

Efecto de la fase oleica en el comportamiento de ácidos carboxílicos grasos en sistemas aceite/agua

*Bélgica Bravo**, *Lurayni Díaz*, *Gerson Chávez*, *Fredy Ysambertt* y *Nelson Márquez*
Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela.

Recibido: 21-09-09 Aceptado: 15-03-11

Resumen

Los ácidos carboxílicos grasos (ACG), son sustancias anfífilas empleadas en diversas formulaciones aceite/agua industriales. En este trabajo se evaluó el efecto de diferentes hidrocarburos lineales en el comportamiento de fase de ACG. 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. Se obtuvieron amplios intervalos de sistemas trifásicos a diferentes concentraciones de ACG. Se observaron transiciones de Winsor tipo II→III→I. En los sistemas con los hidrocarburos: *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano, se requiere una menor concentración de ácido dodecanoico para obtener un sistema Winsor III a formulación óptima.

Palabras clave: Ácidos grasos, transiciones de Winsor, efecto de hidrocarburos.

Oil phase effect in the behavior of fatty carboxylic acids in oil/water systems

Abstract

The fatty carboxylic acids (FAs) are amphiphile chemical compound used in diverse oil/water industrial formulations. In this work, the effect of different saturated lineal hydrocarbons was evaluated in the phase behavior of FAs. A linear relation between the optimal FAs concentration in the optimum system and the alkane carbon number of hydrocarbons was established. Wide ranges of three-phase systems to different FAs concentrations were obtained. The transitions of phases in this systems of Winsor type II→III→I, was observed. With the hydrocarbons: *n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane, the dodecanoic acid concentration required to obtain a Winsor III system diminishes.

Key words: Fatty carboxylic acids, Winsor transitions, nature of oleic phase.

1. Introducción

Los ácidos grasos (ACG) se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y debido a la elevada actividad interfacial que estos presentan son ampliamente utilizados en diferentes campos, a nivel doméstico e in-

dustrial (1-2). Estas sustancias anfífilas exhiben propiedades diferentes cuando están en presencia de una fase hidrocarburo y una fase acuosa cuyo reparto preferencial depende del pH, el tipo de ácido, presencia de electrolitos, estructura y polaridad de la fase orgánica, co-surfactante, entre otros (3-8).

* Autor para la correspondencia: belgicabravo@gmail.com

La conducta de fase de los sistemas surfactante/aceite/agua usualmente es explicada empleando el modelo hipotético cualitativo de Winsor (9-10). 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, o aceite 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 aceite 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 y aceite; 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, aceite y agua coexisten en una sola fase.

En este trabajo se estudia el comportamiento de fase de ACG en sistemas inmiscibles, modificando la lipofilidad del hidrocarburo (longitud de la cadena del hidrocarburo); evaluando estos sistemas a través de las transiciones de fase tipo Winsor, y del parámetro de solubilidad, con el objeto de poder aportar datos al formulador sobre la aplicación de dichos sistemas.

2. Materiales y métodos

Para la preparación de los barridos de formulación se emplearon como fase orgánica hidrocarburos lineales saturados con 5, 6 y 7 (grupo A) y con 10, 12, 14, y 16 (grupo B)

átomos de carbono, todos grado analítico (Merck). Como anfifilo se emplearon los ácidos dodecanoico, tetradecanoico y hexadecanoico (Merck) (C12, C14 y C16, respectivamente). Se empleó *n*-butanol como co-surfactante (5) (Burdick & Jackson, 99,9%). La fase acuosa estuvo constituida por: agua destilada, hidróxido de sodio (Merck, 98,9%) y cloruro de sodio (Merck, 98,9%). Se emplearon tubos de ensayo graduados y material de vidrio en general.

2.1. Procedimiento

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) (11-15) 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 (5-6, 11-12). Para la determinación del efecto de hidrocarburos del grupo A, se prepararon barridos de formulación, modificando la fracción volumétrica del hidrocarburo de 10 a 90% (0,1- 0,9) con intervalos de 0,1 para un volumen de fase total de 10 mL, este procedimiento se realizó para cada uno de los ácidos grasos en estudio, en un intervalo de concentraciones de 0-2% m/v.

Para los hidrocarburos del grupo B, se prepararon barridos de formulación, bajo las condiciones anteriormente descritas, pero manteniendo una relación agua/hidrocarburo igual a 1. 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. 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.

Para la determinación de la concentración óptima de ácido graso en los sistemas trifásicos (WIII) se calculó el parámetro de

solubilidad (16), para lo cual se registraron los volúmenes en exceso de cada fase (acuosa y orgánica) divididos entre la masa de ácido que posee cada barrido (ec. 1 y 2), a medida que se incrementó la concentración de los anfífilos estudiados.

$$SP_o = V_o/V_s \quad [1]$$

$$SP_w = V_w/V_s \quad [2]$$

Donde V_o y V_w son los volúmenes de hidrocarburo y agua solubilizados, y V_s es el volumen o masa de surfactante en la fase micelar. La formulación óptima (SP^*) corresponde esencialmente al punto donde las dos curvas que indican la variación de los parámetros de solubilidad en función de la variable en estudio se interceptan (ecuación 3), esto es:

$$PS_w = PS_o = PS^* \quad [3]$$

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto de hidrocarburos de cadena corta (Grupo A)

3.1.1. Ácido dodecanoico (C12)

En el sistema C12/*n*-pentano/agua (figura 1), se observa que la formación de sistemas trifásicos (WIII) ocurre a concentraciones de 1% m/v de ácido, la fase media formada es totalmente transparente. Las transiciones de fase en este sistema son de tipo WII→WIII→WI. En este sistema la fase media se observó desplazada hacia la fase

acuosa, probablemente esto es debido a longitud de la cadena del hidrocarburo; además este sistema tiene la capacidad de incorporar grandes cantidades de ácido aceptando concentraciones hasta 2,2% m/v; también se observa que a medida que se incrementa la concentración de anfífilo en el sistema, aumenta la zona trifásica (WIII), debido al aumento de la capacidad de solubilización de la fase media por las fases en exceso.

Al modificar la concentración de *n*-pentano en el sistema (figura 2A) se observa que la mayor concentración de ácido incorporado es a $F_o=0,5$, es decir igual volumen de agua e hidrocarburo, al disminuir la fracción volumétrica de aceite en el sistema $F_o=0,1-0,2$, se observa que la zona WIII se desplaza a concentraciones de ácido entre 2,2 y 0,6% m/v, comportamiento que puede ser atribuido al balance de afinidad del anfífilo entre el agua y el hidrocarburo, debido a que al incrementar la cantidad de hidrocarburo a $F_o=0,6$ el ácido tiende a migrar hacia la fase media, formando sistemas WIII a solo 0,2% m/v de ácido a $F_o=0,7$, incorporando cantidades relativamente altas de anfífilo en un intervalo comprendido entre 0,2 y 1,6% m/v.

Con *n*-hexano a fracción volumétrica $F_o=0,5$ (figura 2B), se requiere menor cantidad de anfífilo para formar un sistema WIII, favoreciendo la formación de la fase media. En este sistema, a concentraciones entre 0,7-0,8% m/v de ácido C12, se observa la formación de una fase turbia (17-21). La

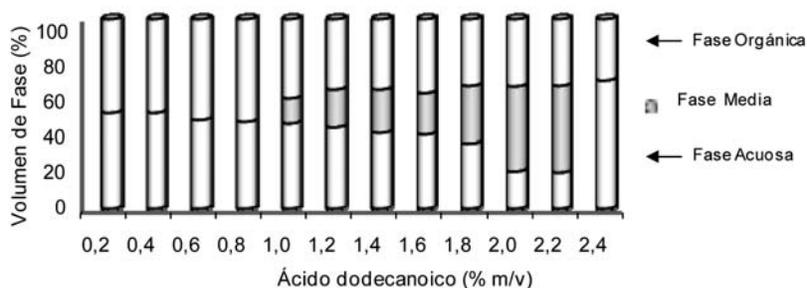


Figura 1. Diagrama de fase del sistema ácido C12/ *n*-pentano/agua, $F_o=0,5$.

zona con mayor intervalo de fase media es localizada a $F_o=0,7$, que incorpora hasta 2% m/v de ácido C12. Al incrementar la cantidad de hidrocarburo en el sistema las interacciones lipofílicas de tipo (cadena lipofílica del anfífilo-hidrocarburo) se incrementan con una consecuente disminución de la concentración de ácido requerida para formar sistemas de tres fases (WIII).

Al incorporar *n*-heptano como fase orgánica a $F_o=0,5$ (figura 2C), se observó que a concentraciones de 1,6% m/v de ácido, aparece una fase turbia (22-23). Por otro lado, se observó la aparición de un sistema emulsionado E^* (donde todos los componentes coexisten en una sola fase) a $F_o=0,1$ y $2,0 - 2,4\%$ m/v de ácido, lo que sugiere que este hidrocarburo bajo las condiciones fisicoquímicas aquí descritas ofrece buena capacidad de solubilización para este anfífilo, haciendo a su vez que este último se comporte como un buen emulsionante (22), además de ofrecer una amplia zona WIII. Es importante señalar que a medida que aumenta el

volumen de hidrocarburo, la zona WIII se extiende en un amplio intervalo de concentración de ácido, es decir, se requiere menor concentración de anfífilo para alcanzar un sistema WIII.

3.1.2. Ácido tetradecanoico (C14)

En este caso, empleando *n*-pentano no se observó la aparición de un sistema WIII. Presumiblemente este comportamiento puede ser atribuido a una falta de compensación entre las variables del sistema (10). La situación es diferente al cambiar de hidrocarburo, tanto con *n*-hexano, como con *n*-heptano (figura 3A y 3B), se observa la aparición de sistemas WIII; salvo que los sistemas con *n*-heptano lo hacen a concentraciones de ácido mucho más bajas, y los volúmenes de fase media obtenidos son mayores. En ambos casos las transiciones de fase fueron de tipo $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$.

Al modificar la concentración de *n*-hexano (figura 3A) se observa que la zona WIII es muy estrecha a lo largo del barrido de

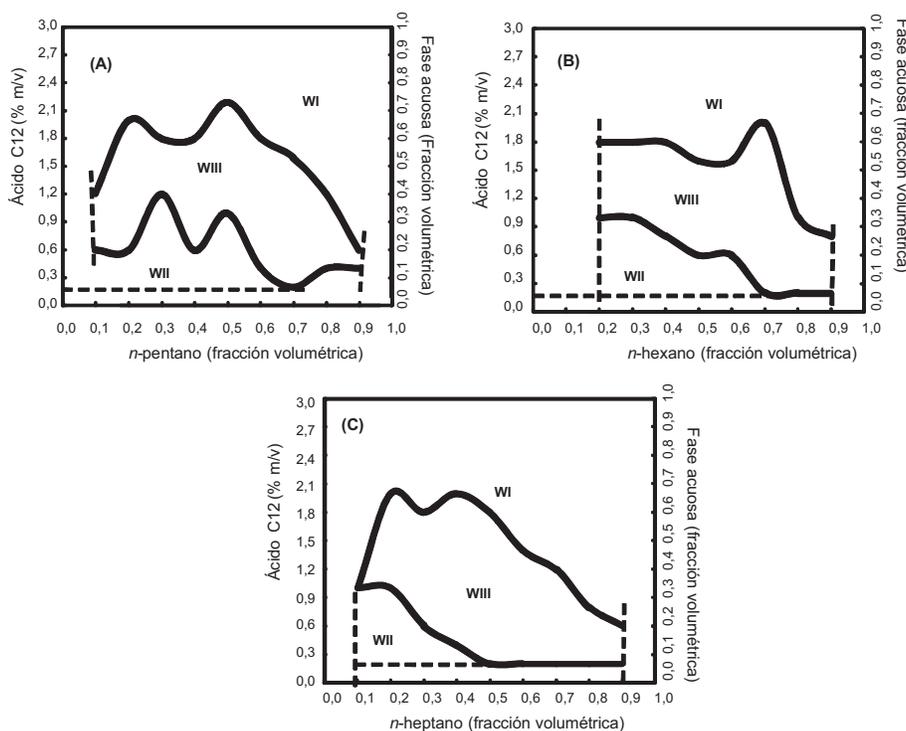


Figura 2. Comportamiento de fase del sistema ácido C12. (---) Frontera entre las transiciones de fase.

concentración de aceite; es decir, a bajas concentraciones de hidrocarburo disminuye la afinidad del anfifilo. Entre $F_o=0,3-0,6$ se requieren elevadas concentraciones de ácido (mayor a 1,5% m/v) para alcanzar sistemas WIII. Finalmente, a $F_o=0,9$ la cantidad de ácido incorporado es menor, debido al mayor volumen de hidrocarburo.

Con *n*-heptano (figura 3B) la zona WIII, se extiende en todo el intervalo de fracción volumétrica de hidrocarburo evaluado, siendo a $F_o=0,5$, donde se incorpora la mayor cantidad de anfifilo 2,2% m/v, como en los casos anteriores, esta zona va disminuyendo cuando la cantidad de aceite en el sistema es muy grande ($F_o=0,7-0,9$), sin embargo es posible incorporar hasta 1% m/v de anfifilo, esto puede ser atribuido a la alta solubilidad del mismo en *n*-heptano.

3.1.3. Ácido hexadecanoico (C16)

En estos sistemas tanto con *n*-pentano como con *n*-hexano no se observó la forma-

ción de sistemas trifásicos, lo cual indica que las variables fisicoquímicas del sistema no brindan el balance de afinidad adecuado para la formación de estos sistemas. Los sistemas evaluados con *n*-heptano (figura 3C) presentaron fases de aspecto turbio, para $F_o=0,5$ esta fase aparece a concentraciones de ácido mayor o igual a 1,4% m/v, este comportamiento se extiende hasta 2,2% m/v de ácido, a concentraciones de ácido entre 1,6-2,2% m/v se observó la formación de sistemas emulsionados, E*. En este sistema, el anfifilo forma micelas en la fase orgánica debido a su mayor carácter lipofílico proporcionado por la longitud de su cadena hidrocarbonada (10).

3.2. Efecto de hidrocarburos de cadena larga (Grupo B)

3.2.1. Ácido dodecanoico (C12)

Los sistemas de ácido dodecanoico con los aceites de cadena larga, mostraron comportamiento trifásico (WIII) con zonas bien

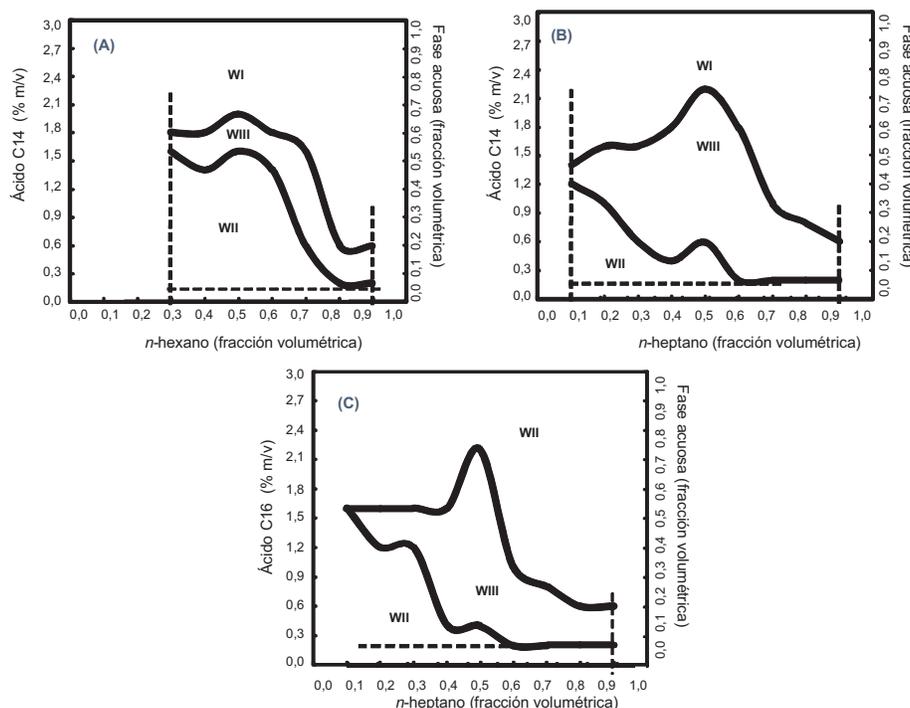


Figura 3. Comportamiento de fase del sistema ácido C14 y ácido C16. (—) Frontera entre las transiciones de fase.

definidas (figura 4). Al emplear *n*-decano (figura 4A), se observa que la zona WIII se extiende en casi todo el intervalo de concentración en estudio hasta 1,4% m/v, lo que sugiere que este anfifilo posee una gran capacidad de solubilización en el sistema. Por otra parte estos sistemas son los que presentan el mayor volumen de fase media. Al incorporar *n*-dodecano (figura 4B) se observa que el anfifilo pierde afinidad, con una extensión de la zona WIII hasta concentraciones de 0,8% m/v, este comportamiento evidencia que la longitud de la cadena afecta las energías de interacción del anfifilo (R de Winsor) con el resto de las variables fisicoquímicas del sistema. Para el caso de los sistemas con *n*-tetradecano (figura 4C) y *n*-hexadecano (figura 4D), la zona WIII se encuentra en el intervalo de concentración de anfifilo comprendido entre 0,2 y 1% m/v. La transición de fase observada fue de tipo WII→WIII→WI.

3.2.2. Ácido tetradecanoico (C14)

Para el caso de *n*-decano (figura 5 A), se obtiene comportamiento trifásico en un amplio intervalo de concentración de ácido de

0,2-1,2% m/v; es importante señalar que la zona WIII en el intervalo de concentración en estudio, va disminuyendo a medida que se incrementa la longitud de la cadena del hidrocarburo, manteniéndose en un intervalo de 0,2-0,8% m/v y 0,2-0,6% m/v de ácido para *n*-dodecano (figura 5B) y *n*-hexadecano (figura 5D), respectivamente. Esto puede indicar que existe una mayor interacción de la longitud de la cadena del aceite con la cola lipofílica del anfifilo. Cuando se emplea *n*-tetradecano (figura 5C), se observa la formación de una fase turbia viscosa, dicha fase co-existe con las fases acuosa y orgánica en exceso, en un intervalo de concentración de anfifilo comprendido entre 0,2-1,0% m/v. Este anfifilo mostró una gran capacidad de solubilización.

3.2.3. Ácido hexadecanoico (C16)

El sistema ácido hexadecanoico/*n*-decano/agua, presentó fases turbias viscosas a lo largo del barrido de concentración de anfifilo (figura 6).

A 0,4% m/v de ácido graso, el sistema pasa de ser bifásico a un sistema de tres fa-

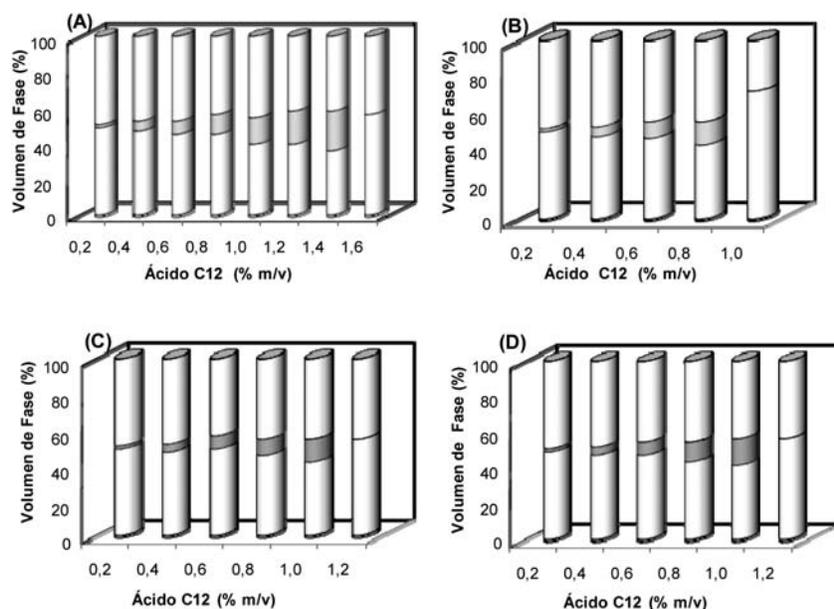


Figura 4. Diagramas de fase del sistema ácido C12, Fo=0,5. A) *n*-decano, B) *n*-dodecano, C) *n*-tetradecano, D) *n*-hexadecano.

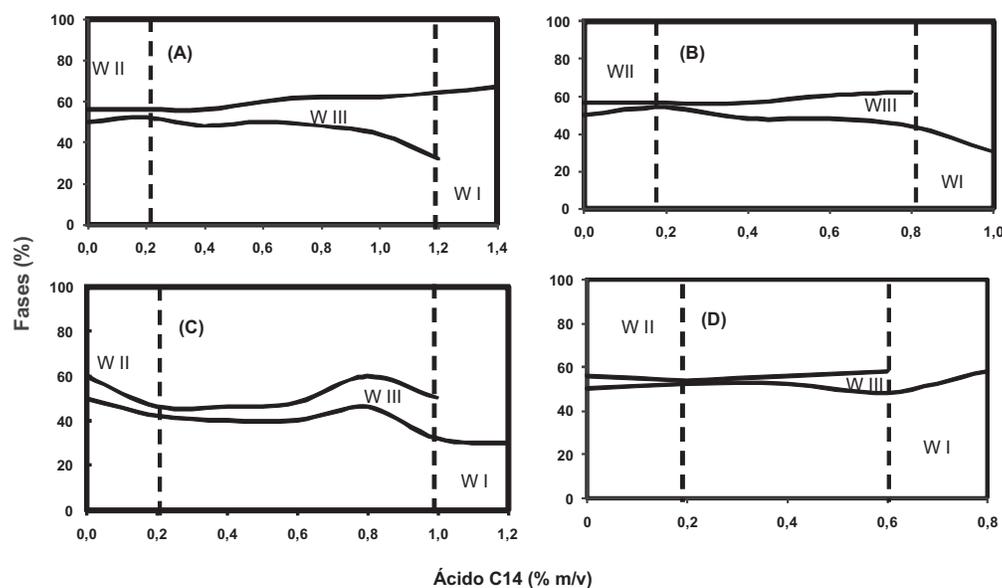


Figura 5. Diagramas de fase del sistema ácido C14, $F_o=0,5$. A) *n*-decano. B) *n*-dodecano. C) *n*-tetradecano, D) *n*-hexadecano.

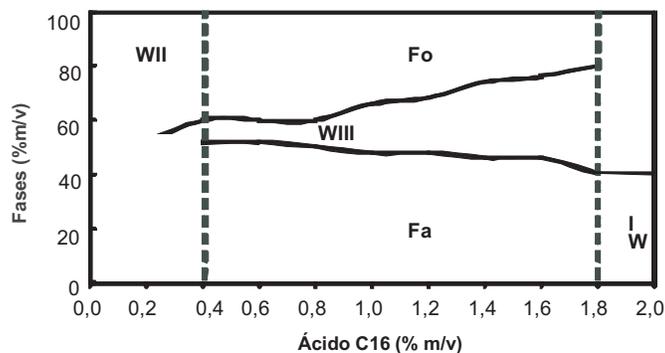


Figura 6. Diagrama de fase del sistema ácido C16/*n*-decano/agua. $F_o=0,5$.

ses, observándose que a medida que se incrementa la cantidad de anfífilo se incrementa el volumen de la fase media. Este comportamiento está asociado al tipo y concentración del anfífilo, que promueve las transiciones de fase en el sistema. Con los aceites *n*-dodecano, *n*-tetradecano y *n*-hexadecano se observó un amplio intervalo de zona WIII, cuyos volúmenes de fase media sobrepasan los 4mL.

3.3. Concentración óptima de ácido graso

Los resultados obtenidos de la concentración óptima de ácido dodecanoico calculada a través del parámetro de solubilidad para los aceites del grupo A y grupo B se observan en la figura 7. Para el grupo A, se observó que al incrementar la longitud de la cadena del hidrocarburo, se requiere un menor porcentaje de ácido para alcanzar los sistemas a formulación óptima, debido a que aumentan las interacciones lipofílicas,

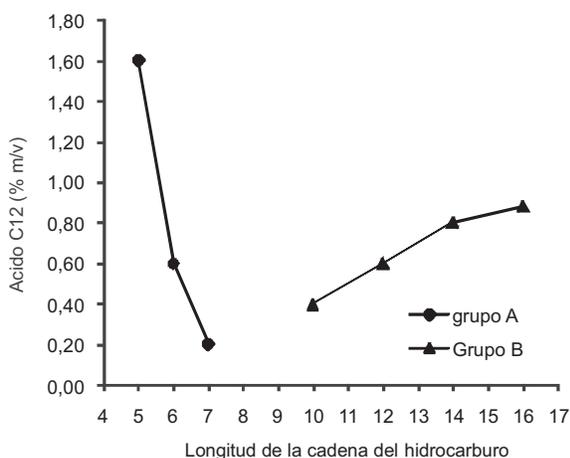


Figura 7. Concentración óptima de ácido C12 obtenida a través del parámetro de solubilidad. Grupo A) *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano. Grupo B) *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano y *n*-hexadecano.

como consecuencia de esto el anfifilo va perdiendo afinidad por las fases en exceso, obligándolo a incorporarse más rápidamente en la fase media.

Con el grupo B se observó un comportamiento inverso, es decir a medida que se incrementa la longitud de la cadena del hidrocarburo, se requiere mayor concentración de ácido dodecanoico para llegar a un sistema a formulación óptima, este comportamiento, puede ser atribuido a las energías de interacción de la parte lipofílica del anfifilo con los hidrocarburos en el sistema, donde predominan las fuerzas de interacción molecular entre las colas de anfifilo, dificultando la migración del mismo hacia la fase media. Comportamiento similar fue observado con los ácidos tetradecanoico y hexadecanoico.

5. Conclusiones

Las transiciones de fase encontradas con los hidrocarburos estudiados fueron de tipo WII→WIII→WI. La concentración de ácido graso óptima para la obtención de sistemas trifásicos aumenta con la longitud de la

cadena en los sistemas con hidrocarburos de cadena larga (grupo B). El volumen de microemulsión (fase media) aumenta con la concentración del ácido graso para todos los sistemas estudiados.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONDES-LUZ, FONACIT y FUNDACITE-Zulia por el financiamiento para la realización de este trabajo.

Referencias bibliográficas

1. CLEMENTE J., PHILLIP M., FEDORAK P. *Chemosphere* 60: 585-600. 2005.
2. NIRAULA B., SENG T., MISRAN M. *J Coll Interf Sci A* 236: 7-22. 2004.
3. KHUWIJITJARU P., KIMURA Y., MATSUNO R., ADACHI S. *J Coll Interf Sci* 278: 192-197. 2004.
4. ZHANG S., YAN J., QI H., LUAN J., QIAO W., LI Z. *J Petr Sci Eng* 47: 117-122. 2005.
5. BRAVO B., MÁRQUEZ N., YSAMBERTT F., CHÁVEZ G., CÁCERES A., BAUZA R., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J. *J Surfact Deterg* 9(2): 141-146. 2006.
6. BRAVO B., SÁNCHEZ J., CÁCERES A., CHÁVEZ G., YSAMBERTT F., MÁRQUEZ N., JAIMES M., BRICEÑO M., SALAGER J. *J Surfact Deterg* 11: 13-19. 2008.
7. URZUAM., MENDIZÁBAL F., CABRERA W., RÍOS H. *J Coll Interf Sci* 281: 93-100. 2005.
8. ZHANG X., ZHOU N., SU Y., WU J. *J Coll Interf Sci* 283: 231-237. 2005.
9. SALAGER J.L., ANTÓN R. *Surfactantes: I. Generalidades y materia prima*. Informe técnico. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. 2004.
10. WINSOR P. *Solvent properties of amphiphilic compounds*. Butterworths, London. 1396-1415. 1954.
11. EZRAHI A., TUVAL E., ASERINB E., GARTI N. *J Coll Interf Sci* 291: 263-272. 2005.

12. TOMŠI M., BEŠTER-ROGA M., JAMNIK A., KUNZ W., TOURAUD D., BERGMANN A., GLATTER O. *J Coll Interf Sci* 294: 194-211. 2006.
13. PARA G., JAREK E., WARSZYNSKI P. *Adv Coll Interf Sci* 122: 39-55. 2006.
14. FINNEY J., BOWRON D. *Current Opinion Coll Interf Sci* 9: 59-63. 2004.
15. RAJIB K., MITRA B., PAUL K. *J Coll Interf Sci* 291: 550-559. 2005.
16. Reed, R.; Healy, R. *Some physicochemical aspects of microemulsions flooding*. Academic Press, New York. 325-332. 1988.
17. SHRESTHA L., REKHA E., SHRESTHA G., YOSHIHIKO, H., ARAMAKI K. *Coll Surf A: Physicochem. Eng. Aspects* 293: 262-271. 2007.
18. ZHU S., PUDNEY M., HEPPENSTALL-BUTLER M., BUTLER D., KIRKLAND F. *J Phys Chem B* 111: 1016-1024. 2007.
19. TIZVAR R., MCLEAN D., MORRIS K., DUBE M. *Ind Eng Chem Res* 47: 443-450. 2008.
20. HANCZYC M., TOYOTA T., IKEGAMI T. *J Am Chem Soc* 129: 9386-9391. 2007.
21. DUERR-AUSTER N., KOHLBRECHER J., ZUERCHER T., GUNDE R., FISCHER P., WINDHAB F. *Langmuir*. 23: 12827-12834. 2007.
22. NOVALES B., NAVAILLES L., AXELOS M., NALLET F., DOULIEZ J. *Langmuir*. 24: 62-68. 2008.
23. GAILLARD C., NOVALES B., JEROME F., DOULIEZ J. *Chem Mater* 20: 1206-1208. 2008.