A.3.13** Análisis Estadístico CPBr/NaCl-0,01M/ Caolín /pH=9

Análisis estadístico:								
Surfactante		CPBr			NaCl 0,01 (pH= 9)		Sustrato Caolín	
Co(mM)	Ab1	Ab2	Ab3	Media	Mediana	Desviación estándar	Varianza de la muestra	Intervalo de confianza
1,1	0,15	0,14	0,16	0,1496	0,1500	0,0082	6,66667E-05	±0,0032
1	0,14	0,12	0,13	0,1295	0,1300	0,0082	6,66667E-05	±0,0032
0,9	0,088	0,099	0,077	0,0871	0,0880	0,0090	8,06667E-05	±0,0035
0,8	0,068	0,064	0,065	0,0656	0,0650	0,0017	2,88889E-06	±0,0007
0,7	0,063	0,0621	0,063	0,0627	0,0630	0,0004	1,8E-07	±0,0002
0,6	0,053	0,052	0,054	0,0530	0,0530	0,0008	6,66667E-07	±0,0003
0,5	0,053	0,052	0,055	0,0533	0,0530	0,0012	1,55556E-06	±0,0005
0,4	0,047	0,045	0,047	0,0463	0,0470	0,0009	8,88889E-07	±0,0004
0,3	0,043	0,041	0,04	0,0413	0,0410	0,0012	1,55556E-06	±0,0005
0,2	0,038	0,036	0,035	0,0363	0,0360	0,0012	1,55556E-06	±0,0005
0,1	0,033	0,032	0,034	0,0330	0,0330	0,0008	6,66667E-07	±0,0003
0,05	0,001	0,002	0,001	0,0012	0,0010	0,0005	2,22222E-07	±0,0002

#### **A.4 Estandarización del pre-tratamiento del sustrato:**

Debido a que se requiere eliminar toda posible interferencia de impurezas que pudiese estar presente sobre el sustrato de la arena, la misma fue purificada a través de un pre-tratamiento. Una porción de la muestra de arena fue sometida a un proceso de pre-tratamiento con agua y metanol, con la finalidad de remover del sustrato ciertos minerales libres y material orgánico que pudiesen interferir, de manera directa o indirecta, en el proceso de adsorción del surfactante. El procedimiento analítico que se siguió fue el planteado por Vehara y Gillman. La estandarización se realizó con la finalidad de garantizar que el sustrato de la arena tratada se encuentre todo bajo las mismas condiciones, una vez finalizado el pre-tratamiento.

Lo que persigue la estandarización del pre-tratamiento es establecer un procedimiento para la realización del mismo que asegure la repetibilidad de la experiencia. Para esto se estableció un método de pre-tratamiento paso por paso, que se le aplicó a cinco muestras de la misma arena una vez por semana durante un mes. A estas muestras se les midió conductividad y pH, seguidamente a través de un análisis estadístico se estableció el grado de varianza e intervalo de confianza de estos datos, lo que nos permitió determinar incuestionablemente que el procedimiento establecido para el pre-tratamiento es repetible y confiable. A continuación se muestra el procedimiento para llevar a cabo la estandarización del pre-tratamiento:



A continuación se muestra la tabla de datos de las mediciones de pH y conductividad recolectados para la estandarización del pre-tratamiento con su respectivo análisis estadístico semanal:

**Tabla A.4.1** Análisis Estadístico semanal de las medidas de pH y conductividad realizadas a la arena pre-tratada.

N° de muestra	Semana 1		Semana 2		Semana 3		Semana 4	
	pH	Conduc. ( $\mu$ S)						
1	6,98	6,2	7,3	7,2	6,84	7,5	7,58	9,7
2	7,26	7,1	7,43	7,7	7,39	8,4	7,25	7,6
3	7,01	8,5	6,98	8,8	7,28	9	7,01	8,2
4	7,05	8,7	7,34	6,8	7,5	8,1	7,09	8,2
5	7,35	7,4	7,25	6,9	7,19	9,2	6,67	9,2
<b>Media*</b>	7,127	7,464	7,257	7,414	7,233	8,394	7,108	8,514
<b>Mediana*</b>	7,050	7,400	7,300	7,200	7,280	8,400	7,090	8,200
<b>Desviación estándar*</b>	0,147	0,924	0,152	0,730	0,225	0,615	0,298	0,760
<b>Varianza de la muestra*</b>	0,022	0,854	0,023	0,534	0,051	0,378	0,089	0,578
<b>* promedio semanal</b>								

Seguidamente se muestra la tabla que contiene los análisis estadísticos finales, que toma en cuenta todos los datos recolectados a lo largo de un mes:

**Tabla A.4.2** Análisis Estadístico Total de las medidas de pH y conductividad realizadas a la arena pre-tratada.

	Media total	Mediana Total	Desviación total	Varianza total
pH	7,18044	7,18500	0,06165	0,00074
Conductividad ( $\mu\text{S}$ )	7,91403	7,80000	0,09833	0,00293

Como se puede observar en la tabla A.4.2 los valores de desviación total y de varianza total de todos los datos de pH y Conductividad recolectados después de aplicado el método de pre-tratamiento a largo de un mes, tienen un orden de magnitud bastante aceptable que nos indican claramente que el procedimiento propuesto para pretratar el sustrato de la muestra de arena usada en la presente investigación es repetible y además se certifica que el sustrato continuamente va genera condiciones constantes de pH y conductividad una vez que fuese aplicado el método de pre-tratamiento propuesto en el mismo.

www.bdigital.ula.ve