

Doble efecto de formulación producido por un alto porcentaje de alcohol en sistemas aceite/dodecil sulfato de sodio/pentanol/agua y posible alteración del EACN del aceite

Dual formulation effect produced by a high content in alcohol in oil/sodium dodecyl sulfate/pentanol/water systems and resulting shift in oil EACN

Márquez, Ronald *, Bullón, Johnny Forgiarini, Ana

Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP)
Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, 5101.

Mérida –Venezuela.

*marqueyronald@ula.ve

Resumen

Las moléculas de triglicéridos están formadas por tres ésteres de cadenas largas hidrocarbonadas saturadas o insaturadas. Esta estructura proporciona propiedades polares a este tipo de aceites y una baja solubilización por surfactantes convencionales en microemulsiones. En este trabajo se reporta la influencia de la presencia de un alcohol lipofílico (pentanol) sobre el método de estimación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN) del aceite en el sistema aceite triglicérido-dodecil sulfato de sodio-pentanol-agua. La formulación óptima ($HLD=0$) fue determinada por la ocurrencia del comportamiento trifásico o del mínimo de tensión interfacial en un barrido de formulación. Se observa que para los aceites de coco, maíz, soya y almendra el EACN obtenido a través de barridos de formulación con un surfactante aniónico convencional (dodecil sulfato de sodio) y un alto porcentaje de pentanol es inferior al EACN que se obtiene utilizando surfactantes extendidos sin alcohol. Se estima que esta desviación indica la presencia de pentanol en la fase aceite, en forma segregada cerca de la interfase.

Palabras clave: Formulación fisicoquímica, Aceite triglicérido, EACN, pentanol.

Abstract

Triglyceride molecules are composed by three esters with three saturated or un-saturated hydrocarbon chains. Polar properties and low solubilization by conventional surfactants in microemulsions are inherent to these types of oils due to their structure. In this work, the presence of a lipophilic alcohol (pentanol) influences the estimation of the Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) of the oil in the the triglyceride oil-sodium dodecyl sulfate-pentanol-water system. Optimum formulation ($HLD=0$) was determined through formulation scans at the three-phase behavior or the minimum interfacial tension. It is observed that for coconut, corn, soybean and almond oils, the EACN obtained with a conventional anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) and a high percentage of pentanol is lower to those measured using extended surfactants. It is assumed that this deviation is due to a segregation of the pentanol in the oil phase, segregated close to interface.

Palabras clave: Physicochemical formulation, Triglyceride oil, EACN, pentanol

1 Introducción

Los triglicéridos son lípidos que consisten en una molécula de glicerol esterificada con tres ácidos grasos. La naturaleza de los residuos de ácidos grasos, la longitud de la cadena hidrocarbonada y su grado de saturación, determi-

nan sus propiedades. Estos aceites poseen propiedades polares pero baja solubilidad en agua y, debido a su estructura, no forman microemulsiones con la mayoría de los surfactantes (Miñana y col., 1995). Su incorporación en forma de emulsiones y/o microemulsiones ha sido estudiada en años recientes como componentes naturales en productos alimenticios, farmacéuticos y cosméticos (Huang y col., 2004, Bu-

llón y col., 2007, Thakur y col., 2007, Márquez y col., 2008), particularmente por su alta solubilización en sistemas formulados con surfactantes extendidos (Miñana y col., 1995, Phan y col., 2010).

Se sabe desde hace mucho tiempo que las propiedades de los sistemas surfactante-aceite-agua (SOW) dependen de la naturaleza de los componentes así como de la temperatura, y poco a poco se ha tratado de cuantificar los efectos. Los sistemas surfactante-agua-aceite en el equilibrio han sido estudiados midiendo la evolución de la tensión interfacial cuando se cambia una variable de formulación, correspondiendo el mínimo de tensión interfacial a la llamada formulación óptima (Salager 1977, Salager y col., 1979, Bourrel y col., 1980, Salager y col., 2013A). Algunas correlaciones empíricas para la obtención de la formulación óptima para una tensión interfacial mínima o un comportamiento de tres fases han sido reportadas para varios tipos de surfactantes y mezclas (Salager y col., 1979, Bourrel y col., 1980B, Salager y col., 2000). La determinación de la formulación óptima se realiza a través de barridos de formulación, cambiando una variable a la vez, por ejemplo, la salinidad del sistema y obteniendo el valor de esta variable donde se posee mínima estabilidad o un mínimo de la tensión interfacial como se presenta en la figura 1 (Salager y col., 2001).

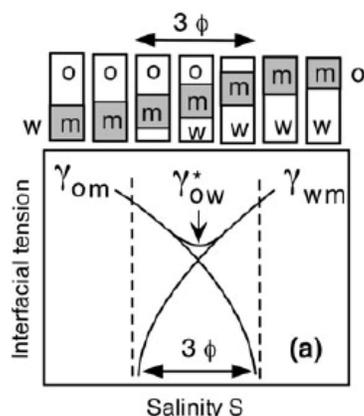


Fig. 1 Relación entre la tensión interfacial y la formación de la fase de microemulsión bicontinua en un barrido de salinidad (Salager y col., 2001).

La Desviación Hidrofílica-Lipofílica (HLD), introducido por Salager y col., 2000 es una correlación presentada a través de una expresión numérica adimensional que reúne la contribución de todas las variables de formulación (naturaleza del surfactante y del aceite, tipo y cantidad del electrolito y el alcohol, temperatura), la cual se deriva del concepto de Diferencia de Afinidad del Surfactante (SAD), el cual es el cambio de energía libre de una molécula de surfactante cuando es transferida del aceite al agua (Salager y col., 1979, Salager y col., 2001, Celis y col., 2008, Salager y col., 2013A). Para surfactantes aniónicos el SAD/RT o HLD está dado por:

$$\text{HLD} = \ln S - k \text{ACN} + \sigma + f(A) - a_t(T-25) \quad (1)$$

La expresión numérica del HLD incluye las variables que pueden modificar la formulación fisicoquímica de sistemas SOW, las cuales son: la salinidad del sistema S (% NaCl), número de carbonos del n -alcano ACN, características del surfactante σ , $f(A)$ es la contribución del alcohol en la formulación y ΔT es la diferencia de temperatura con respecto a la referencia (25 °C). Donde la formulación óptima corresponde a un valor de $\text{HLD}=0$, lo cual significa que la interacción del surfactante con la fase acuosa es exactamente la misma que con la fase aceite.

En la formulación óptima, la salinidad óptima S^* está dada por:

$$\ln S^* = k \text{ACN} - \sigma - f(A) - a_t(T-25) \quad (2)$$

El concepto de formulación óptima generalizada expresado por la ecuación anterior en base a un barrido de salinidad, hace uso del llamado Número de Carbonos del Alcano Equivalente (EACN por sus siglas en inglés) el cual es el número de carbonos de un alcano lineal que posee un comportamiento equivalente en la formulación óptima al del aceite estudiado (generalmente polar) y se utiliza para cuantificar la contribución de una fase oleosa que no es un n -alcano. Este concepto fue introducido por Cash y col. en 1977, y presentado por Graciaa y col. en 1993. Se ha mostrado que cuando la polaridad del aceite aumenta, su valor de EACN disminuye (Miñana y col., 1995).

El concepto de EACN ha sido utilizado al principio para caracterizar un crudo (Salager y col., 1979, Salager y col., 1980, Salager y col., 2013A, 2013B), y más adelante en varias otras aplicaciones, entre ellas, en la clasificación de aceites polares como aceites triglicéridos, hidrocarburos clorados, ésteres de ácidos grasos y terpenos (Miñana Pérez y col., 1995, Kunieda y col., 2001, Nardello y col., 2003, Engelskirchen y col., 2006, Queste y col., 2007, Bouton y col., 2009, Ontiveros y col., 2013).

El EACN de una mezcla de aceites es calculado aplicando la regla de mezcla lineal siguiente, la cual resulta ser bastante exacta para mezclas de alcanos (Cash y Col., 1977, Bourrel y col., 1988):

$$\text{EACN}_{\text{mix}} = \sum x_i \cdot \text{EACN}_i, \quad (3)$$

donde EACN_{mix} y EACN_i son los números de carbonos del alcano equivalente de la mezcla y de los i componentes, respectivamente, y x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla de aceites.

En presencia de mezclas de aceites se ha encontrado que la composición del aceite que se encuentra en la interfase se desvía de la composición inicial del aceite cuando la polaridad de los componentes del aceite son diferentes (Nagarajan y col., 1984, Graciaa y col., 1993), para estas mezclas, se puede presentar la segregación de los aceites más polares hacia la interfase, lo que genera la disminución del EACN del aceite y por lo tanto influye en el comportamien-

to de fase del sistema.

Graciaa y col., 1993 introdujeron el concepto de "lipophilic linker", en el cual un anfifilo de tipo co-surfactante particularmente lipofílico que se adsorbe en la interfase (o la fase media) y se mezcla con el surfactante principal modifica la formulación fisicoquímica del sistema, particularmente, incrementando la solubilización de aceites polares en un WIII. Esta sustancia, además, en la fase aceite es una sustancia oleosa muy polar respecto a la(s) otra(s) y como consecuencia se acumula en la zona del aceite cerca de la interfase (Salager y col., 2005A). A medida que el aceite sea más polar se promueve la segregación de alcoholes o ácidos carboxílicos hacia la fase oleosa. Los alcoholes pueden tener un comportamiento de co-surfactante hidrofílico, co-surfactante lipofílico, y pueden segregarse, comportándose, además, como un aceite polar y disminuir el EACN, como es el caso de sistemas en presencia de pentanol y octadecanol (Graciaa y col., 1993, Miñana y col., 1995, Zhou y Rhue 2001, Zhang y col., 2002).

En este trabajo se estudia el efecto de un alcohol lipofílico de cadena corta, el n-pentanol, en la estimación del número de carbonos del alcano equivalente (EACN) de aceites triglicéridos.

2 Experimental

El surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio (DSS) fue obtenido de Riedel de Haën (Alemania). Los alcanos lineales (Pentano, Hexano, Octano, Decano, Dodecano, Tetradecano) fueron proveídos por Sigma Aldrich (EE.UU.). El dodecanol es de grado analítico, obtenido de Quideco, Venezuela.

Los aceites triglicéridos de coco, soya, maíz y almendra son de origen comercial ($\rho_{@25^{\circ}\text{C}} = 0,92$). El cloruro de sodio fue obtenido de J.T. Baker (México) y pentanol de Sigma Aldrich (EE.UU.), ambos son de grado analítico. El queroseno utilizado es un corte medio de refinería en gran proporción de alcanos con un EACN de 8,6, es decir algo intermedio entre octano y nonano. Se utilizó agua doblemente destilada.

Comportamiento de fase.

El comportamiento de fase fue estudiado de acuerdo al procedimiento estándar (Salager 1979). El surfactante hidrofílico es introducido como una solución acuosa. Las cantidades apropiadas de agua, surfactante, aceite y alcohol fueron introducidas en tubos de ensayo graduados. Las muestras fueron agitadas suavemente varias veces y dejadas en un baño termostático a 25 °C durante el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio termodinámico antes de su evaluación. La formulación óptima corresponde al punto donde la tensión interfacial es mínima o donde la fase media de microemulsión solubiliza cantidades iguales de aceite y agua.

Los experimentos fueron llevados a cabo como un barrido unidimensional, la salinidad de la fase acuosa fue variada sistemáticamente entre 1 y 10% p/v manteniendo los otros parámetros en un valor constante. En la primera serie de experimentos las salinidades óptimas de alcanos lineales fueron obtenidas con volúmenes iguales de fase acuosa y oleosa en el sistema (WOR=1 v/v) identificando el sistema trifásico en el cual el volumen de fase acuosa y fase oleosa en exceso son iguales.

En la segunda serie de experimentos las salinidades óptimas de los aceites de coco, soya, maíz, almendra y dodecanol fueron obtenidas, determinando el mínimo de tensión interfacial debido a que en estos sistemas no se forma un sistema WIII de microemulsión bicontinua por la poca solubilización de los aceites polares con surfactantes como el SDS. La concentración de DSS fue mantenida en 0,57 %p/v y un 5 % de pentanol, la temperatura fue de 25°C para los aceites triglicéridos y 50°C para el dodecanol debido a que el punto de fusión del dodecano es 24°C y además este forma cristales líquidos a temperaturas inferiores a 50°C.

Tensión interfacial.

La tensión interfacial entre las fases acuosa y oleosa fue medida usando un tensiómetro de gota giratoria de temperatura controlada modelo TGG-110 (Laboratorio FIRP-CITEC, Mérida-Venezuela). La tensión interfacial fue calculada de acuerdo a Vonnegut (1942) quien consideró la gota de aceite en rotación con la forma de un cilindro con radio r , longitud l y bordes hemisféricos. Para una relación de longitud/diámetro de la gota > 4 la tensión interfacial es dada por

$$\gamma = \Delta\rho \omega^2 R^3/4 \quad (4)$$

donde γ es la tensión interfacial en mNm^{-1} , R es el diámetro de la gota en m , $\Delta\rho$ es la diferencia de las densidades de las dos fases en g/cm^3 y ω la velocidad angular en rad/s (Salager 2005B).

3 Resultados y discusión

La formación de una fase de microemulsión bicontinua en la formulación óptima en sistemas alcano lineal/DSS/pentanol/fase acuosa ha sido estudiada para obtener modelos que permitan relacionar los parámetros de formulación con el comportamiento de fase de los sistemas SOW (Salager y col., 2001). En la Tabla 1 se muestra la composición de los aceites triglicéridos utilizados en el presente estudio: coco, maíz, soya y almendra con respecto a la longitud de la cadena hidrocarbonada y grado de saturación de los ácidos grasos que los conforman (Flick 1998).

Tabla 1: Composición de aceites triglicéridos (Flick, 1998)

Composición de Aceites					
Ácido graso		Coco	Maíz	Soya	Almendra
C8	Caprílico	7,6			
C10	Cáprico	7,3			
C12	Láurico	48,2			
C14	Mirístico	16,6		0,1	
TOTAL C8-C14		79,7		0,1	
C16	Palmitico	8	11,5	10,5	9
C16:1	cis-9-hexadecenoico	1			
TOTAL C16		9	11,5	10,5	9
C18	Estearico	3,8	2,2	3,2	1
C18:1	Oleico	5	26,6	22,3	72
C18:2	Linoleico	2,5	58,7	54,5	18
C18:3	Linolénico		0,8	8,3	
TOTAL C18		11,3	88,3	88,3	91
C20	Eicosánico		0,2	0,2	
C20:1	Cis-9-eicosenoico			0,9	
TOTAL C20			0,2	1,1	
C22	Docosanoico				
TOTAL		100	100	100	100

Hace unos 20 años (Miñana y col., 1995) y en estudios más recientes (Witthayapanyanon y col., 2006, Phan y col., 2010, Forgiarini y col., 2010) usando surfactantes extendidos, se ha determinado que la estructura y grado de saturación de las moléculas que conforman los aceites triglicéridos modifican su EACN medido al comparar estos resultados con aquellos obtenidos con n-alcenos en ausencia de alcohol como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2: Características de aceites triglicéridos (Miñana y col., 1995, Phan y col., 2010)

Aceite	Número promedio de carbono de las cadenas saturadas	Fracción de insaturados	Número promedio de dobles enlaces en insaturados	EACN
Coco	12,5	8,5	1,3	10,25
Maíz	16,3	87	1,7	15
Soya	16,5	85	1,7	16
Almendra	16,2	90	1,2	17

En la Figura 2 se estudia la influencia de la concentración del alcohol y una variable de formulación, en este caso la salinidad, sobre el comportamiento de fase para sistemas con fases oleosas compuestas por un aceite apolar como el queroseno (Izq.) y una polar aceite de soya (Der.). La formulación óptima se determinó en el caso del queroseno visualmente a través de la microemulsión bicontinua WIII presente, mientras que en el sistema con aceite de soya, al no presentarse microemulsión bicontinua, la salinidad a la formulación óptima se obtuvo a través de la medición de la

tensión interfacial. Se observa que existe una relación lineal entre el % de Pentanol y el % de salinidad en ambos casos, lo cual puede presentarse debido a que la contribución $f(A)$ del alcohol se comporta de forma proporcional con la concentración del alcohol $f(A) = mA$, donde A es la concentración del alcohol y m una constante. Zhou y col., 2001 y Zhang y col., 2002 muestran que para una relación molar de dodecil sulfato de sodio a pentanol mayor a 1: 3 (la cual correspondería a 0,67% de pentanol para un 0,57% de DSS presente en el sistema) la interfase se satura de pentanol y por lo tanto a concentraciones mayores (en este trabajo de 5% de pentanol) se segrega de manera importante a la fase aceite. El mismo fenómeno ocurre tanto para el queroseno como para un aceite polar como el aceite de soya. El EACN obtenido utilizando la ecuación $HLD=0$ para este sistema resultó para el queroseno de 8,6 y para el aceite de soya de 8,1.

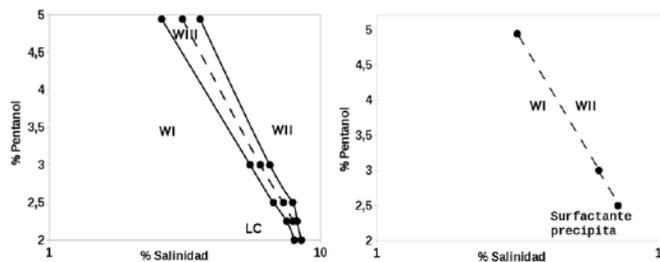


Fig. 2. Diagrama de fases del sistema DSS/Queroseno (EACN =8,6)/fase acuosa/pentanol (Izq.) y DSS/Aceite de soya/fase acuosa/pentanol (Der.). WOR = 1, %DSS = 0,57 %p/v, T = 25°C.

En la figura 3 se presentan las salinidades en la formulación óptima de los alcanos lineales pentano, hexano, heptano, decano, dodecano y tetradecano.

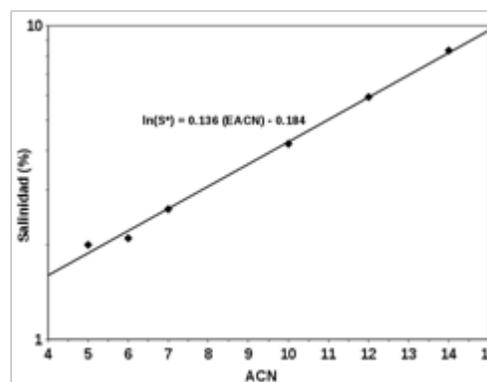


Fig. 3. Salinidad óptima (S*) en función del ACN de hidrocarburos alifáticos (pentano, hexano, heptano, decano, dodecano, tetradecano). WOR = 1, 0,57 %p/v de DSS, 5 % de pentanol, T = 25°C.

En la ecuación de HLD para este sistema:

$$HLD = \ln S - k ACN + \sigma + f(A) - at(T-25) \tag{5}$$

se tiene que $k = 0,1$, $\sigma = -3$, $a_i = -0,01$ y $f(A)$ se asume como una constante. De esta manera, la relación lineal entre la S^* y el ACN de los alcanos lineales es la siguiente:

$$\ln S^* = 0,163 \text{ EACN} - 0,184 \quad (6)$$

En la figura 3 se observa que un incremento del ACN implica un aumento de la salinidad en la formulación óptima.

En las Figura 4 se presentan las medidas de tensión interfacial en función de la salinidad en los sistemas aceite triglicérido-DSS-pentanol-fase acuosa y dodecanol-DSS-pentanol-fase acuosa. Se observa que la salinidad óptima para el aceite de coco fue la más baja, seguida por los aceites de maíz, almendra y soya, esto se debe a que un aumento del EACN del aceite es balanceado por un incremento de la salinidad en la ecuación de HLD, por lo tanto, el predominio de ácidos grasos de 12 carbonos en los triglicéridos del aceite de coco hace que su EACN sea menor con respecto a los aceites de maíz, almendra y soya, donde predominan los ácidos grasos oléico y linoléico de 18 carbonos. La salinidad óptima del dodecanol como aceite se obtuvo para observar el efecto del grupo OH sobre el EACN de aceites polares, particularmente el efecto del OH en la disminución del EACN del pentanol, el cual se comporta en este caso como un aceite polar que disminuye el EACN de la mezcla de aceites presentes en el sistema.

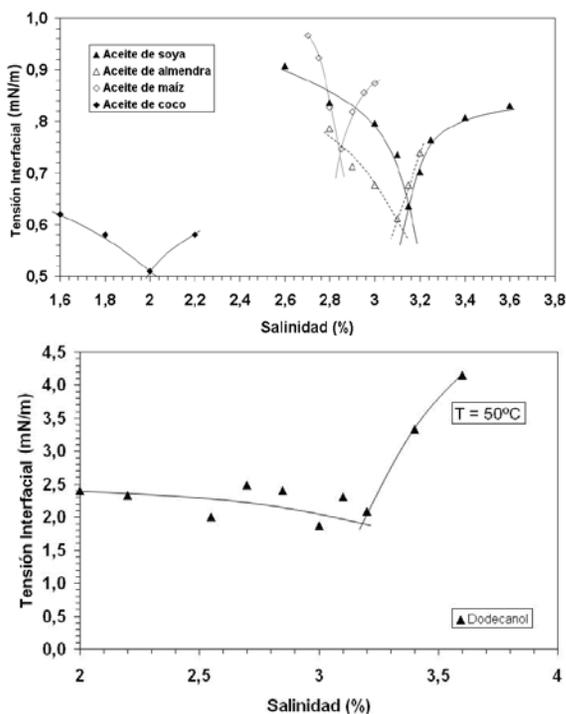


Fig. 4. Medidas de tensión interfacial en función de la salinidad de la fase acuosa en los sistemas DSS/aceite triglicérido/fase acuosa/pentanol (Arriba) y DSS/dodecanol/fase acuosa/pentanol (Abajo). WOR = 1, %DSS = 0,57 %p/v, 5 % de pentanol, T = 25°C y 50°C respectivamente.

La obtención de la salinidad en la formulación óptima

fue utilizada para calcular el EACN de los aceites dodecanol, coco, maíz, soya y almendra, esta determinación se realizó asumiendo que el $f(A)$ tanto para los sistemas de alcanos lineales como de aceites polares es constante.

En la Fig. 5 se presenta la relación de la salinidad en la formulación óptima (S^*) en función del ACN del sistema alcano lineal/DSS/pentanol/fase acuosa a 25 y 50 °C y los EACN de los aceites triglicéridos de coco, maíz, soya, almendra y el dodecanol, los cuales fueron calculados a partir de la correlación entre $\ln(S^*)$ y el EACN, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.

Como ejemplo, el EACN del aceite de soya se obtuvo a través de la ecuación:

$$\ln 3,15 = 0,163 \text{ EACN} - 0,184 \quad (7)$$

Siendo el EACN calculado de 8,1. Este también se puede determinar gráficamente como se muestra en la Fig. 5.

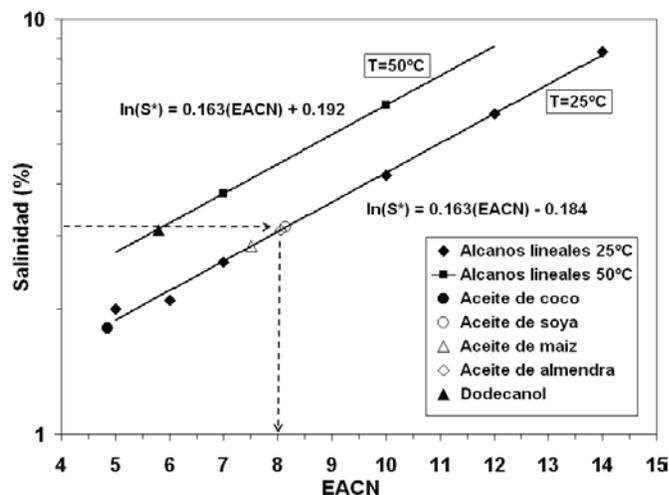


Fig. 5. Relación entre la salinidad óptima y el ACN de alcanos lineales a 25°C y 50°C para el sistema DSS/aceite/fase acuosa/pentanol y determinación del EACN de los aceites triglicéridos de coco, soya, maíz, almendra y del dodecanol.

Tabla 3: EACN de los aceites obtenidos con barridos de formulación de DSS

Aceite	Salinidad óptima S^*	EACN	EACN con surf extendidos
Dodecanol	3,2 ^(50°C)	6	No reportado
Coco	2	4,3	10,25
Maíz	2,85	7,5	15
Soya	3,15	8,1	16
Almendra	3,1	8,1	17

Los EACN de aceites triglicéridos han sido estudiados por diferentes autores (Miñana y col., 1995, Salager y col., 2001, Phan y col., 2010). Los EACN de los aceites de coco, maíz, soya y almendra mostrados en la tabla 2 fueron obtenidos

nidos utilizando surfactantes extendidos aniónicos y sin alcohol, y por lo tanto son valores confiables debido a que no hay influencia del alcohol como co-surfactante o como aceite polar. Se observa que para estos aceites el EACN obtenido a través de barridos de formulación con DSS (Tabla 3) es inferior a los medidos utilizando surfactantes extendidos. Este fenómeno se debe probablemente a la presencia del pentanol como aceite más polar (que el resto del aceite) segregado cerca de la interfase. Por el hecho de que el cambio de concentración del pentanol entre 4 y 5% sigue alterando la formulación en forma casi lineal, se puede pensar que el efecto del alcohol en la interfase y en la fase aceite sigue variando a este nivel de concentración.

Conclusiones

Se encontró que el EACN aparente de los aceites de coco, maíz, soya y almendra obtenidos mediante barridos de salinidad con una formulación con dodecil sulfato de sodio y 5% de n-pentanol es inferior a los EACN estimados utilizando surfactantes extendidos sin alcohol. Este fenómeno se debe probablemente a la presencia del pentanol como aceite más polar (que el resto del aceite) segregado cerca de la interfase. En consecuencia se necesitarán estudios adicionales más sofisticados para separar los dos efectos, bien sea con alcoholes que son solo lipophilic linkers o con alcoholes menos hidrófobos que son solo cosurfactantes. La comprensión de esta influencia dual puede ser interesante para analizar el papel de los asfaltenos como surfactante y como aceite polar en sistemas crudo/agua.

Agradecimientos

A los investigadores y personal técnico del Laboratorio FIRP, particularmente al Profesor Jean-Louis Salager por su ayuda en la preparación de este artículo.

Referencias

- Bourrel M, Koukounis C, Schechter R, Wade W, 1980A, Phase and interfacial tension behavior of nonionic surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1(1), pp. 13-35.
- Bourrel M, Salager JL, Schechter RS, Wade WH, 1980B, A Correlation for Phase Behavior of Nonionic Surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 75, pp. 451.
- Bourrel M, Schechter RS, 1988, *Microemulsions and Related Systems*, Dekker, New York, pp. 335-392.
- Bouton F, Durand M, Nardello V, Serry M, Aubry JM, 2009, Classification of terpene oils using the fish diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) scale. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 338(1), pp. 142-147.
- Bullón J, Molina J, Márquez R, Vejar F, Scorzza C, Forgiarini A, 2007, Nano-emulsificación de aceites triglicéridos para uso parenteral mediante un método de baja energía, *Revista Técnica Univ. del Zulia*, Volumen 30 edición especial.
- Cash L, Cayias JL, Fournier G, Macallister D, Schares T, Schechter RS, Wade WH, 1977, The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 59, pp. 39.
- Celis MT, Manchego L, Contreras M, Forgiarini A, Vejar F, Márquez L, Salager JL, (2008), Efecto del polímero carboximetil celulosa de sodio sobre la inversión de emulsiones. *Ciencia e Ingeniería*, 29(2), pp. 115-122.
- Engelskirchen S, Elsner N, Sottmann T, Strey R, (2007), Triacylglycerol microemulsions stabilized by alkyl ethoxylate surfactants—a basic study: phase behavior, interfacial tension and microstructure. *Journal of Colloid and Interface science*, 312(1), pp. 114-121.
- Flick E W, 1988, *Industrial Solvents Handbook*, 5ta ed., Noyes Data Corporation, New Jersey.
- Forgiarini AM, Scorzza C, Velásquez J, Vejar F, Zambrano E, Salager JL, 2010, Influence of the mixed propoxy/ethoxy spacer arrangement order and of the ionic head group nature on the adsorption and aggregation of extended surfactants. *Journal of surfactants and detergents*, 13(4), pp. 451-458.
- Graciaa A, Lachaise J, Cucuphat C, Bourrel M, Salager JL, 1993, Interfacial Segregation of an Ethyl Oleate/Hexadecane Oil Mixture in Microemulsion Systems, *Langmuir* Vol. 9, pp. 1473-1478.
- Huang L, Lips A, Co CC, 2004, Microemulsification of Triglyceride Sebum and the Role of Interfacial Structure on Bicontinuous Phase Behavior, *Langmuir*, Vol. 9, pp. 3559.
- Kunieda H, Horii M, Koyama M, Sakamoto K, 2001, Solubilization of polar oils in surfactant self-organized structures, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 236, pp. 78.
- Márquez R, Bullón J, Márquez L, Cárdenas A, Briceño MI, Forgiarini A, 2008, Rheological changes of parenteral emulsions during phase-inversion emulsification, *Journal of Dispersion Science and Technology* Vol. 29 (4), pp. 621-627.
- Miñana-Pérez M, Graciaa A, Lachaise J, Salager JL, 1995, Solubilization of polar oils with extended surfactants, *Colloids Surfaces A*, Vol. 100, pp. 217.
- Nagarajan R, Ruckenstein E, 1984, en: K.L.Mittal, B. Lindman (Eds.), *Surfactants in Solution*, vol. 2, Plenum, New York, pp. 923-947.
- Nardello V, Chailloux N, Poprawski J, Salager JL, Aubry JM, 2003, HLD concept as a tool for the characterization of cosmetic hydrocarbon oils, *Polymer International*, Vol. 52(4), pp. 602.
- Ontiveros, JF, Pierlot C, Catté M, Molinier V, Pizzino A, Salager JL, Aubry JM, 2013, Classification of ester oils according to their Equivalent alkane carbon number (EACN) and asymmetry of fish diagrams of C 10 E 4/ester oil/water systems. *Journal of colloid and interface science*, 403, pp. 67-76.
- Phan T, Harwell JH, Sabatini DA, 2010, Effects of Triglyceride Molecular Structure on Optimum Formulation of Sur-

- factant-Oil-Water Systems, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 13-2 pp. 189-194
- Queste S, Salager JL, Strey R, Aubry JM, 2007, The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams. *Journal of colloid and interface science*, 312(1), 98-107.
- Salager JL, 1977, Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures: Phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension (Doctoral dissertation, University of Texas at Austin).
- Salager JL, Morgan JC, Schechter RS, Wade WH, Vasquez E, 1979, Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 19(02), pp. 107-115.
- Salager JL, Quintero L, Ramos E, Andérez JM, 1980, Properties of Surfactant-Oil-Water Emulsified Systems in the Neighborhood of Three Phase Transition. *J. Colloid Interface Sci.* 77, 288.
- Salager JL, 1996, Quantifying the concept of physico-chemical formulation in surfactant-oil-water systems—state of the art. In *Trends in Colloid and Interface Science* (pp. 137-142). Steinkopff.
- Salager JL, Marquez N, Graciaa A, Lachaise J, 2000, Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation. *Langmuir*, 16(13), pp. 5534-5539.
- Salager JL, Anton RE, Anderez JM, Aubry JM, 2001, Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, en *Techniques de l'ingénieur*, volume génie des procédés, article J2157.
- Salager JL, Antón RE, Sabatini DA, Harwell JH, Acosta EJ, Tolosa L, 2005A, Enhancing solubilization in microemulsions. *State of the Art and current trends, J. Surfactants Detergents* Vol. 8, pp. 3.
- Salager JL, 2005B, Principio del tensiómetro de gota giratoria. Cuaderno FIRP S705-A.
- Salager JL, Forgiarini AM, Bullón J, 2013A, How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 1. Optimum formulation for simple surfactant-oil-water ternary systems. *Journal of Surfactants and Detergents*, 16(4), pp. 449-472.
- Salager JL, Forgiarini AM, Márquez L, Manchego L, Bullón J, 2013B, How to attain an ultralow interfacial tension and a three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 2. Performance improvement trends from Winsor's premise to currently proposed inter- and intra-molecular mixtures. *Journal of surfactants and detergents*, 16(5), pp. 631-663.
- Thakur RK, Villette C, Aubry JM, Delaplace G, 2007, Spectrophotometric method associated with formulation scans for application of hydrophilic-lipophilic deviation concept in food emulsions, *Colloid and Surfaces A*, Vol. 301, pp. 469-474.
- Vonnegut B, 1942, *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 13 (6), pp. 6-9.
- Witthayapanyanon A, Acosta EJ, Harwell JH, Sabatini DA, 2006, Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 9 (4), pp. 331-339
- Zhou M, Rhue RD, 2001, Effect of Pentanol Partitioning on Solubilization of Tetrachloroethylene and Gasoline by Sodium Dodecyl Sulfate Micelles, *J Colloid Interface Sci.* Vol. 241(1), pp. 199-204.
- Zhang L, Luo L, Zhao S, Yu J, 2002, Studies of Synergism/Antagonism for Lowering Dynamic Interfacial Tensions in Surfactant/Alkali/Acidic Oil Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 249, pp. 187-193.

Recibido: 05 de Julio de 2015

Aceptado: 15 de Febrero de 2015

Márquez, Ronald: Ingeniero Químico de la Universidad de los Andes (Merida-Venezuela) y actualmente se encuentra realizando estudios Doctorales en el área de Reología Interfacial en aplicaciones de Deshidratación de crudo y Recuperación mejorada de petróleo. Es profesor e investigador del Laboratorio FIRP desde hace 10 años.

Bullon, Johnny: Ingeniero Químico de la Universidad de los Andes (Merida-Venezuela) y Ph.D. del European Membrane Science and Technology Institute en la Universidad Montpellier 2 (Francia). Actualmente es profesor y director del Laboratorio FIRP, con líneas de investigación en el campo de membranas y procesos de separación relacionados con sistemas con surfactantes y emulsiones. Correo electrónico: jbullon@ula.ve

Forgiarini, Ana M.: Ingeniero Químico con M.Sc en Ingeniería Química en la Universidad de los Andes (Merida-Venezuela). Recibió su Ph.D. de la Universidad de Barcelona (España) y permaneció durante un año como investigador postdoctoral en la Universidad de Carolina del Norte (EE.UU). Es actualmente Director adjunto del Laboratorio FIRP, y jefe del grupo de investigación y desarrollo de micro y nanoemulsiones, particularmente con aplicaciones en producción de petróleo. Correo electrónico: anafor@ula.ve

