

Adsorción de surfactantes catiónicos sobre arena en función de la carga superficial del sustrato y la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante

Cationic surfactants adsorption on sand as a function of the surface charge of the substrate and hydrocarbon tail length of the surfactant

Avendaño, Jorge^{1*}; Celis, Maria T.^{1,2}; Salager, Jean-Louis¹ y Mercado, Ronald¹

¹Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes

²Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL), Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. ULA

Mérida 5101, Venezuela

*avenbj@ula.ve

Recibido: 13-11-2007

Revisado: 19-01-2009

Resumen

La adsorción de un surfactante iónico en la interfase sólido-líquido puede ser representada por un modelo que comprende tres zonas fundamentales, la zona de concentración electrostática, la zona de concentración electrostática-hidrofoba y la zona de concentración hidrofoba. La primera zona está regida por la interacción surfactante-sustrato (comienza el proceso de adsorción, presentando una morfología de monocapa), la tercera zona está influenciada por la interacción surfactante-surfactante (la morfología superficial es básicamente una bicapa totalmente formada o bien un agregado tridimensional conocido como hemimicela) y la zona dos representara una transición entre ambas (se termina de formar la monocapa y se comienza a formar la bicapa o el agregado correspondiente). Este trabajo de investigación estudia los efectos de la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante y el pre-tratamiento del adsorbente (para modificar la carga superficial del mismo) en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre arena. El fenómeno se estudio construyendo isotermas de adsorción a través del método de agotamiento, y la concentración residual de surfactante en la solución fue determinada por métodos ópticos. Los resultados revelan la influencia del tratamiento del sustrato en el proceso de adsorción, y además que la relación entre el área por molécula de surfactante en la interfase gas-líquido y el área por molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido no solamente disminuye a medida que aumenta la cadena hidrocarbonada del surfactante sino que es una medida cuantitativa del tipo de agregado que forma el adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

Palabras clave: Adsorción, surfactante catiónico, interfase sólido-líquido.

Abstract

The adsorption of a surfactant molecule in the solid - liquid interface can be represented by a model that includes three fundamental zones, the electrostatic concentration zone, the electrostatic - hydrophobic concentration zone and the hydrophobic concentration zone. The first zone is ruled by the surfactant-substratum interaction (adsorption process begins, with a monolayer morphology), the third zone is influenced by the surfactant-surfactant interaction (superficial morphology is basically a totally formed bilayer or a tridimensional aggregate also known as hemimicelle) and the second zone represents a transition between both zones (monolayer stops forming and bilayer or the corresponding aggregate begins to form). This research studies the effects of the hydrocarbon tail length of the surfactant and the pre-treatment of the adsorbent (in order to modify its surface charge) in the adsorption of cationic surfactants on sand. The phenomenon is studied creating adsorption isotherms using the depletion method, and the residual concentration of surfactant in the solution was determined by optical methods. Results show the influence of treatment of the substratum in the adsorption process and also

that the relation between the area per molecule of surfactant in the gas - liquid interface and the area per molecule of surfactant in the solid - liquid interface not only decreases as the hydrocarbon tail length of the surfactant increases but it is a quantitative measure of the type of aggregate that is formed in the adsorbent surface.

Key words: Adsorption, cationic surfactant, solid-liquid interface.

1 Introducción

La adsorción es un proceso donde una sustancia se acumula en una determinada superficie conocida como adsorbente, resultando en la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido conocida como adsorbato. Al mismo tiempo puede producirse la desorción de la especie adsorbida y es así como se establece un equilibrio cinético, que al ser estudiado a través de una ecuación de Arrhenius comprende el punto de partida para el estudio formal del proceso, que son las denominadas Isotermas de adsorción (Dabrowski 2001).

La teoría y experimentos de adsorción se basan principalmente en las isotermas de Langmuir (Ec. 1) y de BET (Ec. 2) para sistemas simples (McQuarrie y col, 1997); y en las isotermas de Freundlich (Ec. 3) y de Frumkin Fowler (Ec. 4) para sistemas complejos.

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (1)$$

$$\frac{1}{v \left(\frac{P_o}{P} - 1 \right)} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_o} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2)$$

$$m = k.c^{1/n} \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + \frac{w}{2K_B T} (1-2\theta) = \frac{\Delta\mu}{K_B T} - \frac{\varphi_o - \varphi_a}{K_B T} \quad (4)$$

Entiéndase como sistema complejo cualquiera en el cual las interacciones adsorbato-adsorbato influyen en la adsorción. En el caso de los surfactantes, su doble afinidad hidrofílica-lipofílica implica que existirán interacciones adsorbato-adsorbato además de las interacciones adsorbente-adsorbato durante el proceso (Para y col, 2005).

La película formada en el proceso de adsorción causa un aumento de la concentración superficial, de manera que por acción de interacciones favorables, la concentración local excederá la concentración del seno de la solución, fenómeno conocido como exceso superficial (Santanu y col, 2004., Gamboa y col, 2006), que en el caso de un surfactante iónico puede calcularse por medio de la Ec. 5 (Para y col, 2005).

$$\Gamma = \frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (5)$$

donde: γ = Tensión superficial
= Concentración en el equilibrio

Cuando se trata de la adsorción de surfactantes iónicos, en algunos casos, la ecuación de Frumkin Fowler tampoco puede modelar de manera exacta el comportamiento de un sistema (Cases y col, 2002), de modo que se han propuesto mecanismos de adsorción deducidos de datos termodinámicos (Parida y col, 2006) cuyos estudios han considerado una serie de factores adicionales. (Zhang y col, 2006., Dopierala y col, 2008)

Entre estos factores, la carga superficial del adsorbente, el pH y la fuerza iónica del medio, (Asvathanagul y col, 2005., Fuerstenau y col, 2005., Parida y col, 2006) así como la naturaleza del grupo hidrofílico del surfactante (Parida y col, 2006) cobran importancia fundamental en el comportamiento del sistema.

Lo dicho anteriormente corrobora que la adsorción de surfactantes iónicos es particularmente sensible a las interacciones de contra y co-iones con los grupos cargados de la superficie (Fuerstenau y col, 2005). Cuando la afinidad de co-iones para grupos superficiales es suficientemente alta, entonces los co-iones pueden competir por sitios de la adsorción en la superficie (Cases y col, 2002), agregando una variable adicional que debe considerarse en el fenómeno de adsorción.

En cuanto a los agregados formados en el proceso de adsorción, se han interpretado los resultados de isotermas de adsorción como monocapas, bicapas (Li y col, 2005) e incluso como conjuntos discretos superficiales que están presentes en muchos sistemas de surfactante-sustrato (Predali y col, 1973., Rosen, 1978., Prato, 1999., Li y col, 2005).

La variedad en la morfología de los conjuntos superficiales formados, ha dado lugar a estudios sistemáticos que han conducido a la aceptación de dos modelos fundamentales para explicar la adsorción de surfactantes sobre superficies cargadas que son el modelo de dos pasos y el modelo de cuatro regiones (Atkin y col, 2003., Sun y col, 2007).

Conociendo de antemano lo complejo del proceso de adsorción de surfactantes iónicos en superficies cargadas, nos disponemos a presentar el estudio en la adsorción de tres surfactantes catiónicos (de tipo amonio cuaternario, con diferente longitud de cadena hidrocarbonada y con distinta naturaleza en su porción hidrofílica) sobre arena de río, aplicando pre-tratamientos al adsorbente para variar la

carga superficial del mismo, utilizando soluciones de HCl y NaOH respectivamente.

2 Técnica experimental

2.1 Reactivos

- Arena de río lavada, molida y tamizada con diámetro menor o igual a 20 μ m.
- Dodecil Dimetil Bencil Amonio Bromuro, C₂₁H₃₈BrN, PM=384,45g/mol. Marca Fluka,
- Tetradecil Dimetil Bencil Amonio Cloruro, C₂₃H₄₂ClN, PM=368,05g/mol. Marca Fluka
- Hexadecil Piridinio Bromuro, C₂₁H₃₈BrN.H₂O, PM=402,47g/mol. Marca Fluka,
- Ácido Clorhídrico 1N. Marca Baker
- Hidróxido de Sodio 1N Marca Baker

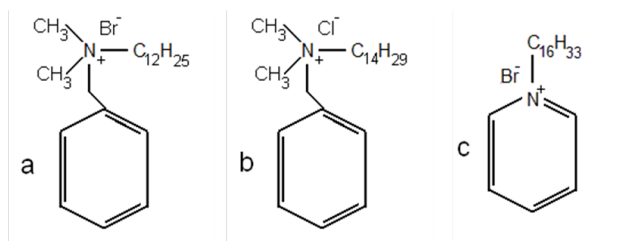


Fig. 1 Surfactantes Utilizados, a) DDBAD, b) TDBAC, c) HDPB

2.2 Equipos y materiales

- Espectrofotómetro UV Mini 1240 Shimadzu
- Zetámetro DELSA 400 de Beckman-Coulter.
- Malvern Mastersizer Particle Analyzer
- Tensiómetro Dataphysics DCAT 11
- Centrifuga Dataphysics
- Baño termostataado
- Fiolas 50ml
- Balones Aforados
- Pipetas graduadas 1ml, 2ml, 5ml.
- Celdas de Cuarzo rango UV-Vis

2.3 Procedimiento experimental

(a) Caracterización del sustrato

- El sustrato fue lavado, molido y tamizado para obtener el rango de tamaños de partícula deseado.
- El tamaño de partícula promedio se determinó en el Malvern Mastersizer, luego de haber sido recolectada en un tamiz -400, +1250mesh. El área específica se obtuvo por el método indirecto utilizando isoterma de adsorción y un surfactante con área/molécula en la interfase sólido/líquido conocida (Nonilfenol etoxilado). (Røgen y col, 2002).

- El punto isoeléctrico del sustrato se determinó midiendo el Potencial ζ de muestras a diferente pH en el zetámetro DELSA 400 de Beckman-Coulter.

- Pre-tratamiento del sustrato: Consistió en el lavado con ácido conc. (HCl), con base conc. (NaOH) y con solución al pH del punto isoeléctrico del sustrato (HCl dil.), los lavados se hicieron en intervalos de 6h hasta obtener pH constante por 48h consecutivas. Caracterización de los surfactantes.

(b) Caracterización de los surfactantes

Determinación de las propiedades tensoactivas de los surfactantes:

- La *cmc* se determinó en el tensiómetro Data Physics modelo DCAT 11 a través de la isoterma Tensión Superficial vs. LnC, al igual que el exceso de concentración superficial y el área por molécula de surfactante en la interfase gas/líquido. (Martinez 2000., Atia y col, 2006).

Determinación de las propiedades ópticas de los surfactantes:

- *Determinación del máximo de absorción en el rango UV-Vis:* Se realizó un barrido espectral en el Espectro Shimadzu 1240 para determinar las bandas de absorción.
- *Determinación de la absorptividad molar:* Se prepararon soluciones con distintos factores de dilución para obtener absorbancias entre 0 y 1, determinando así la absorptividad molar de cada uno de ellos. (Skoog 1994).

(c) Preparación de las isotermas de adsorción

- Se pesaron masas fijas de sustrato y se colocaron en fiolas de 50ml.
- Se prepararon 50ml de una serie de soluciones de los surfactantes, en al menos dos órdenes de magnitud bajo la *cmc* y un orden de magnitud sobre la *cmc*
- Se ajustó el baño de calentamiento a 25°C.
- Se colocaron las fiolas dentro del baño termostataado y se mantuvieron por 24h.

(d) Determinación de la concentración del sobrenadante

- Se drenó completamente el líquido sobrenadante de la fiola.
- Se tomó una muestra del líquido sobrenadante, se centrifugó para eliminar las partículas sólidas.
- Se midió la absorbancia de cada una de las muestra, previa preparación de un blanco de una muestra con

sustrato, utilizando diferentes grados de dilución en muestras concentradas para obtener absorbancia ≤ 1 .

3 Resultados y discusión

(a) Caracterización del sustrato

Determinación del área específica de la arena:

- El área específica de la arena se determinó utilizando el método indirecto, preparando las isotermas de adsorción con Nonilfenol Etoxilado EON=6 ($a_s=56A^2/\text{molécula}$), obteniéndose una superficie específica para la arena de $1,24m^2/g$.

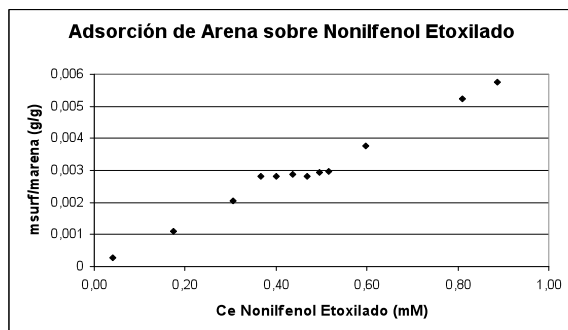


Fig. 2. Isoterma de adsorción de Nonilfenol etoxilado sobre arena

Determinación punto isoeléctrico del sustrato:

- El punto isoeléctrico de la arena se ubicó a $pH=3,7$ como se observa en la fig. 3.

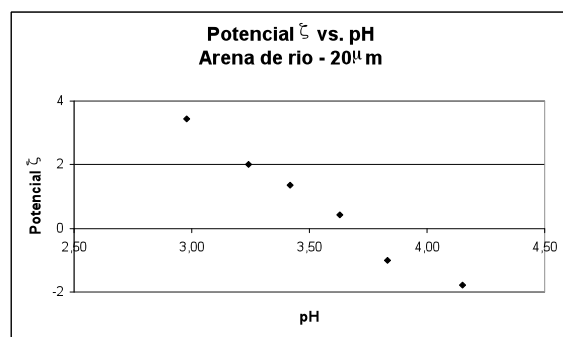


Fig. 3. Punto Isoeléctrico de la arena de río

La caracterización y preparación del sustrato proporciona información que establece criterios básicos de comparación. El punto isoeléctrico ubicado a $pH=3,7$ (Fig. 1), indica que la superficie estará cargada negativamente para todo pH por encima del mismo y se puede considerar hidrófila en todo el rango de pH por la formación de los grupos $Si(OH)_2^+$ y SiO^- siempre que este hidratada (Parida y col, 2006). Adicionalmente, se determinó el tiempo de pre-tratamiento necesario para obtener las condiciones de-

seadas del sustrato, que se modificaron en función del pH de la solución (Fuerstenau y col, 2005).

(b) Caracterización de surfactantes

Propiedades tensoactivas:

- Las concentraciones micelares críticas fueron determinadas para cada surfactante. 2,8mM para el DDBAB, 2,2mM para el TDBAC y 0,7mM para el HDPB.

Determinación del exceso de concentración superficial y área por molécula de surfactante en la interfase:

- Para calcular el área por molécula del surfactante en la interfase aire-agua, primero calculamos el exceso superficial (Ec. 5). (Atia y col, 2006).
- Con las gráficas de Tensión Superficial vs. $\ln C$ calculamos luego el área por molécula que ocupa el surfactante en la interfase gas-líquido (Ec. 6):

$$as = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma} \quad (6)$$

donde: Γ = Exceso Superficial
 N_A = Numero de Avogadro

Obteniéndose en resumen:

Tabla 1. Parámetros tensoactivos del surfactante

Surfactante	Exceso concentración superficial (mol/cm^2)	Área/molec surfactante interfase GL ($A^2/molec$)
DDBAB	$2,508E^{-10}$	66,19
TDBAC	$3,238E^{-10}$	51,27
HDPB	$2,049E^{-10}$	81,03

Se espera que el área por molécula que ocupa cada surfactante en la interfase aumente a medida que aumenta la longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante (Atkin y col, 2003), así, el HDPB (16 grupos CH_2 en la cadena hidrocarbonada) ocupa $81,03A^2/molécula$, seguido del TDBAC (14 grupos CH_2 en la cadena hidrocarbonada) que ocupa $51,27A^2/molécula$. Sin embargo, el área ocupada por el DDBAB (12 grupos CH_2 en la cadena hidrocarbonada) es $66,19A^2/molécula$, contradiciendo lo esperado y pese a que las estructuras del TDBAC y DDBAB son semejantes. Sin embargo el hecho de que los valores estén en el mismo orden de magnitud indican que estas diferencias pueden tener su origen en las diferencias de los respectivos contraiones, que pueden modificar ligeramente las interacciones en la doble capa eléctrica (Parida y col, 2006).

Este parámetro será modificado en la interfase sólido-

líquido en el proceso de adsorción y se convierte en referencia importante de la investigación, ya que podremos comparar no solamente la influencia de la longitud de cadena hidrocarbonada y el pre-tratamiento del sustrato, sino también el efecto de la cabeza hidrofílica del surfactante, puesto que el grupo piridinio del HDPB es distinto del grupo polar de los otros dos surfactantes.

(c) Propiedades espectroscópicas

Determinación del máximo de absorción en el rango UV-Vis:

- Luego de realizar el barrido entre 800 y 200nm se obtuvieron los máximos de absorbancia y también se determinaron las absorptividades molares para los tres surfactantes, incluyendo el rango de concentraciones donde se cumple la ley de Beer (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros espectroscópicos de los surfactantes

Surfactante	λ_{optima} (nm)	Absortividad	Cmax (mM)
DDBAB	259	305,86	3
TDBAC	261	304,98	3
HDPB	255	1021,6	1

La caracterización de los surfactantes indica que absorben en el rango UV-Vis alrededor de los 260nm (gracias a su grupo bencil o piridina (Skoog 1994).

Conocidos los parámetros del sólido y de los surfactantes es conveniente estructurar los resultados de las isothermas de adsorción en tres partes fundamentales, la primera indica el análisis del parámetro de área por molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido, luego se considere el efecto del pre-tratamiento del sustrato en la adsorción de cada uno de los surfactantes, y finalmente el efecto de la longitud de cadena hidrocarbonada de los surfactantes en el proceso de adsorción para un mismo sustrato.

3.1 Análisis del parámetro de área/molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido

Para proceder a graficar las isothermas de adsorción es necesario conocer el parámetro de área por molécula del surfactante en la interfase sólido-líquido. Este método implica aceptar que la isoterma forma una monocapa (debajo de la cmc), o una bicapa (alrededor de la cmc), ya que por encima de la cmc podemos encontrar agregados más complejos. (Prato, 1999., Cases y col, 2002., Li y col, 2005)

En el rango donde se forma una monocapa o una bicapa la relación entre la cantidad de surfactante adsorbido y la masa del adsorbente permanece aproximadamente constante, según la siguiente ecuación:

$$\frac{ms}{ma} = \frac{(C - Ce) * PM * V}{ma} \quad (7)$$

donde ms= masa surfactante

ma= masa de la arena

C y Ce=concentración inicial y al equilibrio de surfactante en el seno de la solución.

Una vez determinados los grados de recubrimiento en cada uno de los surfactantes, es posible calcular el parámetro de área por molécula del surfactante en la interfase sólido-líquido.

$$as = \frac{Sa * \theta * ma * PM}{N_A * (ms / ma)_{prom}} \quad (8)$$

donde Sa= area especifica de la arena

θ = grado de recubrimiento de la superficie

Si la concentración de equilibrio esta por debajo de la cmc del surfactante estamos en presencia de una monocapa de surfactante adsorbida (Handbook of detergents, 1999), esta monocapa torna hidrofóbico al sustrato (la cadena hidrocarbonada del surfactante está apuntando hacia el seno de la solución).

A partir de este momento comenzará a estructurarse muy rápidamente la bicapa, puesto que la parte hidrofóbica del surfactante que permanece en la solución tiene un menor exceso superficial (o una hemimicela si se está suficientemente por encima de la cmc) que formando micelas en el seno de la solución (Atkin y col, 2003); esto nos indica que se ha formado una bicapa adsorbida (alrededor de la cmc), tornando la superficie nuevamente hidrofílica, lo que conducirá a la formación de micelas en el seno de la solución si se continua aumentando la concentración de surfactante (Santanu y col, 2004).

En las mencionadas monocapas y bicapas tendremos entonces que la cantidad de surfactante adsorbido permanecerá constante en un rango apreciable de concentraciones de equilibrio del mismo en el seno de la solución (Martinez 2000), lo que nos permite distinguir la monocapa cuando la relación ($m_{\text{surf}}/m_{\text{sust}}$) permanece aproximadamente constante en un rango de concentraciones de equilibrio inferiores a la cmc.

De la misma manera, si la relación ($m_{\text{surf}}/m_{\text{sust}}$) permanece aproximadamente constante cuando la concentración de equilibrio esta alrededor de la cmc, entonces estamos en presencia de una bicapa. (Zhang y col, 2006).

Aplicando estos fundamentos teóricos se determinó la formación de una monocapa en el DDBAB y en el TDBAC, mientras que se distinguió la formación de la bicapa para el HPDB. Esto permitió calcular el parámetro de área por molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido.

Con los resultados obtenidos es posible comparar el

parámetro de área por molécula de surfactante en la interfase aire-líquido con respecto a la interfase sólido-líquido (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros de surfactante adsorbido en la interfase sólido-líquido

Surfactante	DDBAB	TDBAC	HPDB
(ms/ma) _{prom} (g/g)	1,88E ⁻⁴	2,24E ⁻⁴	2,04E ⁻⁴
Θ (Nro. Capas)	1	1	2
as (A ² /mol) Interfase G-L	66,19	51,27	81,03
as* (A ² /mol) Interfase S-L	20,22	17,03	40,61
Factor de empaque (as/as*)	3,27	3,01	1,99

Esta relación refleja que el área por molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido disminuye en un factor de 2 para el HPDB y en un factor de 3 para el DDBAB y el TDBAC (con respecto a los valores en la interfase gas-líquido). En el caso del DDBAB y del TDBAC, la importante diferencia establece que existe un “factor de empaque” indicando como el surfactante aprovecha al máximo los sitios de adsorción y que se está asociando perpendicularmente al sustrato. (Parida y col, 2006., Zhang y col, 2006).

El hecho de que el factor de empaque sea aproximadamente igual a 2 para el HDPB indica que se esta formando una bicapa, corroborando que la naturaleza de la cabeza hidrofílica del surfactante también juega un papel preponderante en el proceso de adsorción, en adición, una mayor longitud de cadena hidrocarbonada implica que el surfactante ocupa un área considerablemente mayor en la interfase gas-líquido con respecto a la interfase sólido-líquido. (Zhang y col, 2006).

Desde otro punto de vista este fenómeno puede atribuirse a la diferencia en las interacciones de la monocapa y bicapa respectivamente. En la monocapa la atracción es electrostática (entre el sustrato y la cabeza polar del surfactante), mientras que en la bicapa las atracciones son hidrofóbicas (Atkin y col, 2003); lo que indica que el empaquetamiento sería más fuerte en la monocapa (caso del DDBAB y TDBAC, donde el factor de empaque es aproximadamente 3); y más débil en la bicapa (caso del HPDB, donde el factor de empaque es 2) (Handbook of detergents, 1999).

3.2 Efecto del pre-tratamiento del sustrato

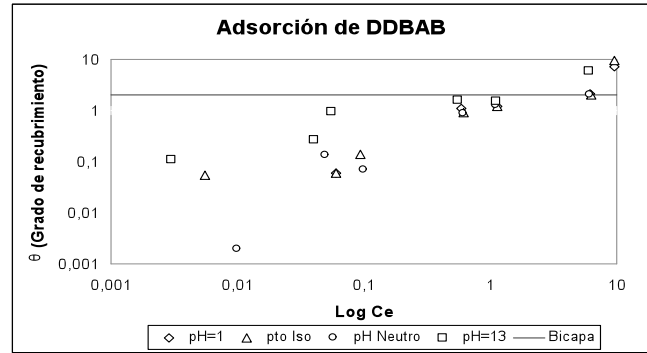


Fig. 4. Influencia del pre-tratamiento en la adsorción de DDBAB (Isoterma de adsorción de DDBAB)

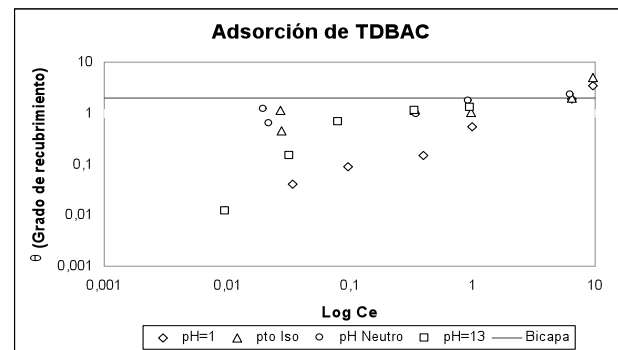


Fig. 5. Influencia del pre-tratamiento en la adsorción de TDBAC (Isoterma de adsorción de TDBAC)

Una vez determinadas las áreas por molécula de los surfactantes se procedió a calcular el grado de recubrimiento en función de la concentración del surfactante en el seno de la solución residual, y así se construyen las isotermas (asumiendo que el área por molécula de surfactante en la interfase sólido-líquido es constante), graficando el grado de recubrimiento vs. la concentración de equilibrio para cada uno de los sistemas (Hunter 1981).

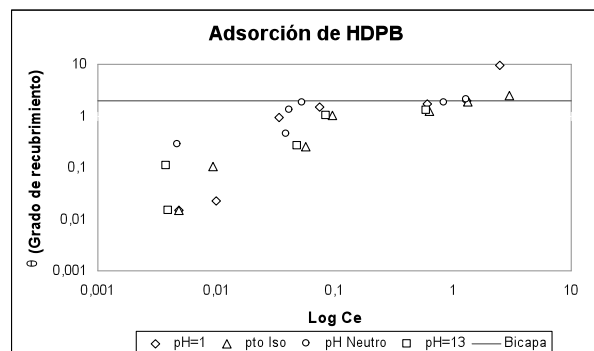


Fig. 6. Influencia del pre-tratamiento en la adsorción de HDPB (Isoterma de adsorción de TDBAC)

Observando las figs. 4, 5, y 6, se puede afirmar que el tratamiento del sustrato prácticamente no modifica la

adsorción del HDPB, el grupo piridinio provee un sitio cargado diferente al de las sales de amonio cuaternario y la nube de electrones Π parece ejercer una acción preponderante en la adsorción mientras el sustrato sea hidrofílico (que será en todo el rango de pH). Esto quiere decir que se adsorbe de manera ligeramente distinta que el TDBAC y DDBAB (porque el grupo Bencil de estos no colabora activamente en la adsorción).

La tasa de adsorción de TDBAC y DDBAB es bastante reducida a pH ácido, especialmente la adsorción de TDBAC (en el grafico observamos como el grado de recubrimiento de la superficie es bajo incluso con aumentos en la concentración del equilibrio del sistema), y esto es lógico, pues el Si(OH)_2^+ predomina a pH ácido, obstaculizando la adsorción del amonio cuaternario en la interfase sólido-líquido (Salager y col, 2004). Para el sustrato en el punto isoelectrico y en el sustrato patrón la tasa de adsorción es errática, evidenciando la presencia de grupos positivos y negativos en la superficie, y finalmente en el sustrato básico la tasa de adsorción aumenta considerablemente, por la presencia de exceso de grupos SiO^- generados en el pre-tratamiento (Cases y col, 2002).

Esta adsorción particularmente baja del TDBAC en el sustrato ácido, también puede atribuirse a la influencia del contra-ion, es decir, el Cl^- se ve más afectado por la carga superficial que el Br^- del DDBAB.

3.3 Efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante

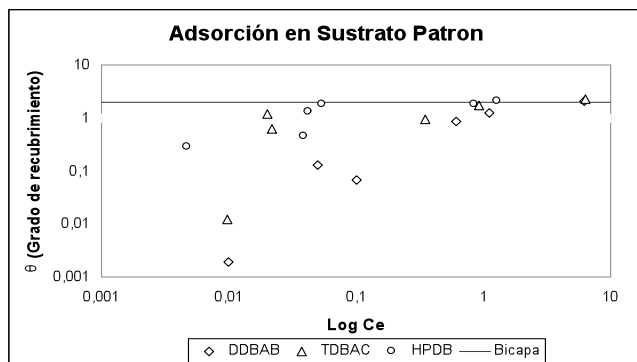


Fig. 7. Influencia de la longitud de cadena hidrocarbonada sobre la adsorción en arena

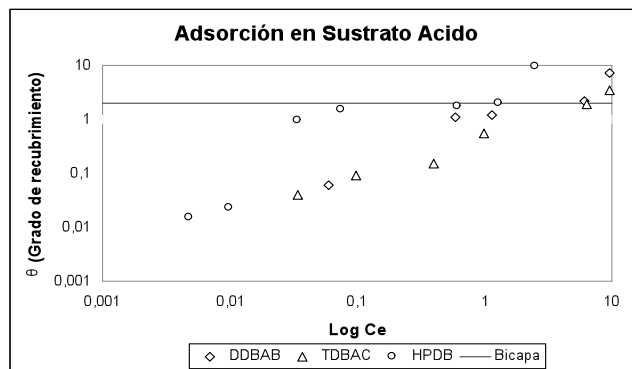


Fig. 8. Influencia de la longitud de cadena hidrocarbonada sobre la adsorción en arena con pre-tratamiento ácido

Observando las figs. 7, 8, 9 y 10, podemos analizar la influencia de la longitud de la cola lipofílica del surfactante en el proceso de adsorción. Se corrobora con los datos experimentales que debajo de la cmc, la adsorción es distinta para todos los surfactantes (el grado de recubrimiento es bajo para surfactantes de longitud de cadena hidrocarbonada inferior y alto para surfactantes de longitud de cadena hidrocarbonada superior), si los comparamos a las mismas concentraciones de equilibrio de los surfactantes (Atkin y col, 2003), sin embargo, en las cercanías de la cmc, la adsorción de todos los surfactantes es importante (todos presentan altos grados de recubrimiento), corroborándose la formación de la bicapa hidrofóbica.

Además, la forma de las isothermas de adsorción, calificadas como tipo S, nos indican que la formación de la bicapa está estrechamente relacionada con la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante, es decir, se forma más rápidamente la bicapa a medida que aumenta la longitud de cadena del surfactante, puesto que existirá un aumento en las interacciones adsorbato-adsorbato. (Qi y col, 2007).

En todas las figuras podemos observar que la adsorción del HDPB es casi independiente del tratamiento hecho sobre el sustrato (se corrobora lo expuesto anteriormente, el grupo piridinio se adsorbe independientemente de la carga de la superficie y las interacciones hidrófobas pasan a un segundo plano).

Para el sustrato en el punto isoelectrico y en el sustrato patrón la tasa de adsorción es errática, evidenciando la presencia de grupos positivos y negativos en la superficie, y finalmente en el sustrato básico la tasa de adsorción aumenta considerablemente, por la presencia de exceso de grupos SiO^- generados en el tratamiento (Cases y col, 2002).

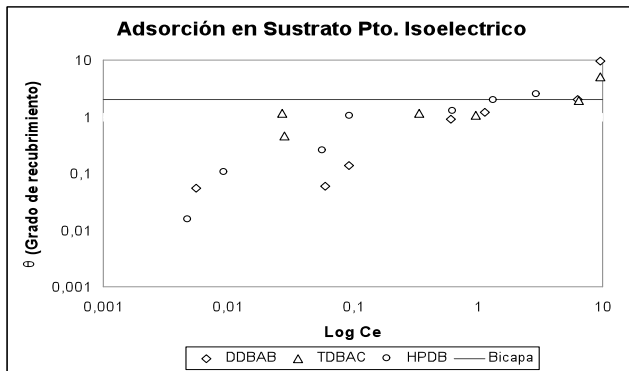


Fig. 9. Influencia de la longitud de cadena hidrocarbonada sobre la adsorción en arena con en el punto iso-eléctrico

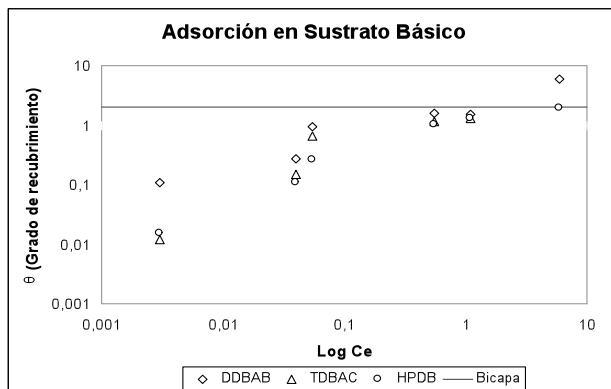


Fig. 10. Influencia de la longitud de cadena hidrocarbonada sobre la adsorción en arena con pre-tratamiento básico

4 Conclusiones

Podemos destacar que a medida que aumenta la cadena hidrocarbonada del surfactante catiónico se favorece la adsorción a bajas concentraciones de surfactante, sin embargo, el factor de empaque (relación entre el parámetro área/molécula del surfactante en la interfase gas-líquido respecto al mismo en la interfase sólido-líquido) es mayor para surfactantes de menor longitud de cadena hidrocarbonada, lo que indica mayor interacción de los mismos con el sustrato en el momento de formarse la monocapa.

Además este factor de empaque tiende a ser mayor para una cobertura de monocapa (donde predominan atracciones electrostáticas) con respecto al mismo factor en una cobertura de bicapa (donde predominan las interacciones hidrófobas).

También se observó que el pre-tratamiento del sustrato modifica el proceso de adsorción para los surfactantes catiónicos, favoreciéndose la adsorción para el sustrato con pre-tratamiento básico, y desfavoreciéndose para el sustrato con pre-tratamiento ácido; con la excepción del HDPB, pues la naturaleza de su cabeza hidrofílica le permite adsorberse de manera muy similar, sin importar la carga de la superficie. En los sustratos no tratados el proceso de adsorción es errático.

Agradecimientos

A los laboratorios FIRP, LMSSI y POLYCOL por la colaboración prestada. Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT) de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, proyecto # I-869-05-08-C y al FONACIT –Venezuela, proyecto # F-2005000175.

Referencias

- Asvathanagul P y Malakul P, 2005, Adsolubilization of Toluene and Acetophenone as a Function of Surfactant Adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 292, pp. 305-311.
- Atia A, Farag F, 2006, Studies on the Adsorption of Dodecylbenzenesulfonate and Cetylpyridinium Bromide at Liquid/Air and Bentonite/Liquid Interfaces, *Colloids and Surfaces* 278, pp. 74-80.
- Atkin R y Craig V, 2003, Mechanism of Cationic Surfactant Adsorption at the Solid-Aqueous Interface, *Advances in Colloid and Interface Science* 103, pp. 219-304.
- Cases J y Mielczarski J, 2002, Ionic Surfactants Adsorption on Heterogeneous Surfaces, *C. R, Geoscience* 334, pp. 675-688.
- Dabrowski A, 2001, Adsorption from Theory to Practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, pp.135-224.
- Dopierala K y Prochaska K, 2008, The Effect of Molecular Structure on the Surface Properties of Selected Quaternary Ammonium salts, *Colloid and Interface Science* 321, pp. 220-226.
- Fuerstenau D, 2005, Zeta Potential in the Flotation of Oxide and Silicate Minerals, *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115, pp. 9-26.
- Gamboa C y Olea A, 2006, Association of Cationic Surfactants to Humic Acid: Effect on the Surface Activity. *Colloids and Surfaces* 278, pp. 241-245.
- Handbook of Detergents - Part A: Properties, 1999, G, Broze Ed., *Surfactant Science Series*, Vol. 82, Chapter 3, pp. 47-97, Marcel Dekker New York.
- Hunter RJ, Ottewill RH, Rowell RL, 1981, eds. *Zeta Potential*, in *Colloid Science, Principles and Applications*. London, Academic Press, pp. 219-257.
- Li Z y Gallus L, 2005, Surface Configuration of Sorbed Hexadecyltrimethylammonium on Kaolinite as Indicated by Surfactant and Counterion Sorption, Cation Desorption and FTIR. *Colloids and Surfaces*, 264, pp. 61-67.
- Martinez A, 2000, Heterofloculación de Emulsiones Asfálticas, Informe Técnico FIRP 0009. Mérida, Venezuela.
- McQuarrie D, Simon JD, 1997, *Physical Chemistry. A Molecular Approach*. Ed. University Science Books.
- Para G y Jarek E., 2005, The Surface Tension of Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Cationic Surfactants in Presence of Chloride and Bromide Counterions, *Colloids and Surfaces* 2005, 26, pp. 65-73.
- Parida S y Dash S, 2006, Adsorption of Organic Molecules on Silica Surface, *Advances in Colloid and Interface Sci-*

ence 121, pp. 77-110.

Prato J, 1999, Heterofloculación de una Emulsión Asfáltica (Cationica) sobre un Medio Granulado. Mérida -Venezuela

Predali J y Cases J, 1973, Thermodynamics of the Adsorption of Collectors, Tenth International Mineral Processing Congress, London.

Qi L y Liao W, 2007, Adsorption of Conventional and Gemini Cationic Surfactants in Nonswelling and Swelling Layer Silicate, *Colloids and Surfaces*, 302, pp. 568-572.

Rosen MJ, 1978, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Inc. New York.

Røgen B, Fabricius IL, 2002, Influence of Clay and Silica on Permeability and Capillary entry Pressure on Chalk Reservoirs in the North Sea, *Petroleum Geoscience*, Vol. 8. pp. 287-293.

Salager J, Fernandez A, 2004, *Surfactantes Catiónicos*, Mérida, Venezuela.

Santanu P y Kartic C, 2004, A, Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at the Hydrophilic Solid-Water Interface, *Advances in Colloid and Interface Science* 110, pp. 75-95.

Skoog D y James L, 1994, *Análisis Instrumental*, McGraw Hill.

Sun Y y Feng Y, 2007, Adsorption of Dissymmetric Cationic Gemini Surfactants at Silica/Water Interface, *Surface Science*, 601, pp. 1988-1995.

Zhang R y Somasundaran P, 2006, Advances in Adsorption of Surfactants and Their Mixtures at Solid/Solution Interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126, pp. 213-229.