

# Estado del arte sobre efecto de los alcoholes en las propiedades interfaciales de los surfactantes.

Juan Pereira\*

*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo, Venezuela.*

---

## Resumen.-

Los surfactantes son moléculas que poseen una parte polar y una parte no polar. Tienen afinidad por las interfases y tienen la capacidad de reducir la tensión interfacial. Los surfactantes se adsorben una interfase líquido-líquido y pueden estabilizar emulsiones. La adición de alcoholes puede modificar las propiedades de los surfactantes, tales como: tensión superficial, área superficial, conformación molecular, solubilización, estructura de asociación del surfactante, adsorción, etc.. Los alcoholes dependiendo de su estructura química pueden repartirse entre la fase acuosa y aceite. Entonces, la comprensión de la interacción entre el surfactante y el alcohol es importante para las formulaciones químicas.

**Palabras clave:** Surfactantes, Alcohol, Formulación, Fenómenos interfaciales.

## State of the art on the effect of alcohols on the interfacial properties of surfactants.

### Abstract.-

Surfactants are molecules with a polar and a nonpolar part. They have affinity for the interfaces and have the ability to reduce interfacial tension. Surfactants are adsorbed at liquid-liquid interfaces and can stabilize emulsions. The addition of alcohol can change the properties of surfactants, such as surface tension, surface area, molecular conformation, solubilizing surfactant association structure, adsorption, etc.. Alcohols depending on its chemical structure can be distributed among the oil and aqueous phase. Then, the understanding of the interaction between the surfactant and the alcohol is important for chemical formulations.

**Keywords:** Surfactants, Alcohol, Formulation, Interfacial phenomena.

Recibido: 01 julio 2012

Aceptado: 20 septiembre 2012

### 1. Introducción

Los surfactantes son moléculas que poseen una parte polar y una parte no polar. Tienen afinidad por las interfases y tienen la capacidad de reducir la tensión interfacial. Los surfactantes se adsorben una interfase líquido-líquido y pueden

estabilizar emulsiones. Los surfactantes pueden ser iónicos: aniónicos, catiónicos, no iónicos y surfactantes poliméricos. Entonces, es interesante evaluar el efecto de los alcoholes, que son aditivos polares, sobre las propiedades de los surfactantes como: la tensión superficial, el área superficial, la conformación molecular, la solubilización, la estructura de asociación del surfactante, etc. En el caso de los alcoholes dependiendo de su estructura química, pueden repartirse entre la fase acuosa y aceite.

Los sistemas surfactante-aceite-agua (SOW), tienen aplicaciones en la recuperación terciaria de

---

\* Autor para correspondencia

Correo-e: jcpereir@uc.edu.ve (Juan Pereira)

petróleo, en tecnología de limpiezas, remediación del ambiente, procesos de separación basados en surfactantes, catálisis micelar, liberación de fármacos y en la preparación de nanopartículas [1, 2, 3, 4, 5].

Las estructuras de los auto-asociación de los surfactantes atrae el interés industrial y científico, algunas aplicaciones son: formulaciones detergentes, fotoceldas y liberación controlada de fármacos. Controlar la auto-asociación de surfactantes y el uso de aditivos es crítico en muchas de estas aplicaciones y proveería un progreso en la construcción de la arquitectura de biomiméticos artificiales. Ciertos sistemas surfactantes en los cuales cambia la morfología del agregado se pueden activar mediante la adición de ciertas sustancias. Los alcoholes han jugado un rol preponderante en modificar las propiedades interfaciales de los surfactantes, ver Figura 1. A continuación se muestran algunas aplicaciones.



Figura 1: Propiedades y características de la interacción surfactante y los alcoholes.

## 2. Extracción de proteínas.

Los surfactantes, han sido empleados en la recuperación y purificación de proteínas. La extracción en micelas reversas es un atractivo método de extracción líquido-líquido para los productos biológicos. Las micelas son agregados coloidales, que forman los surfactantes y cuando se forman en aceite se llaman micelas reversas. Entonces,

aminoácidos, proteínas, enzimas y ácidos nucleicos, pueden ser solubilizados en la micela y recuperados sin perder su actividad y función natural. Los alcoholes son aditivos claves en este proceso, ya que permiten la disolución del surfactante en la fase aceite y ayudan a la formación de la micela reversa. Los surfactantes catiónicos forman micelas de tamaños bajos, pero con la adición del alcohol se puede lograr que aumenten su tamaño. Se ha propuesto que las moléculas de alcohol se inserten entre las moléculas del surfactante [6]. Produciéndose dos efectos importantes [7]: primero, la interacción entre las partes hidrofílicas del surfactante son cambiadas y segundo, el arreglo del surfactante en el aceite tiene mayor carácter labil. El efecto neto es vencer las fuerzas cohesivas del surfactante permitiendo su disolución en el aceite [8].

Durante los procesos de extracción de proteínas, se pueden formar una fuerte interacción hidrofóbica entre la proteína y el surfactante. En estos casos el uso de los alcoholes permite vencer estas interacciones [9].

El surfactante aniónico AOT [di(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio], debido a su doble cola es soluble tanto en agua como en aceite y puede formar micelas en ambas fases. Peres-Casas y colaboradores [10] explican la interacción del AOT con diferentes alcoholes. Ellos muestran que todos los alcoholes forman complejos con las moléculas libres del surfactante en disolución, un proceso que compite con la agregación del alcohol. Cuando las micelas reversas están presentes, dos comportamientos podrían tener lugar (1) metanol y etanol están localizados en el agua dentro de la micela, para concentraciones bajas de AOT estos alcoholes solo interactúan con el agua, pero en concentraciones altas de AOT ellos también pueden formar un complejo con moléculas de AOT en la interfase micelar (2) para alcoholes de cadena larga, como el n-butanol y aquellos de cadena ramificada, ocurren dos procesos diferentes, primero las moléculas de AOT son extraídas de la micela para formar complejos con el alcohol segundo las moléculas en el seno del líquido y las moléculas de alcohol penetran en la capa micelar donde también pueden formar

complejo con el AOT.

### 3. Efecto sobre el punto de nube (PN) de disoluciones acuosas de surfactantes.

El punto de nube, es la temperatura a la cual las disoluciones acuosas de los surfactantes no iónicos, muestran una turbidez. Entonces, se puede decir que es una separación de fases y está influenciada por la extensión de la cadena de los moles de oxido de etileno (EON). La adición de alcoholes de cadena corta (metanol, etanol, propanol y n-butanol) da cómo resultado un aumento del PN de la disolución del surfactante nonilfenoletoxilado de 7,5 moles de EON (PONPE-75), y dicho aumento fue directamente proporcional a la concentración de estos alcoholes [11]. Los alcoholes de cadena corta, tienen una tendencia a permanecer en disolución, por lo tanto promoviendo la formación de estructuras expandidas de agua alrededor de las regiones hidrofóbicas en las moléculas del alcohol resultando en un incremento en el PN. Sin embargo, la adición de alcoholes de longitud de cadena larga, conduce a una disminución en el PN debido a la preferencial solubilización de estos compuestos en el interior del núcleo de los agregados, induciendo cambios en la forma y tamaño de las micelas. Cuando ocurre un incremento en la relación volumen-área en una micela con la adición del alcohol existe en general un incremento en el tamaño de la micela y el PN disminuye. El efecto de la ramificación de los alcoholes sobre el PN del PONPE-75 también fue estudiado. Los autores explican que [11], una alta solubilidad en agua como por ejemplo del ter-butanol produce la expansión de la estructuración del agua, ocasionando un aumento en el PN.

### 4. Propiedades micelares.

En disolución acuosa, los surfactantes se auto-asocian en una gran variedad de formas de agregados incluyendo formas esféricas y cilíndricas, tales como micelas y bicapas planares (conocidos como cristales líquidos). Predicciones razonables de la formas de agregados, pueden ser realizadas sobre

la base de las fuerzas presentes sobre el monómero surfactante y las transiciones de fase que pueden ser comprendidas en términos de los cambios de estas fuerzas. Por ejemplo, un incremento en la concentración de electrolitos en surfactantes iónicos, reduce la repulsión electrostática entre las cabezas de grupo y disminuye la curvatura de los agregados. Para algunos surfactantes iónicos eso se manifiesta como una transición de la forma micelas de esferas a barras [12]. Por otra parte, la adición de alcoholes de cadena larga a surfactantes en disolución hincha la parte correspondiente al hidrocarburo del agregado micelar, lo que resulta en una disminución de la curvatura del agregado [13]. Las fuerzas que actúan sobre el monómero algunas veces se resumen en términos del parámetro crítico de empaque del surfactante, en inglés PCP. El cuál es la relación del volumen de hidrocarburo del producto del área ocupada por la cabeza y la longitud de la cadena del hidrocarburo. En otras palabras, se define como una correlación geométrica de la estructura del surfactante que define la forma de la micela. El parámetro de empaque es grande, para surfactantes que forman agregados de baja curvatura [14].

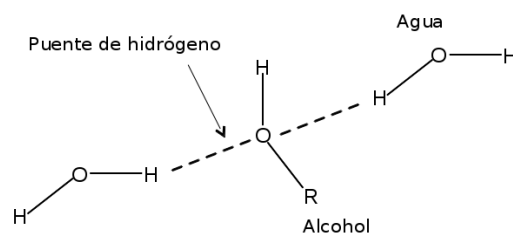


Figura 2: Interacción tipo puente de hidrógeno entre el agua y el alcohol. R es un grupo alquilo.

Kuperkar y colaboradores [15], estudiaron el efecto los alcoholes sobre soluciones micelares de surfactantes catiónicos. Estas moléculas se definen como aquellas donde el anfífilo queda con una carga positiva, cuando esta disociado en agua, por lo que muestran una fuerte tendencia a la adsorción sobre sustratos negativos. Son surfactantes compatibles con los no iónicos y los zwitteriónicos. Los surfactantes catiónicos poseen propiedades

adicionales al resto de los surfactantes, tales como: su capacidad antibacterial, propiedad antiestática debida a la reducción de cargas que provoca su adsorción sobre los sólidos e inhibidores de corrosión. La adición de alcoholes a soluciones acuosas de surfactantes iónicos es conocida por influenciar las propiedades micelares, debido a la alteración de la estructura del agua y a la morfología micelar. Estos aditivos tienden a formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, (ver Figura 2). Los alcoholes lineales de cadena media, son considerados como los más estudiados, y su distribución entre el seno del líquido y en la estructura micelar ( $C_nH_{2n+1}OH$ ), también pueden acumularse en la capa de palisade (región micelar que interacción con las moléculas de agua) o pueden permanecer dentro del núcleo hidrofóbico de la micela, entonces favorecen la estabilidad micelar. En consecuencia estos alcoholes actúan como cosurfactantes.

Las moléculas de agua que rodean la molécula surfactante poseen un mayor ordenamiento, por lo tanto la entropía de micelización es positiva. Se ha reportado que para el bromuro de alquiltrimetilamonio los alcoholes C1-C3 modifican la ionización de los grupos superficiales así como también pueden alterar la estructura del enlace de hidrógeno del agua. Estas moléculas de alcohol, son llamadas modificadores de estructura y alteran el orden de las moléculas de agua en la disolución surfactante y disminuyen el efecto hidrofóbico. Los alcoholes medios se comportan similar, a aquellos que se reparten dentro de las micelas, resultando en la disminución de la concentración micelar crítica (CMC) y un incremento en el grado de ionización. La CMC, se define como aquella concentración a partir de la cual los surfactantes forman micelas. Sin embargo, en altas concentraciones se comportan similar a los alcoholes de baja cadena y los alcoholes de cadena larga se comportan más como moléculas hidrofobicas y poseen gran solubilidad en la micela que los de cadena corta [16, 17, 18, 19, 20].

Medidas de dinámica de dispersión de luz fueron realizadas, para analizar y cuantificar la transición micelar de tres diferentes surfactantes catiónicos en presencia de varios 1-alcoholes

[15]. La interacción molecular entre sustancias anfífilas, fue discutida a la luz de las interacciones electrostáticas y las fuerzas hidrofobicas que operan en la disolución las cuales son responsables de los procesos de crecimiento. También fueron realizadas medidas de conductimetría, para evaluar el rol del contraion debido al efecto de los alcoholes sobre los sistemas micelares de los surfactantes catiónicos. Desde un punto de vista simple, los alcoholes con longitud de cadena mayor o igual a 5, actuaron como cosurfactantes (un cosurfactante es aquella molécula anfífila que ayuda al surfactante en sus propiedades interfaciales), mientras que los de cadena igual o menor de tres como aditivos. Para 1-butanol, el comportamiento es intermedio y mostró fuerte dependencia sobre la concentración de aditivos, inicialmente apantalla las cargas resultantes en la transición estructural que eventualmente penetra en la micela y forma agregados mixtos, bajos en tamaño y viscosidad. Los resultados hidrodinámicos mostraron la complejidad de los sistemas cationicos con sal, cuando se adicionó alcoholes de cadena media. La interacción de estos alcoholes con los agregados micelares induce su transición como el anclaje de los anfífilos en la interfase micelar, disminuyendo la densidad superficial de carga de la micela, mientras sus colas hidrofobicas se intercalan con las de los surfactantes modificando así la estructura de empaque, la cual cambia las propiedades reológicas, ósea, sus capacidades como material a deformarse y fluir.

Los surfactantes geminis (también llamados surfactantes dimericos), se refieren a los surfactantes que están constituidos por dos grupos hidrofobicos idénticos o diferentes y que están conectados a la cabeza polar diferentes grupos hidrocarburos espaciadores, poseen propiedades especiales [21]. Los surfactantes geminis (dependiendo de la aplicación) son superiores a sus contrapartes convencionales, ya que ellos muestran una CMC más baja, incremento en la solubilización, aumento de la actividad interfacial, mejor dispersión de los incrustaciones de jabón y mejor acción humectante, por lo tanto son de gran interés. Chavda y Bahadur [22], estudiaron el efecto de los alcoholes sobre la CMC

del N, N'-bis(dimetildodecyl)-1-4-butadiamónio dibromuro (12-4-12) empleando medidas de conductimetría, concluyeron que la presencia de alcoholes de cadena corta tales como etanol; 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol incrementan la capacidad de solvencia del agua para el surfactante gemini. La habilidad para alterar la estructura del agua de estos aditivos resulta en un incremento en la CMC. El 1,4-butanodiol, muestra buena interacción con las cadenas hidrofóbicas del surfactante. Por otro lado, largas cadenas hidrofóbicas para otros alcoholes permiten su penetración en la micela tal que el grupo -OH, permanece cerca de la capa de empalizada (palisade layer) en contacto con la fase externa. El incremento de la hidrofobicidad en los aditivos conduce a una disminución en la CMC. Los resultados de CMC en presencia de los alcoholes isoméricos C4 y hexanodiol muestran que la ramificación en la cadena alquílica o el cambio del grupo -OH moviéndose hacia los carbonos internos de la cadena alquílica (C6OH), resulta en una disminución de la hidrofobicidad la cual a la vez refleja una lenta disminución de la CMC, (Se entiende por interacción hidrofóbica la atracción entre grupos hidrofóbicos de anfífilos y su tendencia a salir del agua). Los alcoholes 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol disminuye la constante dieléctrica del agua lo que resulta en un incremento en el grado de ionización de la micela, por ejemplo, incrementa el grado de disociación del contraion. Mientras que la incorporación de alcoholes de cadena larga en la micela y la localización del -OH en la capa de empalizada permiten reemplazar la carga de la molécula del surfactante por la molécula neutra del alcohol, lo que conduce a una disminución de la carga total superficial sobre la micela, lo que incrementa el grado de ionización. Estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) por experimentos de NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) para 1 % de 1-butanol confirma que la forma de interactuar con la micela y penetra dentro del núcleo micelar mientras que, el 1,4-butanodiol permanece en el seno de la disolución. Los experimentos de RMN por NOESY, son realizados por secuencias de pulso y permite conocer ciertas propiedades moleculares

de estructuras en disolución, como por ejemplo la distancia entre átomos.

Sreejith y colaboradores [23], han demostrado las diferentes transiciones en la estructura de los agregados de un surfactante catiónico (bromuro de cetiltrimetil amonio). El sistema mostró cambio de soluciones de baja viscosidad a un fluido viscoelástico seguido por la formación de una turbidez en la disolución. Se encontró que el octanol es un potencial candidato para inducir una rica variedad de microestructuras de naturaleza termo reversible, este alcohol se incorpora entre los monómeros surfactantes, logrando un incremento en el volumen de la micela, lo que es equivalente a un incremento en la longitud del surfactante. Este fenómeno permite un crecimiento micelar, que se manifiesta en un aumento de la viscosidad. El análisis de dispersión de luz dinámica (en inglés, dynamic light scattering, DLS) de los agregados a varias temperaturas se complementa con los estudios de la viscosidad y la reología. Fue observada la formación espontánea de unilamelas, multilamelas y oligovesículas en un intervalo de concentración desde 0.025 a 0.035 mol/L y micelas tipo gusano en el intervalo entre 0.008 a 0.016 M, lo que fue confirmado por estudios de microscopía electrónica de transmisión combinado con criofractura.

## 5. Adsorción en la interfase sólido-líquido.

Los Pluronic®<sup>®</sup>, son surfactantes producidos por la empresa BASF, del tipo copolímero de tribloque, de base moles de óxido de etileno y propileno ( $EO_xPO_yEO_x$ ). Liu y colaboradores [24] estudiaron la agregación del  $EO_{37}PO_{56}EO_{37}$  en disolución acuosa y la adsorción sobre polipropileno (hidrofóbico) y celulosa (hidrofílica) en presencia y ausencia de alcoholes mediante métodos experimentales y computacionales. La presencia de alcoholes de cadena corta (etanol) previenen la formación de las micelas en el seno de la disolución y también pueden reducir la cantidad adsorbida de  $EO_{37}PO_{56}EO_{37}$  sobre ambas superficies. La presencia de 1-pentanol, favorece la micelización en disolución acuosa e incrementa la cantidad adsorbida del polímero

sobre la superficie hidrofóbica a concentraciones por debajo de la CMC, mientras que la cantidad fue reducida cuando la concentración del polímero estuvo por encima de la CMC. La presencia de 1-pentanol tuvo un pequeño efecto sobre la cantidad adsorbida de  $EO_{37}PO_{56}EO_{37}$  sobre la superficie hidrofóbica de celulosa.

Cuando los surfactantes están presentes en disolución, ellos también forman agregados espontáneamente en la interfase sólido-líquido y estos agregados pueden ser estudiados por microscopia de fuerza atómica (AFM) [25]. Se ha encontrado que la morfología de los agregados superficiales son diferentes de los agregados en el seno de la disolución, entonces el sustrato juega un rol fundamental en determinar la estructura del agregado superficial.

Wanless y colaboradores [26], describen una transición de fase en los agregados superficiales. Ellos emplearon AFM para obtener la imagen del equilibrio de asociación del dodecil sulfato de sodio y 1-dodecanol en la interfase entre el grafito y la disolución acuosa. En la disolución de dodecilsulfato de sodio, SDS, las moléculas se asocian en largos agregados, paralelos de forma hemicilíndrica, sobre un intervalo de concentración desde un tercio hasta diez veces la CMC. Por encima de la CMC, el alcohol tiene pequeña influencia sobre la estructura superficial, probablemente debido a que el dodecanol es repartido entre el interior de las micelas y el seno de la disolución. Antes de la CMC, el dodecanol causa una transición de los agregados hemicilíndricos a una mezcla de dos fases en la cual laminas planas coexisten con los hemicilíndricos hinchados.

Adsolubilización puede ser vista como una solubilización en una interfase sólido-líquido, algunas características de este fenómeno, son su incremento con la concentración del soluto y cuando la masa molecular del soluto aumenta para una serie homóloga entonces disminuye la capacidad del agregado superficial de incorporar compuestos en su interior. Los compuestos no polares se incorporan en el centro de la admicela, (micela formada sobre la interfase sólido-líquido) mientras que los compuestos polares como los alcoholes se incorporan en la capa de empalizada

del agregado.

Durante la adsorción de SDS sobre alumina, se estudió la adsolubilización de los alcoholes: isopropanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol y n-heptanol [27]. Los resultados mostraron que en altas concentraciones de alcohol en el sistema se incrementa marcadamente la adsorción del surfactante sobre la alumina. A una concentración de equilibrio de 150 M SDS, la adsorción es aproximadamente es 0.8 micromoles/g, en la ausencia de los alcoholes y 10 micromoles/g en presencia de 0.5 M isopropanol. Estos resultados implican una alta constante de la Ley de Henry para el surfactante en presencia de altas concentraciones de alcohol. Esto es sorprendente como los surfactantes monómeros son considerados estar en una dilución infinita en esta región y por lo tanto la adsorción del surfactante no se espera que cambie. Esto sugiere la coadsorción de pequeñas cantidades de agregados mixtos surfactante-alcohol de tamaño desconocido. Aquí se espera que la cantidad de alcohol en los agregados es muy pequeña.

Yeskie [27] ha propuesto un modelo con dos sitios para la adsolubilización de los alcoholes y sugiere que los alcoholes por su grupo  $-OH$  podrían adsolubilizarse dentro del agregado admicelar y a lo largo de sus bordes. Por lo tanto, a baja adsorción del surfactante, donde los agregados superficiales son pequeños, podría ser significativo el efecto de la adsorción del alcohol a lo largo de los bordes de los agregados sobre el coeficiente de reparto. Como los agregados aumentan en tamaño con el aumento de la adsorción del surfactante, el impacto sobre el efecto de los bordes sería disminuido, por lo tanto el coeficiente de reparto disminuiría. Entonces, para los alcoholes disminuyen su coeficiente de reparto, cuando aumenta la adsorción del surfactante. No se produce adsorción de los alcoholes en ausencia de surfactante. Por otro lado, el autor explica que la mayor capacidad de incorporar solutos en la adsolubilización respecto de la solubilización, se debe a un tipo de arreglo geométrico molecular sobre la superficie que le permite aumentar su volumen con respecto a los agregados en disolución. Finalmente, el impacto de la presencia de otra interfase, debida

al sólido, está siendo explorado. La posibilidad de condensación capilar dentro de los poros en algunos sustratos podría incrementar la adsorbilización, al igual que la adsorción por efecto hidrofóbico. Dentro de las posibles aplicaciones están concentrar sustancias en una interfase sólido-líquido para realizar modificaciones superficiales de los materiales, estructuración de materiales en la nanoescala, catálisis admicelar, entre otros.

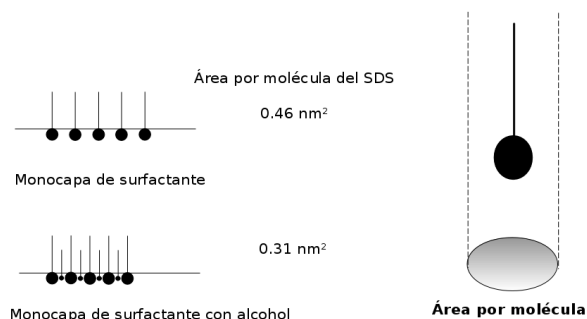


Figura 3: Efecto del alcohol sobre el área molecular del dodecil sulfato de sodio (SDS) en una interfase agua-aceite.

## 6. Tensión interfacial.

Zhou y Dupeyrat [28], encontraron una fuerte disminución de la tensión interfacial en sistemas bifásicos de aceite-agua que depende sobre la composición de la capa adsorbida, la cual debería ser controlada no solo por la interacción entre surfactante y alcohol sino también por la auto-asociación del mismo alcohol en la fase aceite. Con la adición de 10% de 1-pentanol hay una reducción del área por molécula desde 0.46 hasta 0.31  $nm^2$  para el dodecilsulfato de sodio (SDS), ver Figura 3. Lo que fue atribuido a alta densidad de empaque debido la disminución de la repulsión electrostática de las cabezas iónicas por un efecto de apantallamiento del alcohol. Los autores plantean que los alcoholes alifáticos (1-butanol y 1-pentanol) son más efectivos en reducir la tensión interfacial. El alcohol bencílico tiende a incrementar la tensión interfacial atribuida a las interacciones con el anillo aromático y la cola alifática del surfactante.

## 7. Nanoemulsiones.

Las nanoemulsiones, son emulsiones con tamaño de gota en el intervalo entre 20 y 200 nm [29] debido a su tamaño pequeño, ellos tienen una apariencia transparencia/translúcida. Aunque las nanoemulsiones contraria a las microemulsiones, no son termodinámicamente estables, poseen gran estabilidad cinética y pueden ser obtenidas con bajas concentraciones de surfactante, lo cual es muy importante desde el punto de vista industrial de aplicaciones en química, farmacéutica, cosmética y agroquímica. Las nanoemulsiones, han sido preparadas con métodos de alta energía, tales como agitación con alto cizallamiento, homogenizadores de alta presión y generadores de ultrasonido. Sin embargo, existe un alto interés en métodos de baja energía y pueden ser clasificados en como métodos de inversión de fase [30] y auto-emulsión directa [31], los que permiten obtener pequeños tamaños y emulsiones de baja polidispersidad.

Solè y colaboradores [32] reportan el estudio del efecto de diferentes procedimientos de dilución de microemulsiones de W/O y O/W, (agua/SDS/cosurfactante/dodecano), en la formación de nanoemulsiones, empleando n-pentanol y n-hexanol como cosurfactantes. Las microemulsiones, son sistemas surfactante-aceite agua con estabilidad termodinámica, que requieren alta concentración de surfactante [33]. La longitud de la cadena del alcohol usado como cosurfactante tiene un efecto importante sobre el tamaño y polidispersidad y estabilidad de las nanoemulsiones. Las nanoemulsiones con n-hexanol, tienen pequeño y baja polidispersidad y tienen baja velocidad de maduración de Ostwald (difusión de las gotas pequeñas hacia las gotas grandes) que aquellas donde se emplea 1-pentanol. Cuando agua es adicionada a una microemulsión O/W, parte del alcohol se disuelve en el agua y por consiguiente sale de la interfase. Las gotas en la microemulsión o micelas hinchadas, se pierde la estabilidad termodinámica, entonces la microemulsión es transformada en nanoemulsión. Cuando se parte de una microemulsión W/O, el surfactante debe cambiar su curvatura de negativa a positiva en las gotas de la nanoemulsión final. Las moléculas

surfactante tienen que difundir y adsorberse sobre la nueva interfase formada, lo que resulta en grandes gotas. Por otro lado, el gran tamaño de gota obtenido cuando se emplea n-pentanol como cosurfactante puede ser explicado sobre la base de la diferente solubilidad de los alcoholes dependiendo de la longitud de su cadena hidrocarbonada. El n-pentanol debido a su menor longitud comparada al n-hexanol, tiene mayor solubilidad en agua y en consecuencia mayor tendencia a difundir en la fase acuosa durante el proceso de dilución. Por esta vía, las gotas de nanoemulsión final, tienen baja concentración de cosurfactante y resulta en un incremento en el tamaño de gota. Esto se justifica en términos del coeficiente de reparto  $P_{\text{agua/aceite}}$  de ambos alcoholes entre el agua y aceite, siendo el coeficiente de reparto del n-hexanol (2.03) mayor que el del n-pentanol (1.51). Esto indica que las gotas con el incremento de la longitud de la cadena del n-alcohol, el cual se reparte diferente en agua y en la fase orgánica, con la cantidad de n-alcohol localizado en la fase acuosa incrementa cuando la longitud de la cadena del alcohol disminuye.

## 8. Solubilización.

En los sistemas SOW, los alcoholes de cadena larga, como el octanol, se ubican en la región interfacial del lado del aceite. El alcohol contiene una cadena carbonada larga y un grupo polar pequeño. Entonces, el anfífilo no se adsorbe en la interfase y por lo tanto no altera la formulación fisicoquímica. Sin embargo, se orienta cerca de la interfase. Esto permite que las interacciones de las moléculas del aceite y del surfactante se incrementen. Entonces, la estructura del anfífilo introduce orden en el aceite ubicado cerca de la interfase. Lo que ocasiona un incremento en la solubilización, que se define como la coexistencia en equilibrio de agua y aceite, y que se debe a la presencia de un surfactante. Este fenómeno está asociado a la presencia de estructuras bien ordenadas y eficientes que contienen a los sistemas SOW [34]. Se puede decir que el alcohol produce una extensión de la cola del surfactante hacia el aceite, entonces provee una interacción extra. Las

moléculas como el octanol son llamadas “Linkers” lipofílicos, su interacción depende de la cadena lipofílica, y por lo tanto actúan del lado de la fase aceite [35]. El concepto de la solubilización en las microemulsiones representa un área de mucho interés en los diversos campos de la industria química.

## 9. Conclusiones.

Los alcoholes tienen la capacidad de modificar las propiedades tratadas en este trabajo. El efecto de los alcoholes sobre el punto de nube de los surfactantes no iónicos, está marcado por la interacción con el surfactante y con las moléculas de agua. Los cambios estructurales en la micela tendrían en efecto en el PN. Esta información es útil al formulador al momento de elegir el alcohol apropiado para dar sensibilidad o hacer robusta su formulación a los cambios de temperatura. Para el caso de la adsorción sobre interfases sólido-líquido, el alcohol puede modificar la adsorción dependiendo de su naturaleza hidrofílica. El fenómeno de adsorción puede ir por la vía de interacciones específicas con los agregados superficiales. Las nanoemulsiones y su formulación con alcoholes, muestran una interesante correlación para modificar la distribución de tamaño de gota. Finalmente, se refleja la importante disminución en la tensión interfacial debido a la interacción con los alcoholes.

## Agradecimientos.

El autor agradece al CDCH de la Universidad de Carabobo por el financiamiento a través del proyecto N° 2010-03.

## Referencias

- [1] Bansal V.K. and Shah D.O. (1977). “Microemulsions and Tertiary Oil Recovery”, Microemulsions: Theory and Practice. ed. Leon M. Prince, Academic Press. USA.
- [2] Paria S., and Yuet P.K. (2007). “Adsorption of Non-ionic Surfactants onto Sand and Its Importance in Naphthalene Removal”. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 108-113.

- [3] Mason T.G., Wilking J.N., Meleson K., Chang C.B and Graves S.M. (2006). "Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties" *J. Phys.: Condens. Matter.* 18, 635–666.
- [4] Saheki A., Seki J., Nakanishi T. and Tamai I. (2012). "Effect of back pressure on emulsification of lipid nanodispersions in a high-pressure homogenizer". *International Journal of Pharmaceutics.* 422, 489-494.
- [5] Kadam K.I. (1986). "Reversed micelles as a bioseparation tool". *Enzyme Microb. Technol.* 8, 266–273.
- [6] Castro M.J.M. and Cabral J.M.S. (1988). "Reversed micelles in biotechnological processes". *Biotech. Adv.* 6, 151–167.
- [7] Jolivalt C., Minier M. and Renon H. (1990). "Extraction of  $\alpha$ -chymotrypsin using reversed micelles". *J. Colloid Interface Sci.* 135, 85–96.
- [8] Chang Q.L., Chen J.Y., Zhang X.F. and Zhao N.M. (1997). "Effect of cosolvent type on the extraction of  $\alpha$ -amylase with reversed micelles: circular dichroism study". *Enzyme Microb. Technol.* 20, 87–92.
- [9] Woll J.M., Dillon A.S., Rahaman R.S. and Hatton T.A. (1987). "Protein Purification: Micro to Macro". R. Burgess (Ed.). New York.
- [10] Perez-Casas S., Castillo R. and Costas M. (1997). "Effect of alcohols in AOT reverse micelles. A heat capacity and light scattering study". *J. Phys. Chem. B.* 101, 7043–7054.
- [11] Fernandez Y.D., Calvo S.R. and Gramatges A.P. (2002). "Influence of organic additives on the cloud point of PONPE-7.5". *Phys Chem Chem Phys.* 4, 5004–5006.
- [12] Nguyen D. and Bertrand G.L. (1992). "Calorimetric observations of the sphere-rod transition of tetradecyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate: Effects of electrolytes and nonelectrolytes at 25 and 45°C". *J. Colloid Interface Sci.* 150, 143-157.
- [13] Hunter, R.J. (1991). "Foundations of Colloid Science", Vol. II; Oxford University Press: Oxford.
- [14] Israelachvili, J.N. (1992). "Intermolecular and Surface Forces", 2nd eds.; Academic Press: London; Chapter 17.
- [15] Kuperkar K.C., Mata, J.P. and Bahadur P. (2011). "Effect of 1-alkanols/salt on the cationic surfactant micellar aqueous solutions—A dynamic light scattering study". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 380, 60–65.
- [16] Wall J.F. and Zukoski C.F. (1999). "Alcohol-induced structural transformations of surfactant aggregates". *Langmuir.* 15, 7432–7437.
- [17] Attwood D., Mosquera V., Rodriguez J., Garcia M. and Suarez M.J. (1994). "Effect of alcohols on the micellar properties in aqueous solution of alkyltrimethylammonium bromides". *Colloid Polym. Sci.* 272, 584–591.
- [18] González-Pérez A., Galán J.J. and Rodríguez J.R. (2004). "Solubilization of butanol in dodecyltrimethylammonium bromide micellar solutions", *Fluid Phase Equilib.* 224 7–11.
- [19] Forland G.M., Samseth J., Hoiland H. and Mortensen K. (1994). "The Effect of medium chain length alcohols on the micellar properties of sodium dodecyl sulfate in sodium chloride solutions" *J. Colloid Interface Sci.* 164, 163–167.
- [20] Li W., Han Y.C., Zhang J.L. and Wang B.G. (2005). "Effect of ethanol on the aggregation properties of cetyltrimethylammonium bromide surfactant", *Colloid J.* 67, 159–163.
- [21] Zana R. and Xia J. (2004). "Gemini Surfactant: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Application". M. Dekker Inc., New York.
- [22] Chavda S. and Bahadur P. (2011). "Micellization of a cationic gemini surfactant in aqueous solutions with different alkanols and alkanediols as additives: Effect of nonpolar chain and position of hydroxyl groups". *Journal of Molecular Liquids.* 161, 72–77.
- [23] Sreejith L., Parathakkat S., Nair M.S., Kumar S., Varma G., Hassan P.A. and Talmon Y. (2011). "Octanol-Triggered Self-Assemblies of the CTAB/KBr System: A Microstructural Study". *J. Phys. Chem. B.* 115, 464-470.
- [24] Liu X., He F., Salas C., Pasquinelli M. A., Genzer J. and Rojas O. (2012) "Experimental and Computational Study of the Effect of Alcohols on the Solution and Adsorption Properties of a Nonionic Symmetric Triblock Copolymer". *J. Phys. Chem. B.* 116, 1289–1298.
- [25] Manne S. and Gaub H.E. (1995) "Molecular Organization of Surfactants at Solid-Liquid Interfaces", *Science.* 270, 1480-1483.
- [26] Wanless E. J., Davey T.W., and Ducker W. A. (1997). "Surface Aggregate Phase Transition". *Langmuir.* 13, 4223-4228.
- [27] Yeskie, M.A. (1988). "Various aspects of surfactant aggregates adsorbed on an oxide surface : the hemimicelle/admicelle transition, and the interaction of alcohols and alkanes". Ph.D. Dissertation, University of Oklahoma.
- [28] Zhou J. S. and Dupeyrat M. (1990). "Alcohol Effect on Interfacial Tension in Oil-Water-Sodium Dodecyl Sulphate Systems". *Journal of Colloid and Interface Science.* 134, 320-335.
- [29] Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N. and Garcia-Celma M.J. (2005) "Nano-emulsions". *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 10, 102-110.
- [30] Sajjadi S. (2006). "Nanoemulsion formation by phase inversion emulsification; On the nature of inversion". *Langmuir.* 22, 5597-5603.
- [31] Bouchemal K., Briangon S., Perrier E. and Fessi H. (2004). "Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimization". *Int. J. Pharm.* 280, 241-251.
- [32] Solè I., Solans C., Maestro A., González C. and Gu-

- tiérrez J.M. (2012) “Study of nano-emulsion formation by dilution of microemulsions”. *Journal of Colloid and Interface Science*. 376, 133–139.
- [33] Salager J. L. (1999). “Microemulsions, en Handbook of Detergents - part A: Properties”, G. Broze Ed., Surfactant Science Series, Marcel Dekker New York.
- [34] Graciaa A., Lachaise J., Cucuphat C., Bourrel M. and Salager J.L. (1993). “Improving solubilization in microemulsions with additives. 2. Long chain alcohols as lipophilic linkers”. *Langmuir*. 9, 3371–3374.
- [35] Salager J.L., Antón R.E., Sabatini D.A., Harwell J.H., Acosta E.J. and Tolosa L.I. (2005). Enhancing Solubilization in Microemulsions—State of the Art and Current Trends, *J. Surfact. Deterg.* 8, 3–21.