

# INFLUENCIA DE LOS SURFACTANTES EN LA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS

## INFLUENCE OF SURFACTANTS IN REMEDIATION OF SOILS CONTAMINATED WITH HYDROCARBONS

Héctor Hugo Riojas González<sup>1</sup> • Pablo Gortáres Moroyoqui<sup>2</sup> • Iram Mondaca Fernández<sup>2</sup> • José de Jesús Balderas Cortes<sup>2</sup>

### RESUMEN

La aplicación de los surfactantes en un proceso de remediación de suelo contaminado con hidrocarburos llevado a cabo por un lavado de suelo, que está condicionado por las propiedades fisicoquímicas del surfactante entre las que se destacan, la adsorción en interfases, emulsión, HLB, tensión en interfase y superficie, CMC, movilidad, formación de micelas, solubilidad y punto nube. En la presente revisión se describen y se discuten las propiedades de los surfactantes que influyen en el potencial para la remediación. Además se analizan las principales variables del lavado de suelo en presencia de surfactantes, tales como los coeficientes de adsorción-desorción, mojabilidad y ángulo de contacto.

**Palabras clave:** Adsorción, interfase, petróleo, propiedades químicas, lavado de suelo.

### ABSTRACT

The application of surfactants in the remediation by soil washing of contaminated soils with hydrocarbons depends on the physicochemical properties of the surfactant. Particularly, interface absorption, emulsion, HLB, voltage interfaces and area, CMC, mobility, formation of micelles, solubility and cloud point. In this review we describe and discuss the properties of surfactants that influence its potential for remediation. Furthermore, we analyze the main variables involved in soil washing in the presence of surfactants, such as adsorption-desorption coefficients, wettability and contact angle.

**Key words:** Adsorption, interface, petroleum, chemical properties, soil washing.

<sup>1</sup> Estudiante de Doctorado, Departamento de Recursos Naturales, Instituto Tecnológico de Sonora. Autor para correspondencia: h.riojas@gmail.com

<sup>2</sup> Profesores-Investigadores, Departamento de Recursos Naturales, Instituto Tecnológico de Sonora.

### INTRODUCCIÓN

Los productos derivados de petróleo es el recurso más empleado en la creciente demanda de energía a nivel mundial, esto trae como consecuencia un número creciente de suelos contaminados debido a derrames de petróleo. Lo anterior aunado al crecimiento de la población en todo el mundo especialmente en zonas urbanas y en grandes ciudades, ocasiona una exigencia sobre los recursos de tierras y la disponibilidad de suelo (Vreysen y Maes, 2005).

La aplicación de los surfactantes en la remediación de suelos derramados con hidrocarburos es una técnica relativamente reciente, ya que es más conocido el uso de dispersantes en la restauración de suelos (Anderson *et al*, 1985), los surfactantes se han aplicado actualmente en varias ocasiones obteniendo resultados exitosos en tecnologías de lavado de suelos (soil washing/flushing), los cuales son capaces de movilizar contaminantes orgánicos como los hidrocarburos que están fuertemente adsorbidos al suelo (Mata-Sandoval *et al*, 2000). Esta técnica puede tener limitaciones debido a que los suelos contaminados con hidrocarburos pueden tener presencia de HOCS (compuestos orgánicos hidrofóbicos adsorbidos) y NAPLS (fase de líquidos no acuosos). Está el caso por ejemplo de los HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) se caracterizan por su resistencia a la degradación natural y propiedades cancerígenas (Chu, 2003).

Los suelos contaminados se convierten en un motivo de gran preocupación, debido a que los hidrocarburos tienen características insolubles al agua, se retienen en la fase sólida y eventualmente afectan a la salud humana a través de la cadena alimenticia (Chu, 2003).

Existe una gran cantidad de surfactantes disponibles en el mercado (Rosen, 1989), pero muchos no son adecuados, incluso algunos de ellos podrían

convertirse en contaminantes, el uso de un surfactante inadecuado puede causar una obstrucción en los poros y formar coloides, los cuales se dispersan en el suelo (Chu y Kwan, 2003; Lee *et al*, 2001; Lee *et al*, 2005; Rosen, 1989). La aplicación de surfactantes es algo controvertido (Volkering *et al*, 1998), incluso en los casos en los que se logra con éxito en un lavado de suelo, se ha dado lugar a debates sobre los riesgos de salud ambiental debido a la presencia de estos productos y la posibilidad de su biodegradación (Torres *et al*, 2006). Al parecer la remediación de suelos contaminados aplicado en el lavado de suelo no tiene una correlación lineal con la dosis del surfactante, lo cual hace difícil la labor de predicción (Chu, 2003).

Entre las limitaciones en la aplicación de surfactantes en un lavado de suelo puede ocurrir en una baja permeabilidad de suelo, heterogeneidad o contaminación extremadamente insoluble. Esto puede ocasionar que se aumente el tiempo de penetración del surfactante a la zona contaminada, así como afectar su rendimiento (Mulligan *et al*, 2001).

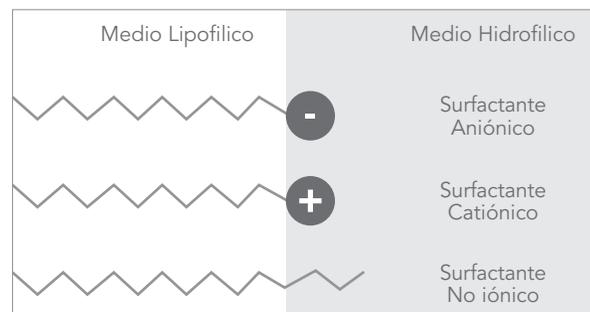
Para agregar surfactantes en el lavado de suelo, deben considerarse una serie de factores los cuales justifican su aplicación, estos son: que disminuya la tensión superficial e interfacial, de manera eficiente debe solubilizar o movilizar, que tenga capacidad de desorción, debe ser comercialmente disponible, de bajo costo y no tóxico (Abdul *et al*, 1990), debe ser de fácil aplicación, que pueda recuperarse y reutilizarse (Lee *et al*, 2002; Rosen, 1989), biodegradable y que no suponga una amenaza para la salud humana o el entorno, la condición final del surfactante, es su capacidad de humectación (Lee *et al*, 2005). En la presente revisión se plantea un panorama general de las propiedades de los surfactantes aplicados en la remediación a través de un lavado de suelos.

**CARACTERÍSTICAS DE LOS SURFACTANTES**

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P, si en el surfactante el grupo polar es iónico con carga negativa (anión) y un catión metálico se llama surfactante aniónico, si por el contrario tiene carga positiva entonces se trata de un catiónico, existen los que no tienen carga iónica a estos últimos se les conocen como surfactante no iónico (Volkering *et al*, 1998). Por lo tanto la diferencia entre los tipos de surfactantes van relacionados con la carga iónica (Figura 1). Los surfactantes se ubican preferentemente en una superficie o interfase, el cual constituye una parte hidrófila que hace al surfactante soluble en agua y otra parte hidrofóbica (Tabla 1) (Volkering *et al*, 1998).

Los productos Tween por ejemplo, (surfactantes no iónicos) y sus homólogos, la estructura presenta grupos de óxido de etileno, con grupos hidroxilo terminales, antes de fijarles uno o varios ácidos grasos para dar un polietoxisorbitan éster.

Las características de las series de Tween se muestran en la Tabla 2 y Figura 2 (Lee *et al*, 2005). La presencia de la molécula del surfactante en la interfase aire-agua resulta en una reducción de la tensión superficial y conduce a la estabilización de espuma (Volkering *et al*, 1998).



**Figura 1.** Características de los surfactantes en cuanto a su carga iónica.

<b>Fase hidrofóbica</b>	Parafinas
	Olefinas
	Alquibencenos
	Alquifenoles
<b>Fase hidrofílica</b>	Alcoholes
	Grupo Sulfato
	Grupo Sulfonato
	Grupo Carboxilato (aniónicos)
	Grupo Amonio cuaternario (catiónicos). Polioxietileno, Sacarosa, Polipeptido (no iónicos)

**Tabla 1.** Tipos de fases de los surfactantes.

El uso de surfactantes en el lavado de suelos, se basa en trasladar el contaminante de una fase sólida a una fase acuosa (Chu, 2003).

Los surfactantes no iónicos suelen tener menor toxicidad y mayor biodegradabilidad (Chu, 2003). Chu, (2003), sugiere que los surfactantes no iónicos son mejores que los surfactantes aniónicos en eficiencia de lavado para disminuir la proporción de hidrocarburos adsorbidos en las partículas del suelo. En general los surfactantes catiónicos no son adecuados en la remediación debido a su toxicidad, los surfactantes aniónicos pueden formar precipitados con cationes y por lo tanto causan una reducción de la conductividad hidráulica del suelo mediante el bloqueo de los poros (Lee *et al*, 2005; Sun *et al*, 1995).

Nombre comercial	Tween 20
Nombre químico	Polioxietileno (20) Monolaurato de sorbitán
Peso molecular	1227.523 g/mol
Densidad	1.105 g/mL
*CMC	0.05 mM
**HLB	16.7

Nombre comercial	Tween 60
Nombre químico	Polioxietileno (20) Monoestearato de sorbitán
Peso molecular	1311.6838 g/mol
Densidad	1.070 g/mL
*CMC	0.023 mM
**HLB	14.9

Nombre comercial	Tween 40
Nombre químico	Polioxietileno (20) Monopalmitato de sorbitán
Peso molecular	1283.6302 g/mol
Densidad	1.080 g/mL
*CMC	-
**HLB	15.6

Nombre comercial	Tween 80
Nombre químico	Polioxietileno (20) Monooleato de sorbitán
Peso molecular	1309.668 g/mol
Densidad	1.064 g/mL
*CMC	0.043 mM
**HLB	15

**Tabla 2.** Características de los surfactantes de la serie Tween.\*CMC: Concentración Micelar Crítica , \*\*HLB: Balance Hidrofílico-Lipofílico.

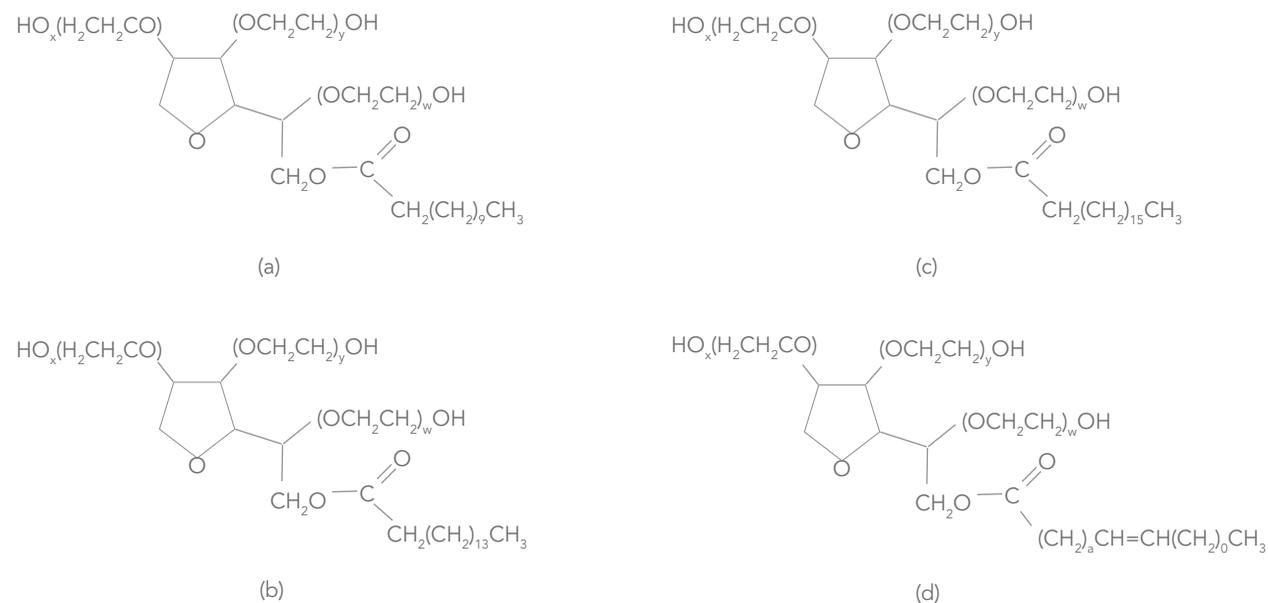
Mezzanotte *et al* (2003), señalan que el surfactante no iónico se aplique puesto que no es afectado por la dureza del agua.

Por lo tanto, los surfactantes no iónicos se usan con frecuencia, debido a su menor CMC y sus propiedades relativamente constantes en la presencia de sal, que se traduce en un mejor rendimiento y menos requisitos de concentración (Muherei y Junin, 2009). En particular los surfactantes no iónicos etoxilados se han sugerido para la eliminación de

contaminantes orgánicos en los suelos por su capacidad de solubilización y biodegradación (Paria y Yuet, 2007).

**PROPIEDADES DE LOS SURFACTANTES**

La clave para conseguir la mejora en avances de la química del surfactante, es lograr reducir la concentración para un buen lavado de suelo, por lo que las propiedades de estos surfactantes cobran mayor



**Figura 2.** Estructura química de los surfactantes: (a) Polioxietileno (20) Monolaurato de sorbitán, (b) Polioxietileno (20) Monopalmitato de sorbitán, (c) Polioxietileno (20) Monoestearato de sorbitán, (d) Polioxietileno (20) Monooleato de sorbitán.

valor (Youssef *et al.*, 2007). Bajas concentraciones de surfactantes son más aconsejables desde el punto de vista medioambiental y económico del proceso (Muherei y Junin, 2007). Muherei y Junin (2007), recomiendan que las dosis de surfactantes para el lavado de suelo se encuentren en el rango de 0.5-2%. Zhu *et al.* (2005), informan que el lavado del suelo con agua solamente, trae eficiencias porque el poro de la matriz del suelo reduce la capacidad para retener el contaminante, facilitando el desplazamiento de agua lentamente, solubilizando el petróleo.

Pinto y Moore (2000), realizaron el lavado de HAP de diferentes tipos de suelo usando el surfactante no iónico Tween 80 y posteriormente agregaron microorganismos para oxidar el surfactante presente en el lavado de suelo, el método consiste en dos pasos, primero se realizó un lavado de suelo con Tween 80 seguido de la adición de esporas de hongos, el resultado dio una oxidación del 90%

después de 2 semanas, los autores eligieron Tween 80 por su carácter no tóxico y por ser biodegradable (Gurein y Jones, 1988; Makkar y Rockne, 2003).

Torres *et al.* (2005), realizaron un lavado de suelo, señalan que el mejor resultado se tuvo con la dosis menor (las dosis fueron de 0.1, 0.5 y 1%). También reportan que el valor de pH no influye en el proceso de lavado, en algunos procesos de lavado se mejora la remoción cuando repiten el ciclo 2 o 3 veces con surfactantes o mezclas y posteriormente enjuagan el suelo. Childs *et al.* (2005), indicaron que las condiciones de operación tales como el tiempo de contacto y la energía de agitación, no llegan a ser determinantes en el lavado para la eliminación de los hidrocarburos en el suelo. Similar conclusión la reportan Sabatini *et al.* (2001) cuando midieron la concentración del surfactante después del lavado y observaron una pérdida del 90% de alfoterra, debido a la precipitación por los niveles

de dureza, evaluaron intensidades de agitación y concluyeron que la agitación no desempeña un papel significativo en la eficiencia del lavado, agitando 75 rpm se tiene casi el mismo rendimiento que con 300 rpm. Abdul *et al.* (1990), han sugerido que los surfactantes no iónicos son mejores que los aniónicos en eficiencia del lavado, señalan que la eficiencia del surfactante en el lavado no depende de características iónicas, la remoción del hidrocarburo depende de algunas propiedades tales como la baja tensión superficial, dispersión del suelo y solubilización (Ehsan *et al.*, 2006). Las propiedades más importantes de los surfactantes en la aplica-

HLB	Aplicación
4-6	Emulgentes para sistemas agua-aceite
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulgentes para sistemas aceite-agua
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizadores

**Tabla 3** Aplicaciones de los surfactantes con respecto a su HLB.

Pinto y Moore (2000), realizaron el lavado de HAP de diferentes tipos de suelo usando el surfactante no iónico Tween 80 y posteriormente agregaron microorganismos para oxidar el surfactante presente en el lavado de suelo.

ción del lavado de suelos contaminados con hidrocarburos son las siguientes:

### Emulsión

Una emulsión es por definición un sistema termodinámicamente inestable y tiende a separarse en dos fases (Urum *et al.*, 2004). El comportamiento combinado de dos líquidos inmiscibles como el aceite y el agua, ocasionan una formación de emulsiones en los tratamientos de suelos. Estas emulsiones pueden reducir la tensión superficial (Rosen, 1989). La emulsión se relaciona con la

fase de equilibrio del comportamiento del agua/aceite del sistema del surfactante que lo genera. Deshpande *et al.* (1999), señalan que a mayor emulsificación mejor solubilización de aceite en las micelas de surfactante, sin embargo la emulsión puede ser perjudicial para el lavado de suelo, Urum *et al.* (2004), señalan que las emulsiones una vez que se forman son relativamente inmóviles y altamente viscosas, lo que dificulta la penetración de los surfactantes en la interfaz, entre el suelo y el aceite, por lo tanto, el autor señala que la formación de emulsión debe ser evitada en un proceso de lavado de suelo.

### Balance Lipofílico-Hidrofílico

Los surfactantes también están clasificados de acuerdo a su HLB (Balance Lipofílico-Hidrofílico) parámetro empírico que describe la fracción lipofílica al peso de la molécula del surfactante, una sustancia lipofílica tiene alta afinidad por los disolventes orgánicos o grasos. Los surfactantes con un valor alto (10 a 18) de HLB son más solubles en agua y con un valor bajo (3 a 6) de HLB indican que el surfactante es más soluble al solvente orgánico (Volkering *et al.*, 1998). El HLB también es un valor que representa la capacidad para formar emulsiones estables en sistemas agua-aceite o aceite-agua, al compararse con valores estándar establecidos de HLB donde el ácido oleico tiene el HLB más bajo (HLB=1) y el oleato de sodio tiene el HLB más alto (HLB=20). Existe una aplicación (Tabla 3) de los surfactantes con respecto a su HLB (Jiménez *et al.*, 2010).

Sin embargo la correcta aplicación de un producto se ha apoyado a juicio y pruebas de error (realizar experimentos previos) (Torres y Zamora, 2002).

El valor de HLB es una expresión de la afinidad de la molécula del surfactante a la materia orgánica y a la fase acuosa (Torres *et al.*, 2004). Dos surfactantes de diferentes grupos pero con el mismo valor de HLB deben mostrar similares solubilidades, un valor alto de HLB tendrá un carácter hidrofílico, si el HLB es demasiado alto para el sustrato, las emulsiones no se forman debido a que el surfactante se concentra casi exclusivamente en la fase de agua (Lee *et al.*, 2005).

Los surfactantes que logran más éxito en el lavado de suelo son lo que se encuentran con valores altos de HLB (por encima de 10) (Volkering *et al.*, 1998). Los surfactantes no iónicos que tienen moléculas de óxido de etileno, influyen al incrementar el valor de HLB y a su vez, determinan la capacidad

de estas moléculas para disolver compuestos hidrófobos en agua (Torres *et al.*, 2006). Existe una relación entre la tensión de la superficie y los valores de HLB, cuando mayor sea el HLB, mayor es la tensión superficial, sin embargo es importante recordar que el HLB es un parámetro empírico, en donde las evaluaciones del producto se llevan a cabo generalmente, bajo criterios de productos comerciales, con los porcentajes de pureza que ofrezca el proveedor, pero de cualquier manera es un parámetro de selección para la aplicación del lavado de suelo (Torres y Zamora, 2002). Torres y Zamora (2002), reportan que los mejores resultados de lavado de suelo se obtuvieron con valores superiores o iguales de 13 en HLB, en el caso de Span 80 (HLB=4.3), es una excepción a la regla. Del mismo modo Kang *et al.* (2010), reportaron que los surfactantes con un mayor HLB (Tween 80, Tween 60 y Tween 20) dieron lugar a una mayor solubilidad, esto indica que la solubilidad y el HLB va relacionada con la estructura del surfactante, y finalmente concluyen que los surfactantes de HLB 5-15 se consideran adecuados para la solubilización de hidrocarburos en el suelo.

### Tensión Superficial e Interfacial

El término interfase, se refiere a la frontera entre 2 fases inmiscibles (agua y aceite) mientras que el término superficie, se utiliza para denotar la interfase líquido-gas, la propiedad más importante del surfactante es su habilidad para adsorberse en interfases (Rivas y Gutiérrez, 1999). La tensión interfacial depende de la fuerza de cohesión de las moléculas de cada líquido y también depende de la fuerza de adhesión entre las moléculas de un líquido y el otro, de esta manera la tensión interfacial entre dos líquidos, está relacionada con la tensión superficial de cada líquido saturado en el otro. Para disminuir la tensión interfacial los surfactantes

actúan como un puente formando una tercera fase de micro-emulsión que favorece la interacción entre la fase acuosa y la del hidrocarburo (Raiger-lustman y López, 2009).

La naturaleza del surfactante hace que estos se acumulen en las interfases y así logren reducir la tensión interfacial entre el hidrocarburo y el agua (Muherei y Junin, 2007). La tensión interfacial puede ser evaluada en un diagrama de Winsor, que se basa en la emulsificación de los contaminantes y la tensión superficial que puede ser determinada por un tensómetro (Volkering *et al.*, 1998). Donaldson *et al.* (1989), señalan que para una reducción

muchos surfactantes pueden reducir la tensión superficial de la solución acuosa de 72 mN/m a 30 mN/m, dependiendo del tipo y concentración del surfactante. Muherei y Junin (2007), señalan que los valores de ultra-baja tensión interfacial son posibles cuando se forman microemulsiones.

### Concentración Micelar Crítica

En una ultra baja tensión interfacial se produce una concentración y cuando el coeficiente de reparto es igual a 1.0, los surfactantes se mantienen en la interfaz, en ese punto se llama Concentración

El término interfase, se refiere a la frontera entre 2 fases inmiscibles (agua y aceite) mientras que el término superficie, se utiliza para denotar la interfase líquido-gas, la propiedad más importante del surfactante es su habilidad para adsorberse en interfases (Rivas y Gutiérrez, 1999).

de la tensión interfacial se requiere de una concentración de electrolitos óptima, una salinidad de la solución y la longitud de la cadena de alquilo del surfactante. Oh y Slattery (1979), señalan que para mejorar la recuperación del hidrocarburo, esta va relacionada con la capilaridad del suelo, la cual influye con la cantidad de agua agregada, viscosidad o caudal y la disminución de la tensión interfacial. Sabatini *et al.* (2001), reportan que con una obtención de tensión interfacial de menos de 0.1 mN/m, en su estudio aplicaron una concentración de 0.1% del surfactante alfoterra 145-PO para el lavado con 6% de NaCl. Volkering *et al.* (1998), reportan que

Micelar Crítica (CMC), la CMC se puede definir como la unión de micelas en un aumento de la conductividad eléctrica bajo diversos niveles de su concentración (Donaldson *et al.*, 1989). La CMC se determina con una intersección entre la tensión superficial contra concentraciones del surfactante, cuando la concentración aumenta, disminuye la tensión superficial (Lee *et al.*, 2005).

El valor de la CMC depende de la naturaleza de la molécula del surfactante (algunos surfactantes pueden formar micelas en bajas concentraciones) y son afectados por cambios de temperatura, presencia de electrolitos (Mata-Sandoval *et al.*, 2000),

duresa del agua y el tipo de suelo (Donaldson *et al.*, 1989). Varios autores indican que los surfactantes no iónicos presentan valores inferiores de CMC comparados con los surfactantes aniónicos (Torres *et al.*, 2003).

Muherei y Junin (2009), señalan que los surfactantes no iónicos se utilizan con mayor frecuencia debido a su menor CMC, su grado más alto en la reducción de la tensión y sus propiedades relativamente constantes en presencia de sales, todo esto se traduce en un mejor rendimiento y menos requisitos de concentración. Deshpande *et al.* (1999), observaron una eficiencia del lavado, en el cual aumentaron la concentración 25 veces por encima de la CMC, para la extracción de petróleo aplicaron surfactantes aniónicos seleccionados, pero no dieron la misma respuesta los no iónicos los cuales fueron adicionados con la misma concentración, su conclusión de esto, es que los no iónicos tienen una gran afinidad con el suelo (se quedan adheridos al suelo). Li citado por López *et al.* (2004), estudiaron el efecto del lavado del suelo sobre las propiedades hidráulicas (en particular sobre la conductividad hidráulica) encontraron que la inyección de surfactantes al suelo ocasiona que se disminuya la conductividad hidráulica y este cambio está relacionado con el contenido de arcilla en el suelo, el tipo y concentración del surfactante y la presencia de electrolitos. Por debajo del valor de la CMC, la cantidad de surfactante aniónico Sulfato Dodecil Sódico (SDS) asociado al suelo aumenta la precipitación, y la concentración del surfactante incrementa la fase acuosa. Chu y Kwan (2003), informan que Brij35 es el mejor surfactante en un lavado de suelo comparándolo con Tween 80 y SDS, esto lo atribuye a su valor inferior de CMC. Urum *et al.* (2004), publicaron estudios sobre surfactantes y los biosurfactantes en el lavado de suelo contaminado con petróleo crudo, usaron aescina, rhamnolípido, saponina, tonino y SDS para comparación,

llegaron a la conclusión que los mejores surfactantes son los que tienen valores menores de CMC en menor volumen y concentración (la concentración del surfactante fue de 0.5%).

### Movilidad

La movilización se refiere al aumento en la concentración de monómeros de surfactante en la fase acuosa (Deschênes *et al.*, 1995). El mecanismo de movilización se produce por debajo de la CMC del surfactante, el cual ocasiona que la tensión interfacial (entre aceite y agua) se reduzca, por lo tanto esta reducción incrementará el ángulo de contacto y la reducción de las fuerzas capilares (aceite/suelo) dará como resultado la movilización del aceite (López *et al.*, 2004). Sin embargo cuando no se controla la movilidad del contaminante en un lavado *in situ*, esto puede ocasionar el desplazamiento del contaminante al suelo menos o no contaminado (Deschênes *et al.*, 1995).

Urum *et al.* (2004), reportaron que el mecanismo de solubilización discutido por Deshpande *et al.* (1999) y Mulligan *et al.* (2001), no es responsable de la extracción (eliminación) de petróleo en el suelo contaminado, la extracción de petróleo es posible con la reducción de las tensiones de superficie e interfase, por el aumento de la movilidad del petróleo originando, una reducción de las fuerzas capilares del suelo y del compuesto hidrofóbico. La heterogeneidad puede causar que algunos sectores de la zona de tratamiento reciban más solución que otros y así aumentar los requerimientos de solución, el control de la movilidad se puede lograr mediante la adición de polímeros o de espuma, con esto se puede reducir este problema (Mulligan *et al.*, 2001).

Abdul *et al.* (1990) señalan que la eliminación de aceite en el suelo se logra en concentraciones por debajo de la CMC, lo que sugiere que la remoción

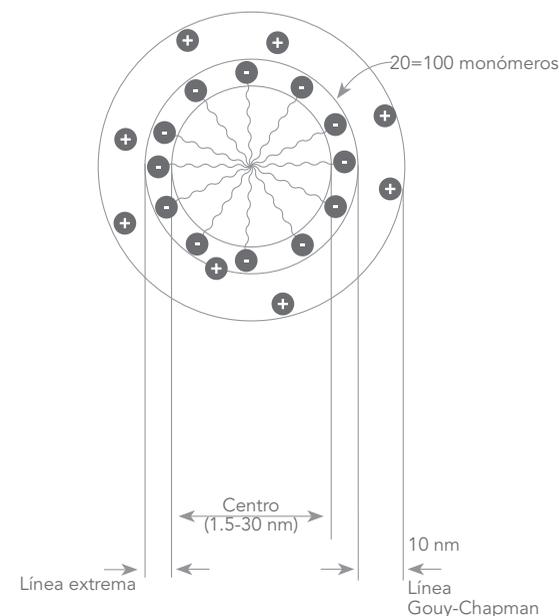


Figura 3 Modelo físico clásico para la formación de micela propuesto por Hartley.

de petróleo es causado por la reducción de la tensión interfacial y sugiere que este se realice en un lavado de suelo *ex situ* (para evitar la migración del contaminante). Del mismo modo Urum *et al.* (2004), señalan que la eficiencia de la eliminación del hidrocarburo en soluciones con surfactantes, se debe a la movilidad del aceite y no a los efectos de la emulsificación y solubilidad. Surfactantes con bajo peso molecular se observan con una mayor remoción de petróleo.

### Micelas

Los surfactantes se disuelven en el agua como monómeros, se adsorben en las interfases y se incorporan con otras moléculas de surfactantes como parte de una micela, las micelas consisten en 2-100 monómeros en forma esférica, elipsoidal, etc., con un radio de aproximadamente 15-30 Å.

El modelo físico más ampliamente aceptado para representar a una micela, fue desarrollado originalmente por Hartley en 1936 (Figura 3) consiste en una configuración esférica con tres fases diferentes (Chu, 2003).

En bajas concentraciones los surfactantes solo están como monómeros, las micelas aparecen cuando se llega a la CMC. Estas micelas pueden lograr una reducción de la tensión interfacial, lo cual hace que supere la fuerza capilar de la superficie, lo que lleva al desplazamiento del contaminante, en este momento las propiedades físicas cambian, como la tensión superficial, la conductividad eléctrica y la dispersión de luz, a menudo cambia abruptamente debido a la existencia de micelas (Chu, 2003; Sabatini *et al.*, 2000).

Las micelas se incorporan a la fase no polar, aumentando la solubilidad de los compuestos. Al aumentar la solubilidad los contaminantes se disuelven (Zhu *et al.*, 2005).

La teoría de la formación de micelas en los surfactantes no iónicos es cuando los grupos hidrofílicos se disuelven en agua, y como estos contienen oxígeno, facilitan el vínculo con el hidrógeno en el agua, y así se pueden formar las micelas (Wang, 2002). Haigh (1996); Muherei y Junin (2008), informan que bajo algunas condiciones, en concentraciones muy por debajo de su CMC, la adsorción de estos surfactantes puede mejorar la adsorción del contaminante hidrofóbico, a este fenómeno se le atribuye el nombre de hemi-micela de surfactante (partición de hidrófobos por debajo de la CMC). Similares a las micelas, las admicelas tienen un interior hidrofóbico que puede solubilizar el petróleo, es un proceso conocido como adsolubilización. Adsolubilización puede ocurrir en el núcleo hidrofóbico en el interior de la admicela o en una región de la polaridad del medio situado o cerca de los grupos de cabeza de surfactantes conocido como la capa palizada (Fuangswasdi *et al.*, 2006).

### Solubilidad

En concentraciones por encima de la CMC la solubilidad del hidrocarburo aumenta dramáticamente debido a las micelas del surfactante (Vreysen y Maes, 2005), el mecanismo de la solubilización en la remoción de hidrocarburos se basa en que las moléculas del hidrocarburo se penetran en el núcleo hidrofóbico de la micela del surfactante, este mecanismo es relevante cuando existe un gran número de micelas (Childs *et al.*, 2005; Muherei y Junin, 2007), la cola hidrofóbica del surfactante que por lo general es un hidrocarburo de cadena larga o fluorocarbono actúa para reducir la solubilidad

Chu (2003), informa que para el lavado de suelo, se requiere de dos fases, Fase 1; los hidrocarburos solo pueden ser extraídos al suelo por monómeros de surfactantes, pero la mayoría de los surfactantes se pierden en el suelo debido a la adsorción, lo que resulta en un rendimiento muy bajo, en la Fase 2; se generan las micelas, estas ayudan en aumentar la solubilidad aparente y reducen la tensión interfacial y con esto se remueve el hidrocarburo.

Sabatini *et al.* (2000), señalan que al elegir un surfactante para el lavado de suelo se debe considerar que éste tenga gran capacidad de solubilización, con esto se hace más simple en su aplicación y se reducen los costos de formulación.

La temperatura es un factor que influye en la solubilidad de los surfactantes en solución acuosa y sobre todo en los no iónicos, este efecto se ha denominado como punto nube (PN) se define como la temperatura a la cual el surfactante disminuye hasta llegar a un valor crítico en el cual se genera un enturbiamiento visible en solución acuosa.

del surfactante en el agua, mientras que la cabeza polar del surfactante tiene el efecto contrario (Li y Chen, 2009), estos dos mecanismos se basan en la disminución de la adhesión o la cohesión, que son en ambos casos, proporcional a la tensión interfacial entre el aceite y el agua. La presencia de micelas a cierta concentración puede lograr un aumento de solubilización en líquido no acuoso, esto se le conoce como solubilización micelar (Muherei y Junin, 2007).

Paria y Yuet (2007), informan que los surfactantes no iónicos etoxilados se recomiendan para la eliminación de contaminantes orgánicos del suelo debido a su capacidad de solubilización y biodegradación. Kile y Chiou (1989), propusieron un modelo para evaluar una mejor solubilidad tanto en las micelas como en los monómeros, sugirieron que la solubilidad se correlacionaba mejor con la duración de la cadena de hidrocarburos y la accesibilidad al interior de la micela.

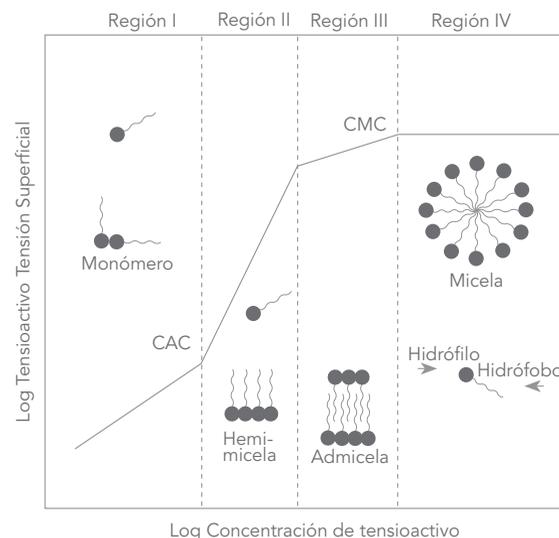
Abdul *et al.* (1990), evaluaron la eficiencia de 10 surfactantes para el lavado en un suelo contaminado con aceite de transmisión, se midió la solubilidad y tensión superficial, el surfactante más eficaz fue Witconol SN70 (glicol de polioxi etileno alquilo, un surfactante no iónico), seguido del DOSC (disulfonato óxido de difenilo, surfactante aniónico) este último surfactante generó buenos resultados en la eliminación de hidrocarburos clorados. Dipak *et al.* (1994), señalan que el surfactante aniónico más usado en la remediación de suelos es el SDS el cual ha demostrado ser eficaz en la eliminación de hidrocarburos para el lavado del suelo. Del mismo modo en un estudio de Tiehm (1994), demostró que el SDS aumenta la solubilidad del fenantreno (compuesto de HAP) pero también inhibe su biodegradación en un cultivo mixto, por lo que sugiere emplear una dosis, la cual debiera ser la más baja posible, para que pueda ser útil en los procesos de remediación *in situ* (Deschênes *et al.*, 1995). Kang *et al.* (2010), informan que el biosurfactante sophorolipido mostró una solubilidad acuosa inferior a la serie de Tween. Knapp *et al.* (2002), señalan que el biosurfactante lipopeptido puede remover un gran porcentaje de residuos de hidrocarburos en concentraciones de 10 a 100 veces menores que los utilizados normalmente para la movilización de surfactantes sintéticos, el estudio demuestra que los dos mecanismos principales para la eliminación del hidrocarburo en el biosurfactante es la solubilización y biodegradación (García *et al.*, 2003). Almgren *et al.* (1979), señalan que para solubilizar micelas en suelos con hidrocarburos, la solubilización de una molécula no afecta la solubilización de la otra. Singh *et al.* (2007), informan que las concentraciones típicas de lavado de suelo aplicando surfactantes son entre 1-2%, el contaminante puede ser solubilizado en un medio acuoso a una concentración de 0.1-2%, el surfactante no iónico puede eliminar más del 80% del total de hidrocarburos

en el suelo contaminado. Lee *et al.* (2005), reportan que el Tween 60 surfactante no iónico, obtuvo el mejor resultado en la recuperación de un suelo con tolueno, el cual alcanzó hasta el 98% de su recuperación.

Okamoto *et al.* (2004), señalan que la adsolubilización puede usarse para eliminar contaminantes orgánicos debido a razones económicas, es importante encontrar formas para mejorar la solubilización y una alternativa es emplear la capacidad que tienen los surfactantes a través de la adsolubilización.

### Punto Nube

La temperatura es un factor que influye en la solubilidad de los surfactantes en solución acuosa y sobre todo en los no iónicos, este efecto se ha denominado como punto nube (PN) se define como la temperatura a la cual el surfactante disminuye hasta llegar a un valor crítico en el cual se genera un enturbiamiento visible en solución acuosa, lo cual a nivel macroscópico presenta una apariencia turbia es decir, en forma de nube (Jiménez *et al.*, 2010). Al incrementarse la temperatura la solubilidad del surfactante decrece gradualmente y las moléculas no solubles rompen el equilibrio existente entre el surfactante y el agua, lo cual provoca un cambio de fase y genera turbidez (Kim *et al.*, 2006). La determinación del PN se realiza utilizando una solución acuosa de surfactante al 1% y se evalúa en un intervalo de 0 a 100°C, midiendo la intensidad de luz transmitida a través de dicha solución (Jiménez *et al.*, 2010). El aumento de la temperatura ocasiona en algunos surfactantes no iónicos que reduzcan su CMC, del mismo modo la presencia de sal puede reducir la CMC del surfactante (Urum *et al.*, 2004), debido a la temperatura del suelo, la CMC puede oscilar en el suelo de 0.1 a 10 mM, la presencia de micelas conduce a un aumento en



**Figura 4** Isoterma de adsorción con sus cuatro regiones (Imagen modificada de Fuangswasdi, et al, 2006a)

la solubilidad aparente en un suelo contaminado con hidrocarburos (Abdul *et al*, 1990). Una aplicación práctica de los surfactantes con relación a su PN es la necesidad de tener una cierta generación de espuma, así, el surfactante no iónico Triton (-32 con PN=23°C) es ideal para aplicaciones que involucren la formación de espuma a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas mayores se recomienda el Triton X-100 cuyo PN=66°C (Jiménez *et al*, 2010).

### INTERACCIONES DE ADSORCIÓN EN INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO

El parámetro más importante de un surfactante, es su habilidad para adsorberse en interfases. Los estudios de adsorción pretenden determinar: la velocidad de adsorción del surfactante, la concentración de moléculas adsorbidas, la forma u orientación de las moléculas del surfactante que adquieren cuando se adsorben en una interfase,

los cambios de energía libre interfacial que ocurren y las características que adquieren las interfaces en presencia de un surfactante. La adsorción de un surfactante en la interfase sólido-líquido es afectada por una serie de factores tales como la naturaleza estructural de la superficie del sólido, el tipo de surfactante (iónico, no iónico), el peso molecular del surfactante, la presencia de electrolitos y la temperatura (Rivas y Gutiérrez, 1999), existen interacciones involucradas en la adsorción del surfactante en la interfaz sólido/líquido los cuales son: atracción o repulsión entre el grupo hidrofílico y la superficie, interacción de atracción entre el grupo hidrofóbico y la superficie e interacciones entre los surfactantes adsorbidos (Muherei y Junin, 2007).

### Interacción entre el grupo hidrofílico y la superficie

De estas interacciones las más importantes son las interacciones electrostáticas y los puentes de hidrogeno. Las interacciones electrostáticas son más importantes para los surfactantes iónicos debido a que las superficies naturales son negativas, los aniónicos experimentan una interacción electrostática repulsiva con la superficie (es decir no se adhiere al suelo), en contraste los surfactantes catiónicos experimentan una interacción electrostática atractiva con la superficie y por tanto muestran altos niveles de adsorción, por lo que su uso es menos adecuado (Muherei y Junin, 2007). El enlace de hidrogeno es más débil que las interacciones electrostáticas, la adsorción de un surfactante no iónico como los etoxilados (alcohol, Triton X-100) emplean puentes de hidrogeno (Zhang y Somasundaran, 2006), la mayoría de los surfactantes no iónicos contienen grupos polares que forman enlaces de hidrogeno con los grupos hidroxilos sobre la superficie sólida (Deschênes *et al*, 1995; Muherei y Junin, 2007 y 2008).

### Interacciones de surfactantes en el suelo

Los surfactantes aniónicos son adsorbidos por el suelo en menos medida que los surfactantes no iónicos (Jafvert y Heath, 1991), también por los cationes divalentes ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) pueden interactuar con el anión y repercutir en una precipitación de los surfactantes (Muherei y Junin, 2007 y 2009; Somasundaran y Zhang, 2006).

El mecanismo de movilización depende de los surfactantes de carga iónica, por lo tanto la adsorción de los surfactantes en los suelos puede resultar en reducción de concentraciones que puede manifestarse en el tratamiento del suelo (Urum *et al*, 2004). La reducción del surfactante en el suelo ocasiona que se aumente la dosis necesaria para el lavado.

El Isoterma de adsorción iónica típica de un surfactante tiene una superficie con carga opuesta (Figura 4), el cual se divide en 4 regiones; a muy baja concentración de surfactante se encuentra la Región I o la región de la ley de Henry, la adsorción es proporcional a la concentración del surfactante, en la Región I, la densidad de adsorción es tan baja que se produce la interacción insignificante entre las moléculas adsorbidas.

Región II se caracteriza por un rápido aumento en la adsorción debido a las interacciones entre moléculas de surfactante y el inicio de la cobertura de doble capa o la formación de admicelas, en la Región III los aumentos de adsorción son más lentos probablemente por los obstáculos entre los surfactantes adsorbidos y la heterogeneidad de la superficie, finalmente en la Región IV la adsorción es constante debido a que la concentración del surfactante excede de la CMC (Fuangswasdi *et al*, 2006a).

La pérdida significativa del surfactante en el suelo no es favorable al proceso (Zhao *et al*, 2007), no obstante, bajo algunas condiciones, por lo general

a una concentración muy por debajo de la CMC, la adsorción de estos surfactantes al suelo puede mejorar su adsorción en los contaminantes hidrófobos del suelo, esto se ha atribuido a la partición de los contaminantes hidrofóbicos en hemimicelas formadas sobre la superficie del suelo (Haigh, 1996; Muherei y Junin, 2009).

### Adsorción del surfactante en arcilla y materia orgánica

Los surfactantes aniónicos poseen una CMC más alta que los no iónicos, y su poder de solubilización es menor, pero sin embargo los surfactantes no iónicos son más propensos en adsorberse en la arcilla y materia orgánica (Muherei y Junin, 2007; Zhu *et al*, 2003). De acuerdo con Torres *et al*. (2003), los compuestos orgánicos pueden ser adsorbidos en una mayor proporción en suelos arcillosos que en los arenosos, esto debido a la porosidad. Según Mulligan *et al*. (2001), el lavado de suelo se puede volver ineficaz para suelos que contengan más del 20 o 30% de limo y arcilla o cantidades apreciables de materia orgánica. Por el contrario, algunos autores han informado una relación positiva entre la adsorción y materia orgánica en el contenido de suelos, otros han encontrado un potencial de lavado independientemente de la relación de adsorción y el contenido de arcilla (Muherei y Junin, 2007; Rodriguez *et al*, 2005; Zhu *et al*, 2003). Sin embargo Chu *et al*. (2005), estiman que casi el 84% del surfactante no iónico (Brij35) fue adsorbido o perdido al suelo. Vreysen y Maes (2005), realizaron una lixiviación de diesel (concentración 10,000 mg/kg) en un suelo franco arenoso aplicando surfactante no iónico (Tergitol NP-10) en dosis bajas de surfactante (dosis  $10^{-6}$  mol/L). La isoterma de adsorción de CMC de Tergitol fue descrita con la ecuación de Freundlich, concluyen que en dosis muy bajas de surfactante mejora la eliminación del diesel en el

suelo. Rodríguez *et al.* (2005), señalan que el contenido de arcilla expansiva (montmorillonita) más que el total del contenido de arcilla, está relacionada a la adsorción del surfactante.

### COEFICIENTES DE ADSORCION-DESORCION

La utilidad del valor del coeficiente de distribución ( $K_d$ ) es conocer la afinidad y la adsorción del contaminante en el suelo para poder determinar el factor de retardo del hidrocarburo en suelos. La distribución de sustancias orgánicas se puede comprender en alguna medida usando las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, como la partición relativa entre octanol líquido y el agua, y la solubilidad en el agua. Los isothermas de adsorción representan un método para obtener el coeficiente de distribución ( $K_d$ ) entre la fase en solución de un contaminante ( $C_w$ ) y la fase sólida que lo adsorbe ( $C_s$ ) (Cardona, 2007). Zhu *et al.* (2005): señalan que en condiciones de equilibrio de desorción-adsorción a medida que el surfactante se agregue a la partición de dos fases puede ser cuantificable en términos del coeficiente de distribución ( $K_d$ ). Los compuestos hidrofóbicos como los hidrocarburos se relaciona usualmente con el contenido de sólidos (materia orgánica) indicando que el proceso es una distribución, en lugar de una adsorción pura. Un coeficiente de distribución normalizado, sustancia carbono orgánico ( $K_{oc}$ ) (ml/g) se obtiene:

$$K_{oc} = K_d / F_{oc} \quad (1)$$

Donde:

$K_d$  es el coeficiente de distribución

$F_{oc}$  es la fracción de la masa de carbono orgánico (CO) (g/carbono orgánico/g suelo)

Zhu *et al.* (2005): señalan que la adición de surfactantes podría reducir drásticamente los valores

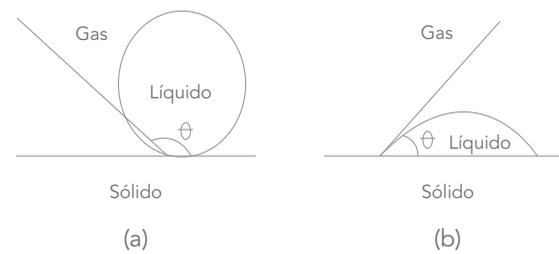


Figura 5 Ángulos de contacto de una gota de aceite en el suelo.

de  $K_d$  y aumentar la concentración de contaminantes a la fase acuosa por la formación de micelas.

El  $K_{oc}$  (coeficiente de distribución de carbono orgánico) se puede estimar de otras propiedades físicas del contaminante tales como la solubilidad o el coeficiente de partición octanol/agua ( $K_{ow}$ ):

$$K_{oc} = 0.63 K_{ow} \quad (2)$$

$$\text{Log } K_{oc} = 1 \text{ Log } K_{ow} - 0.21 \quad (R_2=1) \quad (3)$$

O incluso con la solubilidad del agua:

$$\text{Log } K_{oc} = -0.54 \text{ Log } S + 0.44 \quad (R_2=0.4) \quad (4)$$

Donde  $K_{ow}$  es el coeficiente de partición octanol/agua y  $S$  la solubilidad en el agua del compuesto.

El  $K_{ow}$  mide el grado hidrofóbico natural del compuesto en estudio (Cardona, 2007). Zheng y Obbard (2002), encontraron que la adsorción máxima de surfactante en el suelo podría ser usada para la estimación de la CMC eficaz del surfactante en el suelo para el sistema acuoso, varios tipos de coeficientes de reparto, como el coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ),  $K_{oc}$  y solubilidad en agua, se han utilizado para facilitar la predicción de la concentración de contaminantes en diferentes fases en el medioambiente (Chu y Chan,

2000). Chu (2003), señala que la adsorción de los compuestos hidrofóbicos a los suelos puede ser calculada con el conocimiento de  $K_{ow}$  (coeficiente de partición octanol-agua) y  $F_{oc}$  (fracción de carbono orgánico). Los surfactantes no iónicos presentan como cabeza polar monómeros de óxido de etileno, óxido de butileno y óxido de propileno, el comportamiento lipofílico depende de la cadena alquil y las interacciones polares dependen de la presencia de grupos etoxi, por lo que  $K_{ow}$  es reducido para compuestos con más unidades etoxiladas y con una reducida longitud de la cadena alquil y la estructura del surfactante determina su tendencia a bioacumularse, tomando en cuenta que las sustancias con un  $K_{ow}$  superior a 3 son consideradas lipofílicas y por esto son bioacumuladas y su persistencia medioambiental, es más propensa a procesos de degradación que aquellos con un  $K_{ow}$  inferior a 3 (Krogh *et al.*, 2003; Mezzanotte *et al.*, 2003; Ramírez *et al.*, 2005). Jafvert (1991), correlaciona los valores de una micela-coeficiente de reparto de agua ( $K_m$ ) con un  $K_{ow}$  en compuestos de hidrocarburos en micelas y encontró una pendiente cerca de cero en la intercepción, lo que sugiere es la similitud de energías de solvatación de estos compuestos en las micelas, se correlaciona valores de  $K_m$  con la ecuación  $K_m = aK_{ow}$  (Chu y Chan, 2003). Suponiendo que  $K_{oc}$  y  $F_{oc}$  son constantes, la desorción de hidrocarburos se producirá en condiciones con valores altos de  $K_m$  y valores menores de  $K_d$ , y si por el contrario,  $K_m$  inferior y  $K_d$  superior puede resultar en una gran disminución de la desorción en la superficie del suelo, por lo tanto la eficiencia de desorción de compuesto orgánico depende de la correlación entre  $K_m$  y  $K_d$  (Zhu *et al.*, 2005).

### MOJABILIDAD Y ÁNGULO DE CONTACTO

En el caso de que dos fases (agua y aceite) estén en un sólido (suelo) la presencia del surfactante

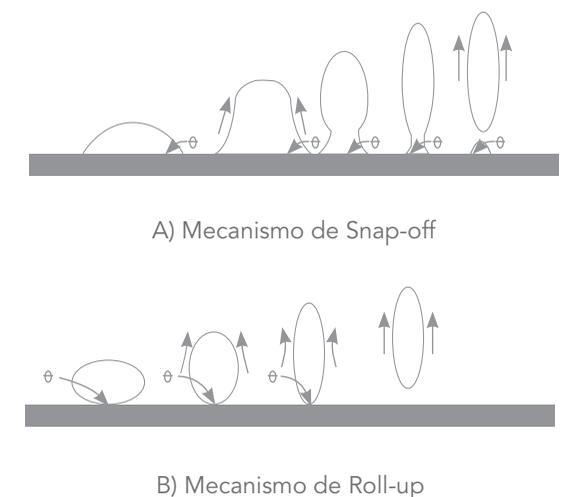


Figura 6 Mecanismos de limpieza de superficies Snap-off y Roll-up.

puede modificar las energías de interfase líquido-líquido o líquido-sólido este fenómeno se manifiesta como un cambio en los ángulos de contacto o la mojabilidad de un líquido al sólido (Rivas y Gutiérrez, 1999), donde la mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto, por lo tanto el surfactante en contacto con el suelo aumenta el ángulo de contacto del aceite/agua y reduce la fuerza de retención capilar de petróleo y el suelo, debido a la reducción de la fuerza de interfase (Urum *et al.*, 2004; Vreysen y Maes, 2005).

En la Figura 5(a), se observa una gota de un líquido posada sobre la superficie de un sólido rodeados por aire, la gota mantiene su forma esférica y contacta con el sólido, solo en un punto, en la Figura 5(b) se observa la misma gota a la cual se le agrega surfactante y ocasiona que se disperse sobre la superficie del sólido, desplazando de ahí al aire. Por lo que en el primer caso (Figura 5a) se observa que el líquido no moja al sólido, mientras en el segundo caso (Figura 5b) el líquido moja al sólido.

Esta interacción permite entre otros fenómenos el esparcimiento del líquido sobre el sólido, la penetración del líquido en un medio poroso o el desplazamiento de un líquido por otro en una superficie (Rivas y Gutiérrez, 1999).

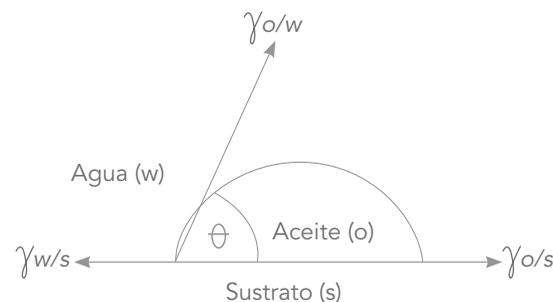
Cuando un líquido se adhiere a un sólido, el líquido forma una película uniforme (es decir cuando  $\Theta=0^\circ$ ) el sólido se dice que está completamente humedecido por el líquido o que el líquido moja el sólido. Cuando existe un ángulo formado distinto de cero, existe controversia en cuanto a cómo describir el sistema. Algunos investigadores describen el sistema de mojar el petróleo produce un ángulo de contacto de  $30^\circ$  o menos. Mientras exista un ángulo  $\Theta$  entre  $30^\circ$  y  $89^\circ$  el sistema se vería parcialmente mojado y si  $\Theta$  es de  $90^\circ$  o superior el sistema tiene humectación. Algunos otros investigadores prefieren describir cualquier sistema como  $0 < \Theta < 180^\circ$  ser parcialmente mojado y solo para  $\Theta=180^\circ$  sería mojante (Myers, 1999). Los tres mecanismos de limpieza de superficies sólidas en los depósitos de grasa, aceptados por varios investigadores son:

1.- El aumento del ángulo de contacto entre la gota de aceite y la superficie en presencia del sistema de lavado.

2.- Snapoff es el mecanismo en el que una gota de aceite se extrae en el agua del lavado por fuerzas hidrodinámicas (Figura 6A) y Rollup es el desprendimiento de una gota de aceite, debido al aumento del ángulo de contacto entre la gota del aceite y la superficie (Figura 6B).

3.- Por solubilización, en donde las moléculas de aceite se agregan en los núcleos hidrofóbicos de las micelas (Muherei y Junin, 2007; Verma y Kumar, 1998).

Mediante un balance de fuerzas, Young derivó una ecuación (5) que relaciona el ángulo de contacto con las energías de interfases la cual establece que:



**Figura 7** El ángulo de contacto interactuando con las energías de interfases en equilibrio.

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{w/s} - \gamma_{o/s}}{\gamma_{o/w}} \quad (5)$$

Los valores de la ecuación se pueden determinar (Figura 7) con el ángulo de contacto en el agua (w) aceite (o), sustrato (s), interactuando con las energías de interfases en equilibrio  $\gamma$  (Muherei y Junin, 2007).

La viscosidad del aceite depende de la cohesión y la forma de sus moléculas, si la viscosidad es alta, las fuerzas de las interfases requieren de una fuerza extrema (agitación podría ser), es decir, si la adherencia de las gotas en la superficie es cero o negativa, se hace más fácil para las fuerzas separar completamente la gota del aceite de la superficie sólida (Muherei y Junin, 2007). La agitación y abrasión ayudan a desprender el petróleo de la superficie sólida a una fase libre. Snapoff o mecanismo de emulsión produce un ángulo de contacto no muy alto para que la gota pueda desprenderse, pero parte se desprende (Figura 6), se rompe la gota del aceite, este mecanismo se obtiene cuando la agitación mecánica es más fuerte que la cohesión, lo cual conduce a la ruptura de la gota, dejando detrás algunos residuos de petróleo (Childs *et al*, 2005). La mojabilidad también se puede analizar en términos del llamado coeficiente de esparcimiento (spreading coefficient),  $Sl/s$ , definido como:

$$Sl/s = \gamma_{sg} \cdot (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad (6)$$

La condición  $Sl/s = 0$ , asegura un ángulo de contacto igual a cero, lo cual indica una fuerte compatibilidad entre líquido-sólido (mojabilidad completa).

La condición  $Sl/s < 0$ , indica mojabilidad incompleta y asegura la formación de un ángulo de contacto finito entre el líquido y el sólido (Rivas y Gutiérrez, 1999).

## CONCLUSIONES

- Los surfactantes son sustancias muy versátiles, que presentan un comportamiento químico especial y que pueden utilizarse en el lavado de suelo en aplicaciones de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos.
- La propiedad más importante del surfactante en la remediación del suelo contaminado es su capacidad de adsorberse en interfases: líquido-gas, líquido-líquido y líquido-sólido, cambiando sustancialmente las energías de interacción entre las fases de dichos sistemas.
- El uso de surfactantes en un proceso de lavado tiene como objetivo principal, el trasladar el contaminante de una fase sólida a un medio acuoso.
- En la aplicación del surfactante en un proceso de remediación, la selección de este, tiene que hacerse siguiendo rigurosos procedimientos experimentales, identificando las propiedades y ajustándose a los aspectos teóricos que las rigen.

## BIBLIOGRAFIA

1. Abdul AD, Gibson TL, Rai DN. 1990. Selection of surfactants for the removal of petroleum products from shallow sandy aquifer. *Ground Water*. 28, 920-926
2. Almgren M, Grieser F, Thomas JK. 1979. Dynamic and static aspects of solubilization of neutral arenes in ionic micellar solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 279-291.
3. Anderson JW, McQuerry PL, Kiesser SL. 1985. Laboratory Evaluation of Chemical Dispersants for Use on Oil Spills at Sea. *Env. Sci. Tech.* 19(5), 454-457.
4. Cardona SA. 2007. Obtención del coeficiente de carbono orgánico para diesel a través de isothermas de adsorción. *Dyna* 74(153), pp 159-165.
5. Childs J, Acosta E, Scamehorn JF, Sabatini DA. 2005. Surfactant-Enhanced Treatment of Oil-Based Drill Cutting. *Journal of Energy Resources Technology*. 127 (2), 153-162.
6. Chu W. 2003. Remediation of Contaminated Soils by Surfactant-Aided Soil Washing. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, ASCE, 7(1), 19-24.
7. Chu W y Chan KH. 2000. The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern. *Sci Total Environ*, 248, 1-10.
8. Chu W y Chan KH. 2003. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics. *The Science of the Total Environment*, 307, 83-92.
9. Chu W, Chan KH, Choy WK. 2005. The Partitioning and Modelling of Pesticide Parathion in a Surfactant-Assisted Soil-Washing System. *Chemosphere* 64, 711-716.

10. Chu W y Kwan CY. 2003. Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system. *Chemosphere*. 53, 9–15.
11. Deschênes L, Lafrance P, Villeneuve JP, Samson R. 1995. The effect of an anionic surfactant on the mobilization and biodegradation of PAHs in a creosote-contaminated soil. *Hydrological Sciences Journal des Sciences Hydrologiques*. 40(4), 471-484.
12. Deshpande S, Shiao BJ, Wade D, Sabatini DA, Harwell JH. 1999. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Wat. Res.* 33, 351–360.
13. Dipak R, Minwen LM, Guang-te W. 1994. Modeling of anthracene removal from soil columns by surfactant. *Environ. Sci. Health A-29*, 197-213.
14. Donaldson EC, Chilingarian GV, Yen TF. 1989. *Developments in Petroleum Science 17B, Enhanced Oil Recovery. II. Processes and Operation*. New York, Elsevier Science Publishing Company.
15. Ehsan S, Prasher SO, Marshall WD. 2006. Awashing procedure to mobilize mixed contaminants from soil: II. Heavy metals. *J. Environ. Qual.* 35, 2084–2091.
16. Fuangwasdi A, Charoensaeng A, Sabatini DA, Scamehorn JF, Acosta EJ, Osathaphan K, Khaodhiar S. 2006a. Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants with Single and Twin Head Groups: Adsorption and Precipitation Studies. *J. of Surfactants and Detergents*. 9 (1), 21-28.
17. Fuangwasdi A, Charoensaeng A, Sabatini DA, Scamehorn JF, Acosta EJ, Osathaphan K, Khaodhiar S. 2006. Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants with Single and Twin Head Groups: Solubilization and Adsorbilization of Styrene and Ethylcyclohexane. *J. of Surfactants and Detergents*. 9(1), 29-37.
18. Garcia M, Gomez C, Niqui J, Ortega J. 2003. Biosurfactant and biodegradation enhanced partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from nonaqueous phase liquids. *Environ Sci Technol* 37, 2988–2996
19. Gurein W, Jones G. 1988. Mineralization of phenanthrene by a Mycobacterium sp. *Appl Environ Microbiol* 54, 937–944.
20. Haigh S. 1996. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *The Science of the Total Environment*, 185, 161-170.
21. Jafvert CT. 1991. Sediment and saturated soil associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). 2. Partition of PAH compounds among phases. *Environ Sci Technol*, 25, 1039–1045.
22. Jafvert CT y Heath JK. 1991. Sediment and Saturated Soil Associated Reactions Involving an Anionic Surfactant (Dodecylsulfate). 1. Precipitation and Micelle Formation. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1031-1038.
23. Jiménez DJ, Medina SA, Gracida JN. 2010. Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 26 (1) 65-84.
24. Kang S-W, Kim Y-B, Shin J-D, Kim E-K. 2010. Enhanced Biodegradation of Hydrocarbons in Soil by Microbial Biosurfactant, Sophorolipid. *Appl Biochem Biotechnol.* 160, 780–790
25. Kile DE y Chiou CT. 1989. Water solubility enhancement of DDT and trichloro-benzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. *Environ Sci Technol*, 23, 832–838.
26. Kim HS, Jeon JW, Kim BH, Ahn CH, Oh CH, Yoon BD. 2006. Extracellular production of a glycolipid biosurfactant, mannos-ylerythritol lipid, by *Candida* sp. SY16 using fed-batch fermentation. *Appl. Microbiol. Biot.* 70, 391-396.
27. Knapp R, McInerney M, Nagle D, Folmsbee M, Maudgalya S. 2002. Development of a microbially enhanced oil recovery process for the Delaware Childers Field, Nowata County. *Okla Geol Surv Circ* 108, 193–200.
28. Krogh K, Halling-S. B, Mogensen B, Vejrup K. 2003. Environmental properties and effects of noionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. *Chemosphere*. 50, 871-901
29. Lee D-H, Cody RD, Hoyle BL. 2001. Comparison of six surfactants in removing toluene and trichlorobenzene from a sandy soil under laboratory conditions. *Can. Geotech. Journal*, 38, 1329–1334.
30. Lee D-H, Kim E-S, Chang H-W. 2005. Effect of Tween surfactant components for remediation of toluene-contaminated groundwater. *Geosciences Journal*, 9(3), 261 – 267.
31. Lee D-H, Na I-W, Hwang K-Y. 2002. Korea Society of Economic and Environmental Geology, 35, 369–372.
32. Li J-L y Chen B-H. 2009. Surfactant-mediated Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *ISSN 1996-1944. Materials.* 2, 76-94.
33. Lopez J, Iturbe R, Torres LG. 2004. Washing of soil contaminated with PAHs and heavy petroleum fractions using two nonionic and one ionic surfactant: Effect of salt addition: *Journal of Environmental Science and Health, Part A—Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering.* 39(9) 2293– 2306.
34. Makkar R y Rockne K. 2003. Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Toxicol Chem* 22(10), 2280–2292.
35. Mata-Sandoval JC, Karns J, Torrents A. 2000. The influence of surfactants and biosurfactants on the bioavailability of hydrophobic organic pollutants in subsurface environments. *Rev.Int. Contam. Ambient.* 16 (4) 193-203.
36. Mezzanotte V, Castiglioni F, Todeschini R, Ravan M. 2003. Study on anaerobic and aerobic degradation of different nonionic surfactants. *Bioresource Technology.* 87, 87–91.
37. Muherei MA y Junin R. 2007. Potential of surfactant washing to solve drilling waste environmental problems offshore. *Emirates Journal for Engineering Research*, 12(2), 1-10.
38. Muherei MA y Junin R. 2008. Mixing Effect of Anionic and Nonionic Surfactants on Micellization, Adsorption and Partitioning of Nonionic Surfactant. *Modern Applied Science*, 2(3), 3-12.
39. Muherei MA y Junin R. 2009. Investigation Synergism in critical micelle Concentration of anionic-noionic surfactant mixtures: Surface versus Interfacial tension techniques. *Asian J. Applied Sci.* 2 (2), 115-127.
40. Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. *Eng. Geology* 60, 371–380
41. Myers D. 1999. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. 2nd Edition. New York: Wiley-VCH, John Wiley and Sons.
42. Oh SG y Slattery JC. 1979. "Interfacial Tension Required for Significant Displacement of Residual Oil, Soc. Petrol Ena. J. of Am. Inst. Mech. Enars. 19(1), 83-90.
43. Okamoto N, Yoshimura T, Esumi K. 2004. Effect of pH on Adsorbilization of Single and Binary Organic Solutes into Cationic Hydrocarbon Surfactant Adsorbed Layer on Silica, *J. Colloid Interface Sci.* 275:612.

44. Paria S y Yuet PK. 2007. Adsorption of nonionic surfactants onto sand and its importance in naphthalene removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46,108-113.
45. Pinto L y Moore M. 2000. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils by surfactant and remediation of this effluent by *Penicillium* sp. *Environ Toxicol Chem* 19, 1741-1748.
46. Raiger-Iustman LJ y López NI. 2009. Los biosurfactantes y la industria petrolera. *Rev. Química-Viva* 3(8), 146-161.
47. Ramírez WF, Rondon IS, Eslava PR. 2005. Surfactantes asociados a herbicidas: efectos sobre organismos acuáticos. *Rev.Orinoquia*, 9(2), 45-59.
48. Rivas H y Gutiérrez X. 1999. Los surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. *Acta Científica Venezolana*. 50(1), 54-65.
49. Rodríguez MS, Sánchez MJ, Sánchez M. 2005. A Comparative Study of Adsorption of an Anionic and a Nonionic Surfactant by Soils Based on Physicochemical and Mineralogical Properties of Soils. *Chemosphere* 61, 56-64.
50. Rosen MJ. 1989. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd edn. John Wiley & Sons, New York. 125-431.
51. Sabatini DA, Childs J, Scamehorn J. 2001. Surfactant-Enhanced Treatment of Oil-Contaminated Soils and Oil-Based Drilling Cuttings – Annual Report. EPA Grant Number: R827015C009.
52. Sabatini DA, Knox RK, Harwell JH, Wu B. 2000. Integrated Design of Surfactant Enhanced DNAPL Remediation: Efficient Supersolubilization and Gradient Systems, *J. Contam. Hydrol.* 45:99.
53. Singh A, Van Hamme JD, Ward O. 2007. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects. *Biotechnol Adv* 25, 99 – 121.
54. Somasundaran P y Zhang L. 2006. Adsorption of Surfactants on Minerals for Wettability Control in Improved Oil Recovery Process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 52, 198-212.
55. Sun S, Inskeep WP, Boyd SA. 1995. Sorption of nonionic organic compounds in soil water systems containing a micelleforming surfactant. *Environmental Science and Technology*, 29, 903-913.
56. Tiehm A. 1994. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 258-263.
57. Torres LG, Rojas N, Iturbe R. 2004. Use of two-surfactants mixtures to attain specific HLB values for assisted TPH-diesel biodegradation: *Journal of Environmental Sciences (China)*. 16(6), 950-956.
58. Torres LG, Orantes JL, Iturbe R. 2003. Critical micellar concentrations for three surfactants and their diesel-removal efficiencies in petroleum contaminated soils. *Environmental Geosciences*. 10(1), 28-36.
59. Torres LG, Lemus X, Urquiza G, Verdejo A, Iturbe R. 2005. Surfactant enhanced washing of drilling fluids, a promising remediation technique. *Tenside Surfactant Detergents*. 42(6) 347-355.
60. Torres LG, Orantes JL, Iturbe R. 2006. Biodegradation of Two Nonionic Surfactants Used for In Situ Flushing of Oil-Contaminated Soils. *Tenside Surfactant Detergents*, 43(5), 251-255.
61. Torres LG y Zamora ER. 2002. Preparation and power consumption of surfactant fuel oil-water emulsions using axial, radial, and mixed flow impellers. *Fuel*. 81, 2289-2302.
62. Urum K, Pekdemir T, Copur M. 2004. Surfactant Treatment of Crude Oil Contaminated Soils. *Journal of Colloid and Interface Science*. 276, 456-464.
63. Verma S, Kumar VV. 1998. Relationship between Oil-Water Interfacial Tension and Oily Soil Removal in Mixed Surfactant Systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 207, 1-10.
64. Volkering F, Breure AM, Rulkens WH. 1998. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. *Biodegradation* 8, 401-417.
65. Vreysen S y Maes A. 2005. Remediation of a Diesel Contaminated, Sandy-Loam Soil Using Low Concentrated Surfactant Solutions. *JSS-J Soils & Sediments*. 5(4) 240-244.
66. Wang D. 2002. A study of identifying the emulsion type of surfactant: Volume balance value. *Journal of Colloid and Interface Science*. 247, 389-396.
67. Youssef NH, Nguyen T, Sabatini DA, McInerney MJ. 2007. Basis for formulating biosurfactant mixtures to achieve ultra low interfacial tension values against hydrocarbons. *J. Ind Microbiol Biotechnol*. 34, 497-507.
68. 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, 213-229.
69. Zhao B, Chen X, Zhu K, Zhu L. 2007. Micellar solubilization of TCE and PCE by mixed surfactant: effects of surfactant partitioning and DNAPL mixing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*. 296, 167-173.
70. Zheng ZM y Obbard JP. 2002. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soilyaqueous system. *Water Res.* 36, 2667 –2672.
71. Zhu K, Hart W, Yang J. 2005. Remediation of Petroleum-Contaminated Loess Soil by Surfactant-Enhanced Flushing Technique. *Journal of Environmental Science and Health*, 40, 1877-1893.
72. Zhu L, Yang K, Lou B, Yuan B. 2003. A Multi-Component Static Analysis for the Influence of Sediment/Soil Composition on the Sorption of a Nonionic Surfactant (Triton X-100) onto Natural Sediments/Soil. *Water Research*. 37, 80-4792.