

Influencia de las variables de formulación en el comportamiento de fase de ácidos carboxílicos grasos

Bélgica Bravo, Gerson Chávez, Nelson Márquez
Nacarid Delgado, Ana Cáceres, Fredy Ysambertt*

RESUMEN

Los ácidos carboxílicos grasos (ACG) son conocidos como sustancias anfífilas y se comportan de forma similar a un surfactante, por lo cual son empleados en diferentes campos a nivel doméstico e industrial. En este trabajo se evaluó el efecto de las variables de formulación (fase orgánica, salinidad, alcohol) en el comportamiento de fase en sistemas heptano/agua de ácidos carboxílicos grasos. Se obtuvieron sistemas trifásicos a diferentes concentraciones de anfifilo. Se encontró una relación lineal entre la concentración óptima del ácido graso en el sistema a formulación óptima y el número de átomos de carbono del hidrocarburo. Los resultados mostraron que la concentración del electrolito requerida para obtener los sistemas a formulación óptima varía inversamente proporcional con la longitud de la cadena del ácido. Este comportamiento está gobernado por fuerzas electrostáticas, produciendo una modificación de la doble capa eléctrica.

PALABRAS CLAVE: ácidos carboxílicos grasos (ACG), variables de formulación, efecto de hidrocarburos, efecto de sal, efecto de alcohol.

* Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela. belgicabravo@gmail.com

The Influence of Physicochemical Variables on the Phase Behaviour of Fatty Carboxylic Acids

ABSTRACT

Fatty acids (FA) are widely used in the petrochemical industry and they are common compounds found in foods and pharmaceutical products. In this work, the effect of formulation variables (organic phase, salinity, alcohol) on the phase behavior of FA heptane/water systems was evaluated. Three-phase systems for different surfactant concentrations were obtained. A linear relation between optimal FA concentrations in the optimal formulation system and the number of carbon atoms in the hydrocarbon was established. Results showed that the electrolyte concentration required to obtain the optimum formulation varies inversely in proportion with the acid chain length. This behavior is governed by electrostatic forces, producing a modification of the double electrical layer.

KEYWORDS: fatty acids (FAs), formulation variables, hydrocarbon effect, salt effect, alcohol effect.

Introducción

En la actualidad el empleo de sustancias anfífilas juega un papel fundamental en diversos procesos industriales, como por ejemplo en la recuperación del petróleo, en la formulación de espumas, en estudios de estabilidad de diferentes emulsiones y microemulsiones entre otros (Márquez *et al.*, 2009:79 y Filippo *et al.*, 2010); en este sentido los ácidos carboxílicos grasos naturales, así como los sintéticos, son una fuente importante de materias primas las cuales se comportan como surfactantes (Liu y Wu, 2010:101); estos son ácidos orgánicos débiles en cuyo equilibrio de disociación se obtienen dos especies, en donde el ácido no disociado se comporta como un surfactante no iónico, y el carboxilato como un surfactante aniónico. La capacidad de los ácidos carboxílicos grasos para actuar como surfactantes y estabilizar emulsiones depende de su capacidad para absorberse en las interfases, reducir en gran medida la tensión interfacial y formar una película cohesiva (Iglauer *et al.*, 2010:23).

La doble compatibilidad de estos compuestos les otorga ciertas propiedades muy interesantes y bastante útiles: en primer lugar, la ubicación preferencial en las superficies de los líquidos o en las interfases de compuestos no compatibles, por lo que sirven de puente entre ellas y facilitan su dispersión. En segundo lugar, la ubicación de las moléculas hace que disminuya la energía de superficie del sistema, modificando de esta forma la tensión superficial en sistemas conformados por líquidos inmiscibles. Varios trabajos han demostrado, que estas sustancias anfífilas exhiben propiedades diferentes cuando están en presencia de una fase orgánica y una fase acuosa demostrando que el reparto preferencial de estas sustancias en sistemas agua-hidrocarburo depende del pH (Bravo *et al.*, 2007:270 y Xu *et al.*, 2009:208); de igual forma existen otras variables que influyen bien sea directa e indirectamente sobre la actividad interfacial de estas especies, tales como el tipo de ácido, presencia de electrolitos, estructura y polaridad de la fase orgánica, y co-surfactante, entre otros (Li *et al.*, 2009:31; Xenakis *et al.*, 2010:55; Do *et al.*, 2008; Bravo *et al.*, 2008:13).

La conducta de fase de los sistemas surfactante/hidrocarburo/agua usualmente es explicada empleando el modelo hipotético cualitativo de Winsor (1968:1). Estos sistemas se pueden clasificar en cuatro tipos, conocidos como Winsor tipo I, tipo II, tipo III y las microemulsiones tipo IV. En los sistemas Winsor tipo I, ó hidrocarburo en agua, la microemulsión contiene un exceso de fase orgánica y micelas de surfactante en la fase microemulsión. En la fase microemulsión, la solubilidad del hidrocarburo está dada por la partición del surfactante en micelas dispersas en la fase continua acuosa. Para el sistema Winsor II o agua en la microemulsión orgánica, un exceso de la fase acuosa está en equilibrio con la fase microemulsión. En este caso, el agua está solubilizada en las micelas inversas, dispersas en la fase continua orgánica. Ajustando las variables de formulación (salinidad, temperatura, entre otras), se obtiene un sistema Winsor III o fase media. Este sistema contiene una nueva fase media, termodinámicamente estable que contiene todo el surfactante y una mezcla de agua e hidrocarburo; esta fase media coexiste con las fases en exceso de acuosa y orgánica. Finalmente, al adicionar una cantidad suficiente de surfactante, el sistema Winsor tipo III cambia a un sistema Winsor tipo IV, donde todo el surfactante, hidrocarburo y agua coexisten en una sola fase.

Por lo anteriormente expuesto, en este trabajo se discuten los aspectos fundamentales que rigen el efecto de variables de formulación en el comportamiento de fase de ácidos grasos en sistemas hidrocarburo-agua, con la finalidad de encontrar el sistema a formulación óptima.

1. Parte experimental

1.1. Equipos y materiales

Para la cuantificación del ácido carboxílico en cada fase se empleó un cromatógrafo líquido modular marca Waters, conformado por: un inyector universal U6K, bomba modelo 510, detector UV-VIS modelo 484 de longitud de onda variable, una interfase PE-NELSON modelo 900 series marca Perkin Elmer y un computador PC 5500 con software Turbochrome para el procesamiento de los datos. Se empleó una columna de fase reversa, con fase estacionaria de octadecilsilano (C18) marca Merck tamaño de partícula de 5m (250 mm de longitud \times 4,6 mm de diámetro interno). Los barridos se estabilizaron a 25 °C en un baño termostatado marca Polyscience modelo 9031.

1.2. Reactivos

Para este estudio se emplearon los siguientes ácidos grasos (Merck, 99% de pureza): como surfactantes ácido dodecanoico (C12), ácido tetradecanoico (C14), ácido hexadecanoico (C16). Como fase orgánica se evaluaron los siguientes solventes lineales: Pentano, Heptano, Hexano (grado HPLC, J.T. Beaker). Para el estudio del efecto de electrolitos se emplearon los siguientes: cloruro de sodio NaCl (Merck, 99,5%), nitrato de sodio NaNO₃ (Merck, 99,5%), sulfato de sodio Na₂SO₄ (Riedel de Haën, 99%), carbonato de sodio Na₂CO₃ (Riedel de Haën, 99%) y fosfato de sodio Na₃PO₄ (Riedel de Haën, 95%). Para la fase acuosa se empleo agua destilada y desionizada con hidróxido de sodio (99%, Merck) y como co-surfactantes los siguientes alcoholes: *n*-etanol, *n*-butanol, *n*-hexanol, *n*-octanol, *n*-decanol and *n*-dodecanol (99%, Merck).

1.3. Procedimiento experimental

1.3.1. Efecto de hidrocarburos lineales

Todos los sistemas estudiados se prepararon en tubos de ensayo graduados de 20 mL, mezclando la fase acuosa constituida por una solución de 1,2% m/v de hidróxido de sodio, y 2, 1 y 0% m/v de NaCl (para C12, C14 y C16, respectivamente) con la fase orgánica respectiva (hidrocarburos lineales) que contiene al ácido graso. Como fase externa se adicionó 4,9% m/v de *n*-butanol como co-surfactante. Para la determinación del efecto de hidrocarburos, se prepararon barridos de formulación, manteniendo una relación agua/hidrocarburo igual a 1 ($WOR = 1$), este procedimiento se realizó para cada uno de los ácidos grasos en estudio, en un intervalo de concentraciones de 0-2% m/v. Posteriormente, todos los sistemas se dejaron estabilizar por 24 h a 25 °C, registrándose los volúmenes y comportamiento de cada una de las fases: antes, durante y después de la formación del sistema de tres fases para calcular el parámetro de solubilidad y determinar el sistema óptimo. La determinación del tipo de transición o sistema Winsor se hizo a través de la difusión de un haz de luz de un láser de baja intensidad.

1.3.2. Efecto de sales

Para la determinación del efecto de aniones en sistemas ácido carboxílico/agua/heptano/*n*-butanol, se prepararon barridos de formulación en tubos de ensayo graduados de 20 mL, con un $WOR = 1$. La fase acuosa estuvo constituida por una solución de 2,4% m/v de hidróxido de sodio y la concentración de sal en estudio, la cual fue pesada antes de adicionar al sistema. El rango de concentración de sales estuvo determinado por la formación de sistemas trifásicos, ya que se evaluó el efecto antes, durante y después de la formación de estos sistemas. El ácido carboxílico se preparó en la fase orgánica a una concentración de 0,5% m/v, 1,0% m/v y 1,5% m/v. Además, se adicionó 3%v/v de *n*-butanol como co-surfactante. Cabe mencionar, que tanto la concentración de hidróxido de sodio como la de *n*-butanol fueron optimizadas previas al análisis. Los barridos se realizaron a temperatura ambiente (20 °C). Una vez preparados los tubos, estos se agitaron suavemente hasta observar una solución homogénea, y se dejaron en reposo a 25 °C por una semana para garantizar el alcance del equi-

librio en el sistema. La determinación del tipo de transición o sistema Winsor se hizo a través de la difusión de un haz de luz de un láser de baja intensidad. El coeficiente de reparto de los sistemas óptimos se determinó empleando un método cromatográfico ya reportado (Bravo *et al.*, 2008:13).

1.3.3. Efecto de alcoholes lineales

Una vez formulado el sistema ácido/agua/hidrocarburo, se adicionó alcohol como fase externa. Los barridos se realizaron cambiando la longitud de la cadena alquílica del alcohol. En principio se realiza un barrido de alcohol hasta obtener el sistema trifásico para cada ácido estudiado, determinándose la concentración de alcohol necesaria para alcanzar este punto. Por otro lado, una vez obtenido los sistemas trifásicos a formulación óptima, se evaluó el efecto de adición de los diferentes alcoholes en dichos sistemas.

2. Resultados y discusión

2.1. Efecto de hidrocarburos

En los sistemas con ácido dodecanoico al incorporar *n*-pentano (Figura 1A), se observa que la formación de sistemas trifásicos (WIII) ocurre a concentraciones de 1% m/m de ácido; en estos sistemas la fase media formada es totalmente transparente. La transición de fase tipo Winsor en este sistema fue II→III→I. En este sistema la fase media se observó desplazada hacia la fase acuosa, probablemente esto es debido a longitud de la cadena del aceite; además este sistema tiene la capacidad de incorporar grandes cantidades de ácido aceptando concentraciones hasta 2,2% m/m; también se observa que a medida que se incrementa la concentración de anfífilo en el sistema, aumenta la zona trifásica (WIII). Esto es atribuido a que al incorporar mayor cantidad de anfífilo en el sistema, hay mayor cantidad de micelas, las cuales aumentan la capacidad de solubilización de la fase media por las fases en exceso.

Los sistemas con *n*-hexano, mostraron un comportamiento diferente (figura 1B), un ligero aumento en la longitud de la cadena del aceite disminuye la cantidad de anfífilo requerida para formar un sistema WIII, esto

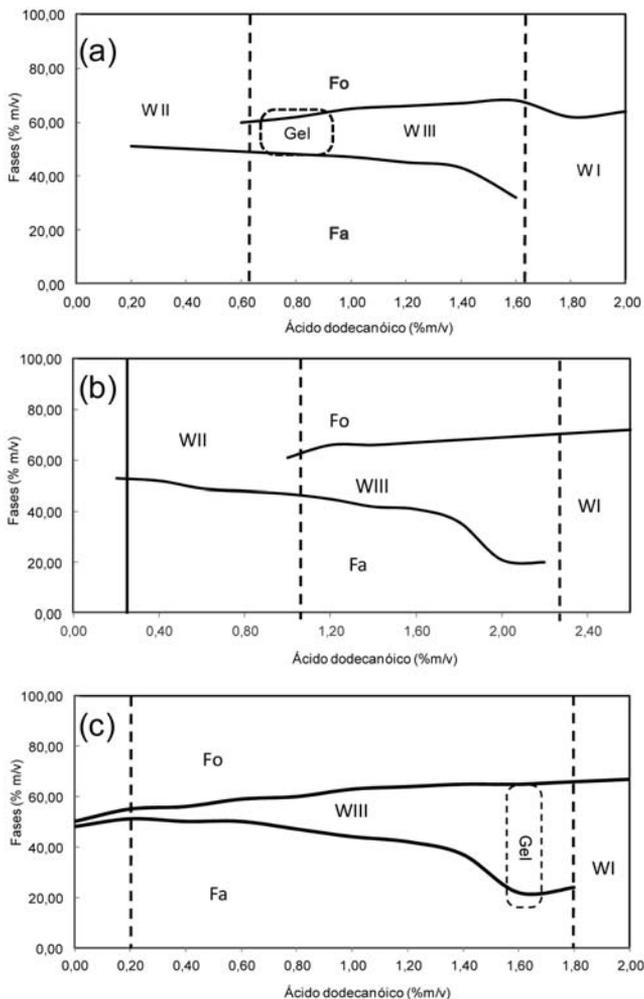


FIGURA 1. Diagrama de fase del sistema ácido dodecanoico con (a) *n*-pentano, (b) *n*-hexano y (c) *n*-heptano.

era de esperarse, puesto que se está incrementando la lipofilicidad del sistema, haciendo que el anfifilo se oriente más rápido hacia la formación de la fase media. En este sistema, a concentraciones entre 0,7-0,8% m/m de ácido, se observa macroscópicamente la formación de una fase turbia con aspecto de gel (cristal líquido) (Shrestha et al., 2007:262; Duerr-Auster et al., 2007:12827; Zhu et al., 2007:1016). Al incorporar *n*-heptano como fase orgánica (figura 1C) se observa, que al aumentar aún más la longitud

de la cadena de la fase orgánica el anfifilo tiende a formar más rápido la fase media, razón por la cual en el diagrama no se muestra la zona WII. Por otra parte, en este sistema a concentraciones de 1,6% m/m de ácido, aparece una fase gelificada que co-existe entre la fase media y la fase acuosa. Lo relevante de este comportamiento es que la formación de nuevas estructuras de fase o mesofases, pueden conferirle nuevas propiedades a estos sistemas las cuales pudiesen ser de gran utilidad en diferentes campos de investigación (Tizvar et al., 2008:443; Hanczyc et al., 2007:9386; Novales et al., 2008:62; Gaillard et al., 2008:1206).

El sistema con *iso*-octano (figura 2A) no mostró el comportamiento WII. Al observar la zona WIII se aprecia que esta región es estrecha a bajas concentraciones de anfifilo, entre 0,2-0,8% m/m, sin embargo a medida que aumenta la cantidad de anfifilo, 0,8-1,4% m/m en el sistema, esta zona aumenta; además se aprecia que a concentraciones de ácido por en-

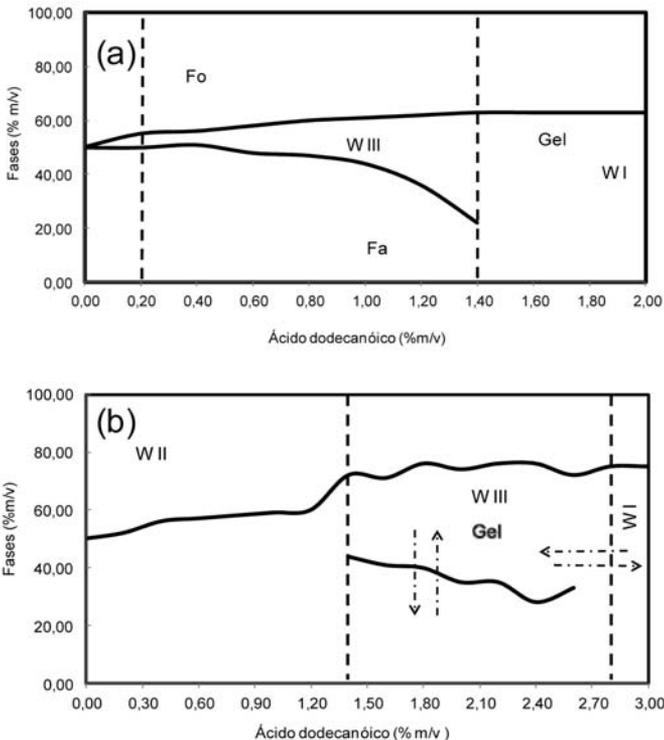


FIGURA 2. Diagrama de fase del sistema ácido dodecanoico con (a) *iso*-octano y (b) ciclohexano.

cima de 1,4% m/m se gelifica la fase acuosa. El comportamiento de fase con ciclohexano mostrado en la figura 2B es diferente, de acuerdo al diagrama solo es posible obtener sistemas WIII a concentraciones de ácido mayor o igual de 1,4% m/m, presumiblemente en este sistema esté ocurriendo una segregación estérica, es decir, hay una competencia entre las moléculas del aceite y del anfifilo, este efecto puede ser atribuido a que el anfifilo compite por los sitios activos en la interfase desplazando las moléculas de aceite, las cuales pudiesen estar originando un efecto estérico haciendo que se requiera mayor concentración de ácido para saturar la interfase y posteriormente formar sistemas de tres fases. En este sistema a lo largo de la zona WIII a 1,8% m/m de anfifilo, se observa la formación de una fase con aspecto de gel que coexiste con la fase acuosa y la fase media, este comportamiento se extiende hasta 2,8% m/m. A concentraciones por encima de 2,8% m/m de anfifilo, el sistema trifásico pasa a un sistema de dos fases, en este caso la fase acuosa se gelifica por completo. La forma como se organizan las moléculas de anfifilo en este sistema permite incorporar grandes cantidades de agua y aceite, con volúmenes de fase media de más de la mitad del volumen total del sistema.

En el caso de los sistemas con ácido tetradecanoico y *n*-pentano, no se observó la aparición de un sistema WIII en todo el rango de concentraciones evaluadas. Presumiblemente este comportamiento puede ser atribuido a una falta de compensación entre las variables del sistema (Winsor, 1968:1). La situación es diferente al cambiar de aceite, tanto con *n*-hexano como con *n*-heptano, se observó la aparición de sistemas WIII; salvo que los sistemas con *n*-heptano lo hacen a concentraciones mucho más bajas, y los volúmenes de fase media obtenidos son mayores. En ambos casos las transiciones de fase fueron Winsor tipo II→III→I. Para el caso del ácido hexadecanoico y los aceites *n*-pentano, *n*-hexano y ciclohexano no se observó comportamiento trifásico, presumiblemente las variables fisicoquímicas del sistema no brindan el balance de afinidad adecuado para la formación de sistemas de tres fases. Por otro lado, los sistemas evaluados con *n*-heptano e *iso*-octano presentaron fases de aspecto gelatinoso. Los sistemas mostraron transiciones II→III→I. Se presume que este comportamiento está asociado al tipo y concentración del anfifilo, la cual promueve las transiciones de fase, y sus diferentes disposiciones en el sistema. Es evidente que no solo la concentración y el tipo de aceite influyen, sino tam-

bién la longitud de la cadena del anfifilo, la cual parece estar influyendo en la formación de fases con aspecto gelatinoso.

Para el caso del ciclohexano, se requiere mayor concentración de ácido para llegar a un sistema a formulación óptima. Este comportamiento puede ser atribuido a la segregación estérica del mismo en la interfase, como este aceite desplaza en cierto grado a las moléculas de anfifilo de la interfase, se requiere mayor concentración de este para alcanzar un sistema a formulación óptima. Con respecto a los aceites no lineales, es importante señalar que los sistemas a formulación óptima se obtuvieron con los tres anfifilos empleando *iso*-octano como fase oleica, con ciclohexano solo se obtuvieron sistemas a formulación óptima con ácido dodecanoico. La figura 3 representa los resultados obtenidos con ácido dodecanoico y los aceites estudiados, donde puede apreciarse que al incrementar la longitud de la cadena del aceite (NACA), se requiere un menor porcentaje de ácido para alcanzar los sistemas a formulación óptima, este efecto se debe a que a medida que aumenta el NACA las interacciones lipofílicas son mayores, como consecuencia de esto el anfifilo va perdiendo afinidad por las fases en exceso, obligándolo a incorporarse más rápidamente en la fase media.

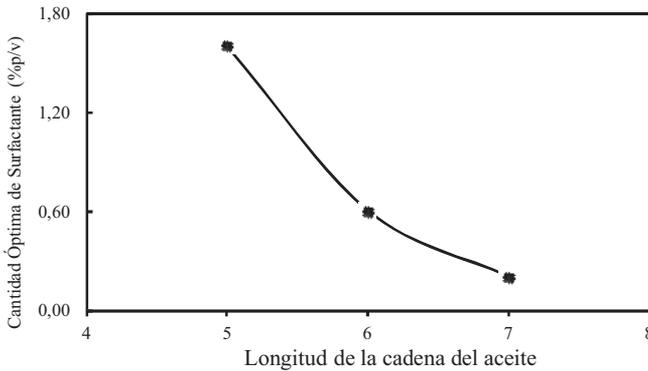


FIGURA 3. Relación entre la concentración óptima del ácido dodecanoico y el NACA.

2.2. Efecto de electrolitos

La determinación de los sistemas a formulación óptima se realizó a través de las curvas del parámetro de solubilidad (PS) (figura 4), las curvas experimentales obtenidas en las gráficas de los parámetros de solubilidad

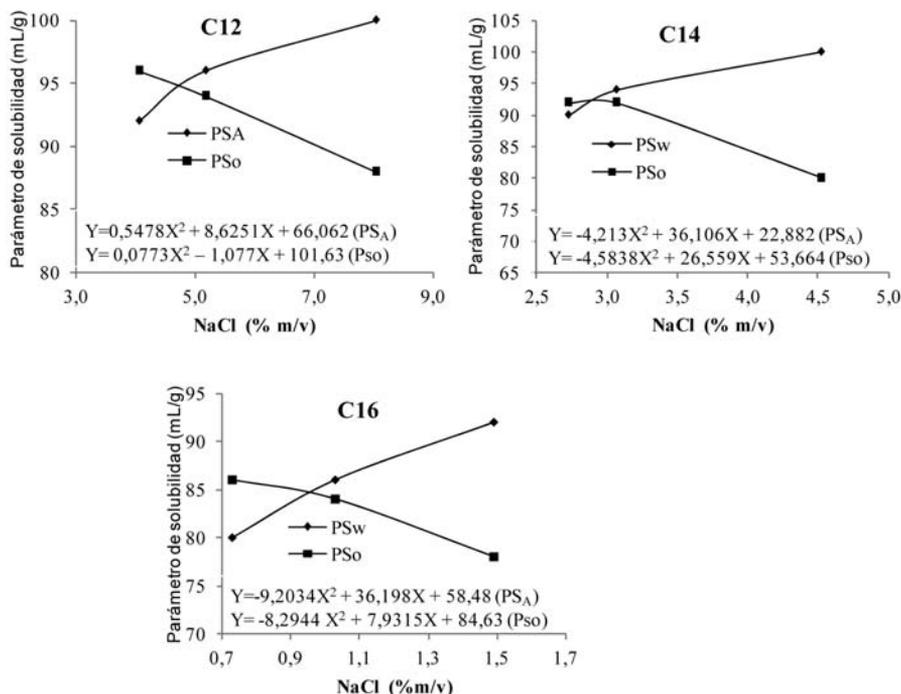


FIGURA 4. Parámetro de solubilización de los sistemas de ácido carboxílico a 0,5% m/v en función de la concentración de NaCl.

siguen un comportamiento polinómico; por lo que pueden ser descritas mediante una ecuación del tipo $Y = ax^2 \pm bx \pm c$; por lo que igualando la ecuación correspondiente al parámetro de solubilidad en el hidrocarburo con la ecuación correspondiente al parámetro de solubilidad en el agua se obtiene el valor de concentración óptima de electrolito.

Todas las variables de formulación son susceptibles de incrementar o disminuir la afinidad del surfactante tanto por la fase orgánica como por la fase acuosa, alterando de esta forma el valor de la relación $[FAs]_O/[FAs]_A$ y por lo tanto del coeficiente de reparto (Salabat y Alinoori, 2008:611; Misra *et al.*, 2009:590). Los resultados obtenidos mostraron que al incrementar la cadena hidrocarbonada del anfifilo aumenta el coeficiente de reparto de éste; puesto que en la fase orgánica en exceso se distribuyó una mayor concentración de ácido con respecto a la distribuida en la fase acuosa como se observa en la figura 5. Efectivamente, la concentración del ácido en la fase acuosa estuvo limitada a su solubilidad en agua o la CMC. El coe-

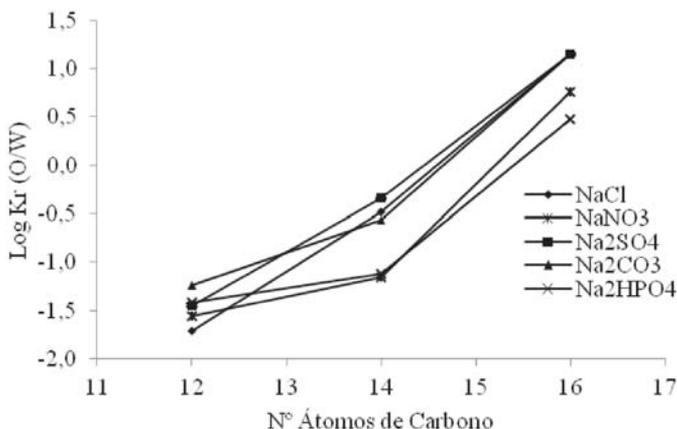


FIGURA 5. Coeficiente de reparto de los diferentes ácidos carboxílicos a una concentración de 0,5% m/v y los diferentes electrolitos estudiados.

ficiente de reparto obtenido para los ácidos C12 y C14 indica que estos se distribuyen mayoritariamente en la fase acuosa. Este comportamiento se debe a que estos ácidos, por poseer un menor número de átomos de carbono, tienden a ser más hidrofílicos ofreciendo por lo tanto, mayor afinidad hacia la fase acuosa; de hecho los sistemas formulados con estos ácidos requieren una mayor concentración de electrolitos para obtener la transición de fase WI→WIII→WII.

Para el caso del ácido C16 se observa que este, por poseer un mayor número de átomos de carbono, tiende a ser más lipofílico aumentando así su afinidad por la fase orgánica; este comportamiento se observó para todos los electrolitos estudiados. Sin embargo, para el caso del NaNO_3 y del Na_2HPO_4 se evidencia que el reparto es inferior con respecto al resto de los electrolitos, esto puede ser debido a que el anión NO_3^- es considerado como un anión caotrópico (Pegram y Record, 2009:1), por lo tanto posee un efecto estabilizante o efecto "salting in". No obstante, el anión $\text{HPO}_4^{=}$ por poseer el radio iónico más grande (5,24 Å), consecuentemente posee el radio de hidratación más pequeño (0,0364Å); por lo tanto, este producirá un menor efecto de desolvatación de la parte polar del anfifilo (RCOO^-), permitiendo que los iones carboxilato permanezcan en solución acuosa, estabilizados por los puentes de hidrógeno con las moléculas de agua o por la formación de dímeros entre moléculas de carboxilato/ácido caboxílico (Long *et al.*, 2008:1565; Santos *et al.*, 2009:156).

2.3. Efecto de alcoholes lineales

Por razones prácticas, los surfactantes se usan a menudo junto con un alcohol, sea por el papel físico de éste o bien por su influencia físico-química. Por ejemplo, los alcoholes tienden a reducir la CMC de un surfactante, es decir que favorece la formación de micelas. Sin embargo, esto depende del tipo (peso molecular y ramificación) y concentración del alcohol en el sistema debido a que cuanto más lipofílico es el alcohol, más importante es el descenso de la misma (Shinoda *et al.*, 1985).

Este fenómeno se explica por la formación de micelas mixtas surfactante-alcohol, en las cuales la inserción de las moléculas de alcohol permite reducir las fuerzas repulsivas entre los grupos hidrofílicos de las moléculas vecinas de surfactante, lo que resulta en un descenso de la energía de formación de las micelas, y por lo tanto una reducción de la CMC. Se evaluó el efecto de los alcoholes lineales en los sistemas a formulación óptima. En forma general, se observó que el volumen de fase media disminuye con la concentración de alcohol en el sistema y a expensas del volumen de la fase orgánica. En la figura 6 se muestra el caso del *n*-butanol para los áci-

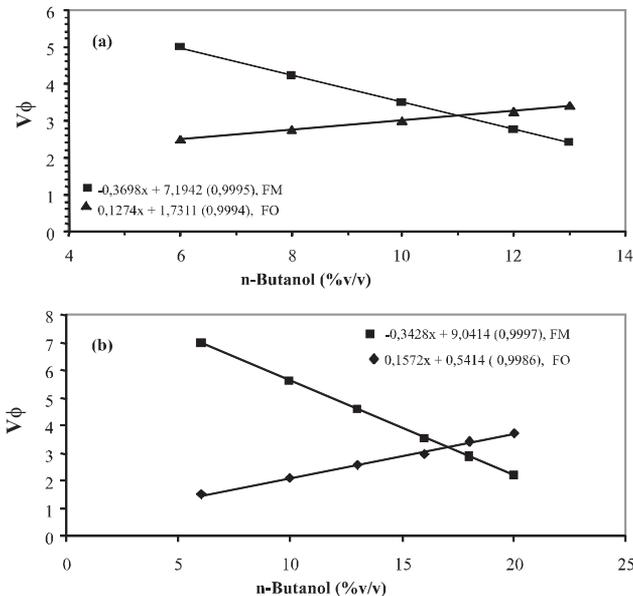


FIGURA 6. Efecto del *n*-butanol en la formulación del sistema con (a) ácido tetradecanoico y (b) ácido hexadecanoico.

dos tetradecanoico y hexadecanoico. Se observa que la concentración de alcohol necesaria para obtener sistemas trifásicos aumenta con la longitud de la cadena del ácido graso. Además, cuando se obtiene el sistema Winsor III y se adiciona más alcohol al sistema trifásico, el volumen de fase media disminuye. Este mismo efecto fue observado para todos los alcoholes estudiados.

La figura 7 muestra la comparación de la variación del coeficiente de reparto con el tipo de ácido graso para los diferentes alcoholes lineales estudiados ((●) etanol, (◆) *n*-butanol, (■) *n*-hexanol, (○) *n*-octanol, (□) *n*-decanol y (◇) *n*-dodecanol). Se puede observar que el coeficiente de reparto varía de forma lineal con la longitud de la cadena del ácido con una pendiente de aproximadamente de 0.22 para todos los casos. Además, el coeficiente de reparto para todos los ácidos estudiados disminuye con el incremento de la longitud de la cadena del alcohol. Esto corrobora el he-

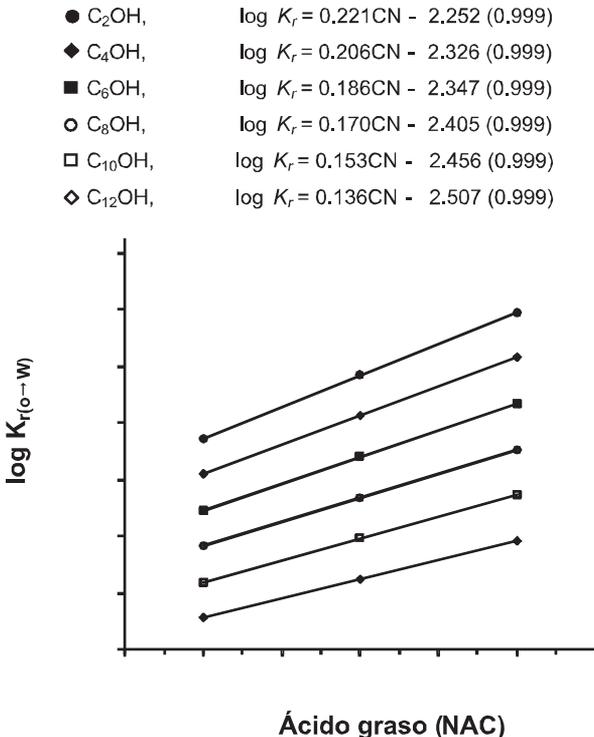


FIGURA 7. Coeficiente de reparto de los diferentes ácidos carboxílicos a una concentración de 0,5% m/v y los diferentes alcoholes lineales estudiados

cho de que la lipofilicidad aparente del ácido en la interfase se ve incrementada por un alcohol lipofílico (Rajib y Bidyut, 2005:550; Penfold *et al.*, 2002:404). Estos datos son un aporte al formulador para la preparación del sistema deseado con el ácido de interés. Los alcoholes produjeron un efecto similar al de la sal, es decir la presencia del alcohol en el sistema desplazó el ácido de la fase orgánica obligándolo a distribuirse entre la fase media y la fase acuosa. Además, el ácido hexadecanoico resultó ser un buen anfifilo en la obtención de sistemas emulsionados, ya que casi la totalidad de este se ubica en la interfase fase media/orgánica y fase media/acuosa.

La presencia del alcohol lipofílico absorbido en la interfase incrementa así mismo la hidrofobicidad de la mezcla de anfifilo, de tal forma que se requiere menor concentración de la especie ácida para alcanzar la formulación óptima. En consecuencia, el ácido tiende a comportarse más como hidrofílico, como se demuestra por la disminución en el coeficiente de reparto. Por otro lado, es bien conocido que la adición de muchos alcoholes de cadena corta al medio, referidos como co-surfactantes, incrementa la solubilidad en la fase acuosa de surfactantes iónicos. Este efecto trabaja a favor de la formación de microemulsiones como se dijo anteriormente, especialmente desde el punto de vista de las propiedades de la solución de surfactante. Además, el alcohol es menos polar que el agua y se distribuye entre el seno de la solución y las micelas. Mientras mayor preferencia tenga con las micelas, más estables son. Una cadena alquílica larga, produce una localización menos favorable en el agua y más favorable en las micelas. Contrariamente, cuando se adiciona más alcohol al sistema trifásico, el volumen de fase media se reduce ligeramente, debido a que el alcohol se reparte más en las fases en exceso.

Este estudio mostró que la concentración para alcanzar la formulación óptima disminuye con el incremento de la longitud de la cadena del ácido, debido al carácter lipofílico de estos anfifilos. Esto es un argumento adicional para considerar el coeficiente de reparto como una medida de referencia dada en el concepto de formulación fisicoquímica. Además, los ácidos grasos de mayor cadena son más apropiados en la recuperación de crudos pesados debido a su carácter lipofílico y a la capacidad de formar emulsiones hidrocarburo/agua. Consecuentemente, el uso de un alcohol lipofílico favorece la formación de la microemulsión.

Conclusión

El efecto de diferentes hidrocarburos, sales inorgánicas y alcoholes lineales, sobre los sistemas ácidos carboxílicos grasos evaluados pueden ser empleados para fines de formulación de sistemas Winsor III en el campo de fenómenos interfaciales. Así mismo, de acuerdo con los resultados obtenidos es posible establecer una relación entre el número de átomos de carbono equivalente del aceite (NACE), con el objeto de orientar al formulador sobre la ubicación o preferente solubilización de una fase, de incorporación de anfifilo, estabilidad del sistema, entre otros aspectos de carácter fisicoquímico que pudiesen ser de gran utilidad en la formulación de emulsiones. Finalmente, debido al carácter lipofílico de estos surfactantes, cuando se encuentran en contacto en un sistema agua/hidrocarburo, se produce un aumento del coeficiente de reparto que varía linealmente con la cadena alquílica y la concentración del ácido en el sistema. Este efecto se produce en presencia de sal y alcohol.

Referencias

- Bravo, B.; Sanchez, J.; Chavez, G.; Cáceres, A.; Ysambertt, F.; Márquez, N. (2007). "Phase behavior of fatty carboxylic acid in n-heptane/water systems", *Revista Ciencia*, 15, 270-277.
- Bravo, B.; Sánchez, J.; Cáceres, A.; Chávez, G.; Ysambertt, F.; Márquez, N.; Jaimes, M.; Briceño, M.; Salager, J.L. (2008). "Partitioning of fatty acids in oil water systems analyzed by HPLC", *J. Surfact. Deterg.*, 11, 13-19.
- Do, L.D.; Withayyapayanon, A.; Harwell, J.H.; Sabatini, D.A. (2008). "Environmentally friendly vegetable oil microemulsions using extended surfactants and linkers", *J. Surfact. Deterg.*, DOI 10.1007/s11743-008-1096-0.
- Duerr-Auster, N.; Kohlbrecher, J.; Zuercher, T.; Gunde, R.; Fischer, P.; Windhab, F. (2007). "Microstructure and stability of a lamellar liquid crystalline and gel phase formed by a polyglycerol ester. Mixture in dilute aqueous solution". *Langmuir*. 23, 12827-12834.
- Zhu, S.; Pudney, M.; Heppenstall-Butler, M.; Butler, D.; Kirkland, F. 2007. "Interaction of the acid soap of triethanolamine stearate and stearic acid with water". *J. Phys. Chem. B*. 111, 1016-1024.
- Filippo, C.; Pasquale, S.; Pier, L. (2010). "Reactivity and fusion between cationic vesicles and fatty acid anionic vesicles", *J. Colloid Interface Sci.*, doi:10.1016/j.jcis.2010.01.059.

- Gaillard, C.; Novales, B.; Jérôme, F.; Douliez, J. (2008). "Broad polymorphism of fatty acids with amino organosilane counterions, towards novel templates". *Chem. Mater.* 20, 1206-1208.
- Hanczyc, M., Toyota, T., Ikegami, T. (2007). "Fatty Acid Chemistry at the Oil-Water Interface: Self-Propelled Oil Droplets". *J. Am. Chem. Soc.* 129, 9386-9391.
- Iglauer, S.; Wu, Y.; Shuler, P.; Tang, Y.; Goddard, W. (2010). "New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential", *J. of Petrol. Science and Engineering*, 71, 23-29.
- Li, Y.; Ye, R.; Mu, R. (2009). "Influence of sodium ions on micelles of surfactin-C16 in solution", *J. Surfact. Deterg.*, 12, 31-36.
- Liu, F.; Wu Wang, Z. (2010). "Formulation of a-linolenic acid microemulsion free of co-surfactant", *Chin. Chem. Letters.*, 21, 101-105.
- Long, B.; Wang, Y.; Yang, Z. (2008). "Partition behavior of benzoic acids in (water + n-dodecane) solution at T= (293.15 and 298.15)K", *J. Chem. Thermodynamics.*, 40, 1565-1568.
- Márquez, G.; Martín, J.J.; Alejandre, F.J.; Fortes, J.C.; Prat, F.; Dávila, J.M. (2009). "Effect of synthetic surfactants, salinity and alkalinity on the properties of asphalt emulsions", *Mater. Construcc.*, 59, 295, 79-89.
- Misra, P.K.; Mishra, H.P.; Dash, U.; Mandal, A.B. (2009). "Organization of amphiphiles. Part X: Studies on the interaction between polyoxyethylated (30) octylphenol and cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solution", *J. Coll. Interf. Sci.*, 333, 590-598.
- Novales, B.; Navailles, L.; Axelos, M.; Nallet, F.; Douliez, J. (2008). "Self-assembly of fatty acids and hydroxyl derivative salts". *Langmuir.* 24, 62-68.
- Pegram, L.M.; Record, M.T. (2009). "Quantifying accumulation or exclusion of H⁺, OH⁻, and Hofmeister salt ions near interfaces", *Chem. Phys. Letters.*, 467, 1-8.
- Penfold, J.; Staples, E.; Tucker, I.; Thompson, L.; Thomas, R.K. (2002). "Adsorption of nonionic mixtures at the air-water interface: Effects of temperature and electrolyte" *J. Coll. Interf. Sci.* 247, 404-411.
- Rajib, K.M.; Bidyut, K.P. (2005). "Effect of temperature and salt on the phase behaviour of nonionic and mixed nonionic-ionic microemulsions with fish-tail diagrams". *J. Coll. Interf. Sci.* 291, 550-559.
- Salabat, A.; Alinoori, M. (2008). "Salt effect on aqueous two-phase system composed of nonylphenyl ethoxylate non-ionic surfactant", *J. Calphad.*, 32, 611-614.

- Santos, F.; Barros, E.; Moura, M.; Castro, T.; Dantas, A. (2009). "Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 333, 156-16.
- Shinoda, K.; Kunieda, H. in: Becher, P. (ed.). (1985). "Encyclopedia of Emulsions Technology". Marcel Dekker, Inc., New Cork., Vol. 1.
- Shrestha, L.; Rekha, E.; Shrestha, G.; Yoshihiko, H.; Aramaki, K. (2007). "Foam stabilized by dispersed surfactant solid and lamellar liquid crystal in aqueous systems of diglycerol fatty acid esters". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 293, 262-271.
- Tizvar, R.; McLean, D.; Morris, K.; Dube´, M. (2008). "Liquid-Liquid Equilibria of the methyl oleate-glycerol-hexane-methanol system". *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 443-450.
- Winsor, P. A. (1968). "Binary multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions. *Chemical Reviews*, 68, 1, 1-40.
- Xenakis, A.; Papadimitriou, V.; Sotiroudis, T.G. (2010). "Colloidal structures in natural oils", *Current Opinion in Colloid & Interface Science.*, 15, 55-60.
- Xu. Q.; Nakajima. M.; Ichikawa. S.; Nakamura. N.; Roy. P.; Okadome. H.; Shiina. T. (2009). "Effects of surfactant and electrolyte concentrations on bubble formation and Stabilization" *J. Coll. Interf. Sci.*; 332; 208-214.
- Zhu, S.; Pudney, M.; Heppenstall-Butler, M.; Butler, D.; Kirkland, F. (2007). "Interaction of the acid soap of triethanolamine stearate and stearic acid with water". *J. Phys. Chem. B.* 111, 1016-1024.