

COMPORTAMIENTO DE AGREGACIÓN DE NOVELES SURFACTANTES DE PAR IÓNICO

Dra. Bélgica Bravo^{1*}, Dr. Gerson Chávez¹, Dr. Nelson Márquez¹, Dra. Nacarid Delgado¹, Dra. Ana Cáceres², Dra. Milangel Luzardo¹, Dr. Iran Parra¹, Lic. Mariana Collins¹, Lic. Azeneth Borja¹

¹Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela.

²Laboratorio de Desarrollo de Métodos de Análisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela.

*Autor para la correspondencia. E-mail: belgicabravo@gmail.com

Recibido: 7-2-2018 / Aceptado: 15-5-2018

RESUMEN

Los ácidos alquilcarboxílicos pueden dar origen a la formación de una especie iónica con características anfífilas que disminuye la tensión superficial de un sistema agua/aire. El tipo de contraión de estas especies juega un papel fundamental en las propiedades superficiales del compuesto. Se preparó una novedosa clase de surfactantes de par iónico (SPI) por neutralización de cantidades equimolares del ácido carboxílico con una base de tipo ciclohexilamina (cHACn) bajo condiciones suaves de reacción. Se estudió el comportamiento de agregación por tensión superficial. Los compuestos obtenidos disminuyeron la tensión superficial presentando baja concentración micelar crítica (CMC) y por tanto una mayor actividad superficial. La CMC de todos los compuestos estudiados disminuyó con la longitud de la cadena alquílica aniónica (n).

Palabras clave: ácidos alquilcarboxílicos, surfactantes de par iónico, comportamiento de agregación, tensión superficial.

AGGREGATION BEHAVIOR OF NOVEL ION PAIR SURFACTANTS

ABSTRACT

The alkylcarboxylic acids can give origin to the formation of ionic species with amphiphilic characteristics that decreases the surface tension of a water/air system. The type of counterion of these species plays a fundamental paper in the surface properties of the compound. Novel class ion pair surfactants (IPS) were prepared by neutralization of equimolar amounts of carboxylic acid with a base of type cyclohexylamine (cHACn) though mild reaction conditions. The aggregation behavior through surface tension was studied. The compounds obtained reduced the surface tension presenting low critical micellar concentration (CMC) and therefore a greater surface activity. The CMC of all compounds studied decreased with the length of the anionic alkyl chain (n).

Key words: Alkylcarboxylic acids, ion pair surfactant, aggregation behavior, surface tension.

COMPORTAMENTO DE AGREGAÇÃO DE NOVOS SURFACTANTES DE PAR IÔNICO

RESUMO

Os ácidos alquilcarboxílicos podem originar a formação de espécies iônicas com anfifílicos característicos que diminuem a tensão superficial de um sistema água / ar. O tipo de contra-íon dessas espécies desempenha um papel fundamental nas propriedades da superfície do composto. Novos surfactantes de par de íons de classe (IPS) foram preparados por neutralização de quantidades equimolares de ácido carboxílico com uma base de ciclohexilamina tipo (cHACn) por condições de reação suaves. O comportamento de agregação foi estudado pela tensão superficial. Os compostos obtidos reduzem a tensão superficial apresentando baixa concentração micelar crítica (CMC) e, portanto, maior atividade superficial. O CMC de todos os compostos estudados diminuiu com o comprimento da cadeia alquílica aniônica (n).

Palavras-chave: Ácidos alquilcarboxílicos, surfactante de pares iônicos, comportamento de agregação, tensão superficial.

1. INTRODUCCIÓN

Los ácidos carboxílicos son de gran interés debido a su comportamiento semejante a un surfactante además de encontrarse en productos naturales. Estos al asociarse con una base orgánica forman un surfactante de par iónico (SPI) o contraión orgánico, cuyas moléculas presentan estructuras muy particulares (Vlasta & Tea, 2017; Freitas *et al.*, 2013; Jinglin, Depeng & Shengyu, 2012). Los SPI son compuestos anfifílicos formados en su mayoría por un surfactante aniónico de tipo carboxilato que puede provenir de fuentes naturales, unido a una parte orgánica, que conjuntamente alteran la tensión interfacial de un sistema agua/hidrocarburo. Este tipo de contraión, una vez que ha modificado la tensión entre dos líquidos inmiscibles, promueve la solubilización de los mismos, formando así, estructuras micelares de diferentes geometrías. La aplicación de estos compuestos depende de su propiedad tensoactiva, la cual se estudia a través de medidas de tensión superficial determinando la concentración micelar crítica (CMC) (Moradi, Sohrabi & Najafi, 2013; S. Samy, Ismail & Abdallah, 2016; Asadov *et al.*, 2015; Xiu *et al.*, 2017; Hanno *et al.*, 2015; Santana, Fasolin & Cunha, 2012; Ningning, Robert & Rennie, 2012). Este parámetro es un factor importante en la caracterización de la auto-asociación de compuestos anfifílicos y su posible uso en la industria (Khan *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2012; Domanska *et al.*, 2013; Danov, Kralchevsky & Ananthapadmanabhan, 2013; Caili *et al.*, 2014; Mrinmoy *et al.*, 2014; Douliez & Gaillard, 2014). El propósito de este estudio es evaluar el comportamiento de agregación en solución acuosa de nuevos surfactantes de tipo alquilcarboxilato de ciclohexilamonio a través de medidas de tensión superficial. Los surfactantes de par iónico obtenidos pueden ser de utilidad en la formulación de emulsiones

2. METODOLOGIA

2.1. Reactivos y Materiales

Ácido octanoico (C8), ácido decanoico (C10), ácido dodecanoico (C12), todos Merck, 99%; ciclohexilamina (Merck, 99%) y como solvente de reacción hexano (Fisher Scientific, 95%). Todos los reactivos se emplearon si purificación previa. El agua se purificó empleando un sistema de filtración de agua Mili-Q 18.3 MX.

2.2. Preparación de los surfactantes alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio

La preparación de los alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio se llevó a cabo mediante una reacción ácido-base en proporción equimolar. En un balón de 100 mL se agregó el ácido correspondiente y 15 mL de hexano, una vez disuelto el ácido se adicionó la ciclohexilamina y se mezclaron con agitación magnética constante durante 4 horas a temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente se indujo a la precipitación a 4 °C, se filtró al vacío y se lavó con porciones de hexano frío hasta la formación de los cristales blancos, seguidamente se colocó en el desecador durante 12 h. Para la caracterización por espectrometría FTIR (Shimadzu, 8400S) se pesaron 2 mg de los alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio y se mezclaron con 148 mg de bromuro de potasio (Merck, 99%) para la preparación de las pastillas, luego se homogenizó en un mortero de ágata y se prensó durante 5 min a una presión de 10 toneladas. Se realizó un barrido espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ a un número de barridos igual a 25.

2.3. Medidas de tensión superficial

Para las medidas de tensión superficial, se prepararon soluciones acuosas a diferentes concentraciones de los alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio: 1-130 mM (cHAC8), 2,5-150 mM (cHAC10) y 0,1-20mM (cHAC12). Las soluciones se dejaron estabilizar por 24 horas y se midió la tensión superficial para cada uno empleando el método del anillo de Du Noüy (tensiómetro de Du Noüy, Marca Central Scientific). Una vez sumergido el anillo en el líquido se dejaron transcurrir 10 minutos (25 °C) que permitieron tanto el equilibrio del anillo como la estabilidad de la solución. Todas las mediciones se realizaron por quintuplicado y en cada caso se reportó el valor promedio. A partir de las curvas de tensión superficial se determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos involucrados en la etapa de adsorción y asociación (Chávez *et al.*, 2009; Anouti *et al.*, 2009; Bordes, Tropsch & Holmbergm, 2009; Bravo *et al.*, 2015; Fameau & Zembb, 2014):

Concentración micelar crítica (CMC):

$$\ln CMC = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{a_2 - a_1} \quad (1)$$

Donde, γ_1 y γ_2 representan el intercepto con el eje de la ordenada (en mN/m) y a_1 y a_2 corresponden a las pendientes ($\Delta\gamma/\Delta\ln C$)

Concentración de exceso superficial máximo, Γ (mol cm⁻²): Cantidad adsorbida de surfactante por unidad de superficie

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

Donde R es la constante de los gases (8.31 J mol⁻¹ K⁻¹), T es la temperatura absoluta, γ es la tensión superficial, C la concentración del surfactante, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T$ la pendiente por debajo de la CMC en la curva de tensión superficial.

Área mínima, A_{\min} (cm² molécula⁻¹): grado de interacción entre moléculas de surfactante y la forma en la cual están adsorbidos en la interface agua/aire

$$A_{\min} = \frac{1}{\Gamma N} \quad (3)$$

Donde N es el número de Avogadro (6,02x10²³ moléculas mol⁻¹).

Energía libre de adsorción ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$):

$$\Delta G_{\text{ads}} = RT \ln \text{CMC} - N(\pi_{\text{CMC}})(A_{\min}) \quad (4)$$

El producto $N(\pi_{\text{CMC}})(A_{\min})$, en J mol⁻¹, expresa el trabajo que implica la transferencia de la molécula de surfactante desde una monocapa hacia la micela.

Energía libre de micelización ($\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}$):

$$\Delta G_{\text{mic}} = RT \ln \text{CMC} \quad (5)$$

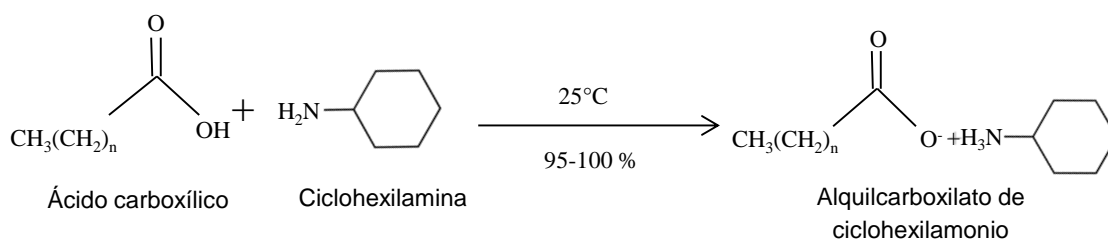
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Obtención de surfactantes de par iónico alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio

En el **esquema 1** se observa la reacción química del proceso de síntesis de obtención del alquilcarboxilato de ciclohexilamonio, en la cual se produce un intercambio de protón entre el ácido y la amina, mediante un equilibrio ácido-base.

Cabe destacar, que tanto el ácido graso como la amina estudiada son solubles en solventes apolares como el n-hexano utilizado, el cual posee un momento dipolar cero ($\mu=0,00\text{D}$) y baja

constante dieléctrica ($\epsilon = 1,88$) lo cual conduce rápidamente a la precipitación del compuesto de par iónico, en efecto, la precipitación de esta nueva familia de tensoactivo, es el resultado de un compromiso, entre la solubilidad del solvente apolar empleado en el medio de reacción, las cadenas alquílicas de las moléculas involucradas en dicha reacción y la baja solvatación de sus grupos polares.



Esquema 1. Preparación de surfactantes alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio

La caracterización por espectrometría FTIR dio evidencia de la formación de los surfactantes de par iónico. En la **figura 1** se aprecia la aparición de la banda intensa de alargamiento simétrica y asimétrica del grupo amonio a $2617\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, y una banda de deformación a $1523\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$, lo que confirma la formación de la amina protonada. Igualmente, se observa la aparición de nuevas bandas de alargamiento asimétricas y simétricas a 1633 y 1399 cm^{-1} del grupo carboxilato, así como la aparición de una banda de deformación a 722 cm^{-1} .

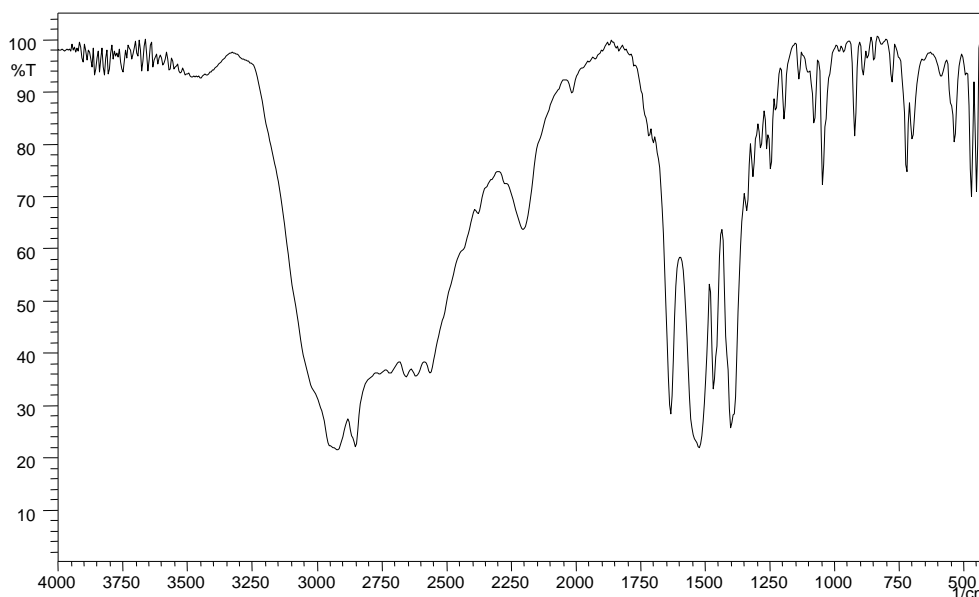


Figura 1. Espectro FTIR del dodecanoato de ciclohexilamonio.

3.2. Medidas de tensión superficial

Los procesos de adsorción y micelización de las moléculas de surfactantes se consideran como una transición de fase. Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial y, como consecuencia, el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. La **figura 2** muestra la curva de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración del dodecanoato de ciclohexilamonio. En la gráfica se observa que la tensión superficial disminuye progresivamente con el incremento de la concentración molar de la especie anfífilica. El punto de corte en la curva corresponde al valor de la CMC. Vale la pena señalar que la ausencia de un mínimo alrededor del punto de intercepción confirma la alta pureza de estos SPI.

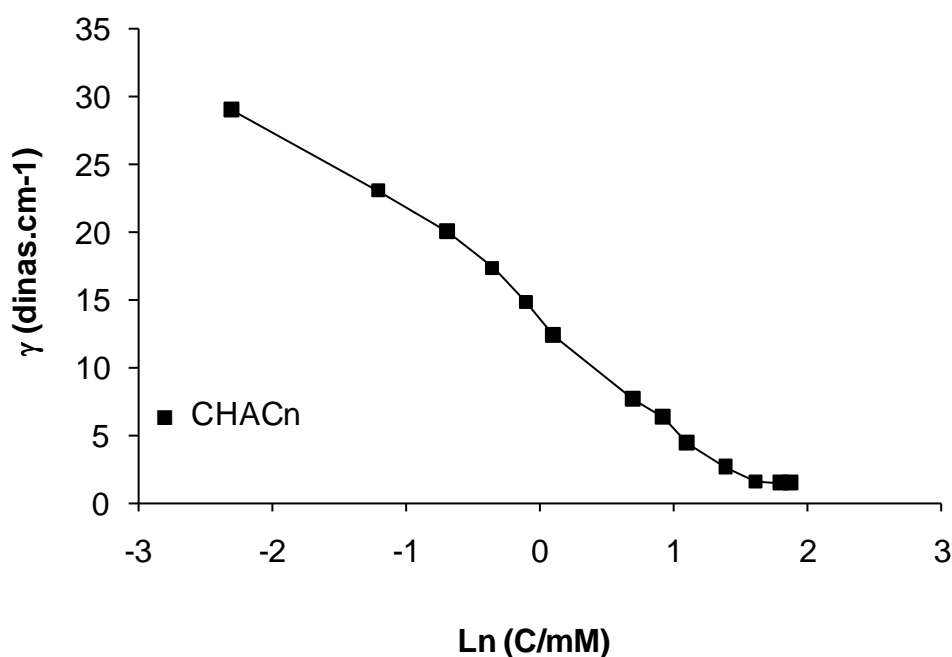


Figura 2. Tensión superficial en función de la concentración para el surfactante dodecanoato de ciclohexilamonio.

Los valores de la CMC disminuyen con la longitud de la cadena alquílica del carboxilato (tabla 1) debido al incremento de la hidrofobicidad, originando mayores migraciones y adsorciones de estas moléculas a la superficie agua/aire, y por tanto mayor reducción en la tensión superficial. Los alquilcarboxilatos de par iónico estudiados presentan menor CMC que los alquilcarboxilatos de sodio y los alquilcarboxilatos de etanolamonio (Bravo *et al.*, 2015). Esta diferencia es debida a la débil hidratación del contraión orgánico, lo cual hace más efectivo la disminución de las repulsiones electrostáticas entre los grupos y en consecuencia facilita la agregación micelar (Wang *et al.*, 2012; Bordes *et al.*, 2009; Fameau & Zembb, 2014). El contraión orgánico induce por tanto que predomine el efecto hidrófobo, lo que ocasiona que las moléculas de surfactante migren rápidamente a la superficie para satisfacer su afinidad

polar-apolar, permitiendo la formación de una fuerte asociación del par iónico (Wang & Wang, 2014).

Tabla 1. Parámetros obtenidos de las medidas de tensión superficial para los alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio.

SPI	^a CMC (mmol L ⁻¹)	^b $\gamma_{\text{CMC}} \pm 0.1\%$ (dinas cm ⁻¹)	^c $\Gamma_{\text{max}} \pm 0.1\%$ ($\mu\text{mol m}^{-2}$) ^c	^d $A_{\text{min}} \pm 0.01$ (nm ²)	^e $\Delta G^{\circ} \text{ ads}$ (Kj mol ⁻¹)	^f $\Delta G^{\circ} \text{ mic}$ (Kj mol ⁻¹)
cHAC ₈	31,1	37,33	0,438	0,380	-21,56	-8,50
cHAC ₁₀	18,3	29,46	0,369	0,450	-28,80	-10,67
cHAC ₁₂	4,4	22,12	0,228	0,730	-49,09	-13,07

^aEl error estimado para el valor de CMC obtenido es menor al 5%; ^btensión superficial al valor de CMC; ^cExceso superficial máximo; ^dÁrea mínima; ^eEnergía libre de adsorción; ^fEnergía libre de micelización.

En la **tabla 1**, se puede observar como el contraión y la cadena hidrocarbonada influye en los parámetros fisicoquímicos. Evidentemente, siendo el A_{min} (**Figura 3**) inversamente proporcional al Γ_{max} , es de esperar una disminución de este último parámetro a medida que aumenta el A_{min} .

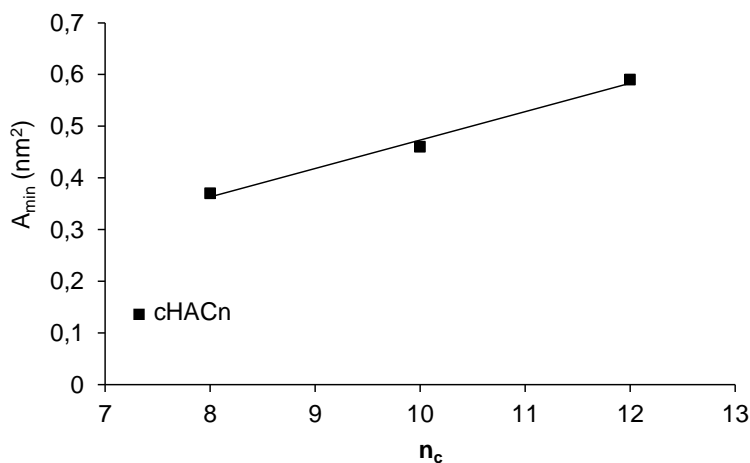


Figura 3. Variación del A_{min} con el número de átomos de carbono de la cadena alquílica n_c , para la familia alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio.

Esto probablemente se deba a que mientras más larga es la cadena alquílica como se indicó anteriormente menor es su solubilización, lo que significa que el alquilcarboxilato de ciclohexilamonio tiene preferencia por la interfase y no por el seno de la disolución, provocando una menor cantidad de moléculas adsorbidas en la interfase y por tanto mayor espacio ocupado por dichas moléculas.

A partir de la CMC, el surfactante produce estructuras organizadas llamadas micelas, en las cuales el surfactante alcanza una posición favorable. De acuerdo con la ley de Gibbs, aplicado a los sistemas de equilibrio, la adsorción de un tensoactivo en la interfase aire/agua conduce a una reducción de la tensión superficial de la solución (**Figura 4**).

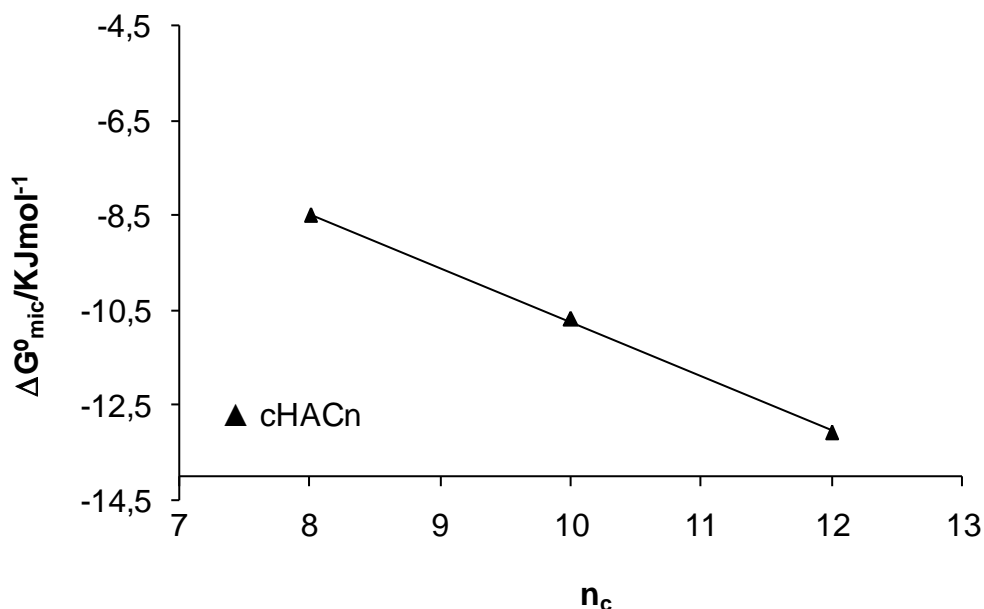


Figura 4. Variación del ΔG°_{mic} con el número de átomos de carbono de la cadena alquílica n_c , para la familia alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio.

Los resultados demuestran que la micelización en solución acuosa de los SPI estudiados es un proceso espontáneo, es decir, que el cambio en la energía libre de este proceso es negativo. En la **tabla 1** se listan los valores de ΔG_{mic} para todos los SPI estudiados. La espontaneidad del proceso se atribuye a la repulsión entre las diferentes partes hidrófobas y el solvente polar. Los resultados indican que los valores de la energía libre de Gibbs se deben primeramente a una contribución entrópica, un efecto común en los procesos de agregación impulsados por la hidrofobia. Sin embargo, la variación en el porcentaje de la energía libre de Gibbs es debido a que el término entálpico incrementa con la longitud de la cadena.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon y estudiaron compuestos de tipo alquilcarboxilatos de ciclohexilamonio, con una cadena hidrocarbonada con un número de carbonos $n = 8 - 12$, como potenciales nuevos surfactantes en solución acuosa. La nueva familia de SPI estudiada mostró una alta capacidad de agregarse en solución acuosa, demostrando su potencial aplicabilidad como

surfactantes. La disminución en la Concentración Micelar Crítica (CMC) con el incremento de la longitud de la cadena alquílica aniónica (n) es atribuible a la naturaleza del contraión orgánico del SPI.

5. AGRADECIMIENTO

A la Universidad del Zulia a través del CONDES-LUZ por el financiamiento de los proyectos y programas de investigación.

6. REFERENCIAS

- Anouti M., Jones J., Boisset A., Jacquemin J., Caillon-Caravanier M., Lemordant D. (2009). Aggregation behavior in water of new imidazolium and pyrrolidinium alkylcarboxylates protic ionic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 340 (1), 104-111
- Asadov Z., Rahimov R., Mammadova K., Ahmadova G., Ahmadbayova S. (2015). Effect of organic counterions on the properties of n-lauryl diisopropanolamine surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36 (7), 1022-1028.
- Bordes R., Tropsch J., Holmberg K. (2009). Counterion specificity of surfactants based on dicarboxylic amino acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, 529-536,
- Bravo B., Chávez G., Gamarro C., Moreno A., Márquez N., Delgado N., Cáceres A., Luzardo M., Parra I. (2015). Physico-chemical characterization of new amphiphilic ion pairs based on alkylcarboxylic acids. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 5(1), 926-930
- Caili D., Mingyong D., Yifei L., Shilu W., Jianhui Z., Ang C., Dongxu P., Mingwei Z. (2014). Aggregation behavior of long-chain piperidinium ionic liquids in ethylammoniumnitrate. *Molecules*. 19 (2), 20157-20169.
- Chávez G., Arenas G., Parra I., Luzardo M., Bravo B., Ysambert F., Márquez N. (2009). Estudio de las variables fisicoquímicas en el proceso de micelización de mezclas de surfactantes no-iónicos polietoxilados en la interfase agua/aire. Parte I: efecto de la salinidad. *CIENCIA* 17(3), 235-244
- Danov K., Kralchevsky P., Ananthapadmanabhan K. (2013). Micelle-monomer equilibria in solutions of ionic surfactants and in ionic-nonionic mixtures: A generalized phase separation model. *Advances in Colloid Interface Sci.* 206, 17-45
- Douliez J., Gaillard C. (2014). Self-assembly of fatty acids: from foams to protocell vesicles. *New Journal of Chemistry*, 38 (11), 5142-5148.
- Domanska U., Skiba K., Zawadzki M., Paduszynski K., Krolikowski M. (2013). Synthesis, physical, and thermodynamic properties of 1-alkyl-cyanopyridinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 56, 153–161
- Fameau A., Zemb T. (2014). Self-assembly of fatty acids in the presence of amines and cationic components. *Advances in Colloid and Interface Science*, 207 (1), 43-64.
- Freitas D., Franc I., Félix A., Martins J., Aparecida M., Melob V., Barros L. (2013). Kinetic study of biosurfactant production by *Bacillus subtilis* LAM1005 grown in clarified cashew apple juice. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 101, 34-43,
- Hanno I., Centini M., Anselmi C., Bibiani C. (2015). Green Cosmetic Surfactant from Rice: Characterization and Application. *Cosmetics*. 2 (4), 322-341.

- Jinglin T., Depeng M., shengyu F. (2012). Effect of headgroups on the aggregation behaviour of cationic silicone surfactants in aqueous solution. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect. A.* 417, 146-153,
- Khan F., Siddiqui U., Khan I., Kabir D. (2012). Physicochemical study of cationic gemini surfactant butanediyl-1,4-bis (dimethyldodecylammonium bromide) with various counterions in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 394, 46-56.
- Moradi T., Sohrabi B., Najafi M. (2013). Adsorption and micellar phase properties of anionic surfactant in the presence of electrolyte and oil at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria.* 337, 370-378.
- Mrinmoy B., Madhab D., Pabitra N., Sharmistha G., and Tarun K. (2014). Imidazolium-based ionic liquids with different fatty acid anions: phase behavior, electronic structure and ionic conductivity investigation. *The Journal of Physical Chemistry*, 16 (30), 16255-16263.
- Ningning Li., Robert K. T., Rennie A. (2012). Adsorption of non-ionic surfactants to the sapphire/solution interface – Effects of temperature and pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 287-293.
- Samy S., Ismail A., Abdallah I. (2016). Surface parameters and biological activity of n-(3-(dimethyl benzyl ammonio) propyl) alkanamide chloride cationic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19 (3), 501-510.
- Santana R., Fasolin L., Cunha R. (2012). Effects of a cosurfactant on the shear-dependent structures of systems composed of biocompatible ingredients. *Colloids and Surfaces A*, 398, 54-63.
- Vlasta T.; Tea M. (2017). The review on properties of solid catanionic surfactants: Main applications and perspectives of new catanionic surfactants and compounds with catanionic assisted synthesis. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38 (5), 15-44
- Wang J. and Wang H. (Eds.). (2014). Aggregation in systems of ionic liquids. In: Zhang S., Wang J., Lu X., Zhou Q. Structures and interactions of ionic liquids, structure and bonding. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 151 (1), 39-77.
- Wang X., Yu L., Jiao J., Zhang H., Wang R., Chen H. (2012). Aggregation behavior of COOH-functionalized imidazolium-based surface active ionic liquid in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 173, 103-107
- Xiu Y., Xiaoyun F., Qintang L., Xiao C., Chuanyi W. (2017). Aggregation behaviors of alkyl ether carboxylate surfactants in water. *Journal of Molecular Liquids*, 227 (1), 161-167.