

# Caracterización Físicoquímica de Noveles Tensoactivos Alquicarboxilatos de par Iónico. (Physicochemical characterization of novel amphiphilic of type ion pairs alkylcarboxylates)

Belgica Bravo<sup>1</sup>, Maira Jiménez<sup>2</sup>, Gerson Chávez<sup>1</sup>, Nelson Marquez<sup>1</sup>, Nacarid Delgado<sup>1</sup>, Milangel Luzardo<sup>1</sup>, Iran Parra<sup>3</sup> Mariana Collins<sup>1</sup>, Ana Cáceres<sup>2</sup>  
Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia (LUZ), Maracaibo, Venezuela<sup>1</sup>.

Laboratorio de Desarrollo de Métodos de Análisis, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia (LUZ), Maracaibo, Venezuela<sup>2</sup>.

Laboratorio de Instrumentación Analítica, Facultad de Agronomía, Universidad del Zulia (LUZ), Maracaibo, Venezuela<sup>3</sup>.  
belgicabravo@gmail.com<sup>1</sup>

Fecha de recepción: 08/04/2017

Fecha de aceptación: 10/11/2017

Pág: 30– 41

## Resumen

Los ácidos carboxílicos grasos procedentes de fuentes naturales son sustancias anfífilas fundamentales para la preparación de agentes tensoactivos de uso doméstico e industrial. Por tal razón, se preparó una novedosa clase de compuestos de estructura orgánica de tipo alquilcarboxilatos de imidazolio, obtenidos a través de una reacción sencilla ácido carboxílico/imidazol en proporciones equimolares a temperatura ambiente. La caracterización por FTIR dio evidencias de la formación de los compuestos alquilcarboxilatos de imidazolio ( $[\text{Imi}][\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2]$ ). A través de medidas de tensión interfacial y conductividad se estimaron las propiedades tensoactivas de estos nuevos anfífilos. Los compuestos obtenidos disminuyeron de manera considerable la tensión interfacial presentando baja cmc y por lo tanto una mayor actividad interfacial. El estudio de conductividad permitió determinar el grado de disociación ( $\alpha$ ) de estas nuevas especies, el cual disminuye con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada ( $n$ ).

**Palabras Clave:** Ácidos carboxílicos grasos, surfactante de par iónico; tensión interfacial, variables físicoquímicas.

## Abstract

Fatty carboxylic acids from natural sources are amphiphilic substances essential to the preparation of surfactants in domestic and industrial use. For this reason,

a novel compounds formed by organic counterion alkylcarboxylates imidazolium type, obtained through a single reaction carboxylic acid/imidazol in equimolar proportions at room temperature was prepared. FTIR spectrometry characterization gives evidence of the formation of the imidazolium alkyl carboxylates compounds ( $[\text{Imi}][\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2]$ ). Through interfacial tension and conductivity measurements were estimated surfactant properties of these new amphiphiles. The obtained compounds considerably reduced the interfacial tension presenting low critical micelle concentration (cmc) and therefore a greater interfacial activity. Conductimetric measurements allowed determination of the degree of ionization of the micelle ( $\alpha$ ) of these surfactants which decreases when increasing the anionic alkyl chain length (n).

**Keywords:** carboxylic fatty acids, ion-pair surfactant, interfacial tension, physicochemical variables.

## Introducción

Los ácidos grasos son los más sencillos y principales componentes de los lípidos. Su estructura ilustra el modelo general de los mismos, al presentar en su cabeza hidrófila un grupo carboxilato polar y una cola hidrófoba hidrocarbonada no polar, cuya cantidad de carbonos determina su clasificación en cadena corta (menos de 12 átomos carbonos) o cadena larga (más de 12 átomos carbonos) (Sosa, A., Montero, M., Juárez, F., 2009[19]; García, F., Molina, E., García, J., Sánchez, José., Giménez, A., 1993[9]). Hasta la fecha se han conseguido aislar aproximadamente cien clases distintas de ácidos grasos procedentes de animales, plantas, frutos y diversos microorganismos, encontrándose siempre en grupos variados y no de forma aislada, tanto de estructuras saturadas como insaturadas ([19]; Lozano, J., Segura, A., Fernández, A., 2005[14]; Hinzpeter, I., Shene, C., Masson, L., 2006[11]). Los ácidos carboxílicos grasos se comportan como sustancias anfífilas por lo que pueden emplearse en la preparación de agentes tensoactivos. Varios autores se han dedicado a su estudio usando como contraión inorgánico común el sodio, observando así su comportamiento en sistemas agua/aceite [9][11]. Los surfactantes son sustancias anfífilas constituidas por una cabeza polar o hidrofílica compuesta por heteroátomos como O, S, N, P, y una cola no polar o hidrofóbica constituida por cadenas hidrocarbonadas de tipo alquilo o alquil-arilo de 8 a 20 átomos de carbono. Esta molécula presenta dos propiedades, la primera es que puede adsorberse en una interfase disminuyendo así la tensión interfacial y la segunda es que a una concentración determinada llamada concentración micelar crítica puede auto-asociarse formando estructuras organizadas llamadas micelas, dichas propiedades le confieren a la molécula una amplia variedad de aplicaciones.

Los surfactantes de contraión orgánico o de par iónico son compuestos anfífilos formados en su mayoría por un surfactante aniónico de tipo carboxilato unido a una parte orgánica, que conjuntamente alteran la tensión interfacial del sistema agua/hidrocarburo. Los ácidos

grasos presentan limitaciones en cuanto a su escasa solubilidad se refiere, el uso de un contraión orgánico permite incrementar su solubilidad debido al apareamiento iónico (Fameau, A., Zembb, T., 2014[9]; Novales, B., Navailles, A., Nallet, F., 2008[16]). Aunado a esto, la presencia de contraiones proporciona debido a su hidrofobicidad la reducción de la concentración micelar crítica (CMC), promoviendo un mayor grado de unión sobre la superficie micelar (Fameau, A., Ventureira, J., Novales, B., Douliez, J., 2012[8]; McBain, JW., 1928[17]). De esta manera, debido a la transferencia de protón entre un ácido y una base (contraión) se forma un agente tensoactivo de tipo par iónico (Bordes, R., Rbii, K., González-Pérez, A., Franceschi-Messant, S., Pérez, E., 2007[2]; Bordes, R., Vedrenne, M., Coppel, Y., Franceschi, S., Perez, E., Rico-Lattes, I., 2007[3]). Cabe destacar que uno de los hallazgos de mayor interés de este tipo de interacciones viene dado por la capacidad de ensamblaje molecular de los ácidos grasos asociados a contraiones orgánicos (Niraula, B., Seng, T., Misran, M., 2004[15]; Velegol, S., Fleming, Barry, Biggs, B., Wanless, E., Tilton, R., 2000[20]). Debido a la importancia que tiene el conocer los parámetros físicoquímicos de las sustancias tensoactivas para determinar su comportamiento de fase, en el presente estudio se realizaron las medidas de tensión interfacial y de conductividad de una nueva familia de compuestos de contraión orgánico de tipo alquilcarboxilato de imidazolio a fin de evaluar su comportamiento de agregación.

## Metodología

### Preparación de los surfactantes alquilcarboxilatos de imidazolio

Para la preparación de los compuestos alquilcarboxilatos de imidazolio, se utilizaron los ácidos dodecanoico (C12), tetradecanoico (C14) y hexadecanoico (C16) (Merck, 99%), imidazol (Himedia, 99%) y hexano (Burdick& Jackson, HPLC). La obtención de los alquilcarboxilatos de imidazolio se llevó a cabo en proporción equimolar. 20 mmoles del ácido carboxílico (C12, C14, C16) se disolvieron en 50 ml de hexano, luego se añadió el equivalente de 20 mmoles de imidazol. Esta reacción se mantuvo en agitación constante durante 4 horas a 25<sup>o</sup>C. El producto obtenido se conservó a bajas temperaturas (0-4<sup>o</sup>C) para la completa formación de un precipitado blanco. Posteriormente, se filtró al vacío realizando un lavado con hexano frío para eliminar los residuos remanentes. El imidazol es una sustancia incolora que se disuelve fácilmente en agua y etanol, es naturalmente básico y reacciona con ácidos formando el imidazolio donde la adición de un protón se estabiliza por la deslocalización de carga positiva sobre ambos átomos de nitrógeno, dando lugar a dos estructuras en resonancia equivalente, de idéntica energía y aumentando el carácter básico de la molécula por el efecto inductivo (efecto de un sustituyente debido a la polarización permanente de un enlace). En este sentido, la reacción de esta base con los ácidos carboxílicos estudiados produce un compuesto de contraión orgánico en este caso, el catión imidazolio (Figura 1).

El seguimiento de las reacciones obtenidas se llevó a cabo por la técnica de espectrometría FTIR (Shimadzu, 8400S) con un rango de 4000 a 400  $cm^{-1}$ , comparando las bandas de vibración de diferentes grupos funcionales del derivado con el del ácido graso y amina de partida. Para

el análisis FTIR se pesaron 2 mg del derivado y se mezclaron con 148 mg de bromuro de potasio (KBr) para la preparación de las pastillas, luego se homogenizó en un mortero de ágata y se prensó durante 5 minutos a una presión de 10 toneladas. En el esquema 1 se observa un intercambio de protón entre el ácido y la amina, mediante un equilibrio ácido-base. Para que todo el equilibrio se desplace hacia la formación del tensoactivo de par iónico y por ende se obtenga alto rendimiento de producto, es necesario que los reactantes involucrados en la reacción sean solubles en el solvente usado como medio de reacción.

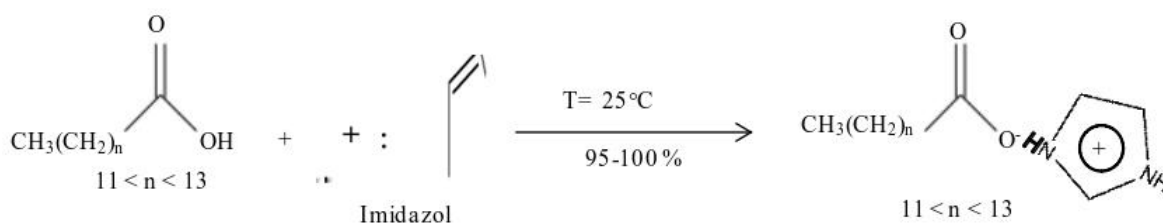


Figura 1: Esquema de Preparación de surfactantes alquilcarboxilatos de imidazolio.

En la Figura 2 se muestra los espectros infrarrojos del compuesto obtenido dodecanoato de imidazolio [Imi][C<sub>11</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>] y del ácido dodecanoico (C<sub>12</sub>). En la figura se aprecia una banda entre y 1700-1750 cm<sup>-1</sup> característica del grupo carbonilo C = O, así como también las bandas de flexión de los enlaces C – H de alifático en 2973 cm<sup>-1</sup> y 3540 cm<sup>-1</sup> del enlace en O-H, en contraste con el derivado de par iónico formado ImiC<sub>12</sub>. Ésta presenta una banda en la región de 3250 cm<sup>-1</sup> característica de la tensión N-H de aminas, en 2973 cm<sup>-1</sup> se destaca la tensión C – H, mientras que en 1660 y 1450 cm<sup>-1</sup> se aprecian bandas que son propias de la tensión asimétrica y simétrica del grupo carboxilato CO<sub>2</sub><sup>-</sup> formado.

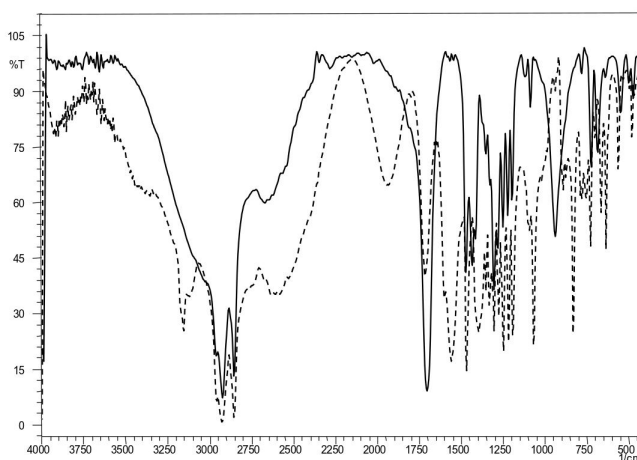


Figura 2: Espectro FTIR del dodecanoato de imidazolio (...); ácido dodecanoico (-).

## Medidas de tensión superficial

A partir del compuesto obtenido se preparó una solución concentrada de 100 mM. A través de esta solución concentrada, se prepararon soluciones en un intervalo de concentración: 1 a 130 mM para dodecanoato de imidazolio [Imi][C<sub>11</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>], 2,5 a 150 mM para tetradecanoato de imidazolio [Imi][C<sub>13</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>] y 0,1-20mM para hexadecanoato de imidazolio [Imi][C<sub>15</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>] en sistemas agua-querosén; las soluciones se dejaron estabilizar por 24 horas y se midió la tensión interfacial para cada uno empleando el método del anillo de DuNouy (Bordes. R., Holmberg. K., 2011[4]; Domanska, U., Skiba, K., Zawadzki, M., Paduszynski, K., Krolkowski, M., 2013[6]. Con un tiempo de estabilidad de 10 minutos (a 25 °C). Todas las mediciones se realizaron por quintuplicado y en cada caso se reportó el valor promedio.

## Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad fueron realizadas a temperatura de 25 °C, el conductímetro fue calibrado con una solución estándar de *KCl* a 0,01 M. La conductividad de los alquilarboxilatos de imidazolio (n= 12, 14, 16) se midió en mezcla de *n*-BuOH/agua en proporción de 5:95. Se comenzó con soluciones de 5 mM. A partir de esta concentración se realizaron titulaciones sucesivas con la mezcla de *n*-BuOH/agua hasta dilución infinita. La adición de la mezcla se mantuvo igual para los tres compuestos estudiados. Todas las mediciones se realizaron por quintuplicado y en cada caso se reportó el valor promedio.

## Resultados y Discusión

### Estudio de la actividad interfacial de los alquilarboxilatos de imidazolio

De los estudios de tensión interfacial, se puede notar que el exceso superficial máximo ( $\Gamma_{max}$ ) se hace menor a medida que incrementa la longitud de la cadena lipofílica del grupo carboxilato (Tabla 1). Esto indica que al aumentar la cadena, para el caso de estas especies, existe una mayor afinidad por la fase hidrocarbonada en donde se encuentran solubilizadas, lo que dificulta la migración de los mismos a la interfase agua/querosén. Con estos anfífilos se alcanzan tensiones interfaciales considerablemente bajas, lo que los hace atractivos para posibles aplicaciones en la industria petrolera.

Estos valores de  $\Gamma_{max}$  se utilizaron para calcular el  $\Lambda_{min}$  en la interfase agua/querosén. Evidentemente, siendo el  $\Lambda_{min}$  inversamente proporcional al  $\Gamma_{max}$ , es de esperar un aumento de este último parámetro a medida que disminuye el  $\Lambda_{min}$ , que es precisamente lo que se observa. De igual forma, es importante resaltar en la Tabla 1, la poca variación que tienen ambos parámetros para el caso de [Imi][C<sub>11</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>] y [Imi][C<sub>13</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>], mientras que para el [Imi][C<sub>15</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>] se produce una variación considerable con respecto a los otros dos anfífilos, lo cual podría ser atribuido a la alta lipofiliidad de dicha cadena. Además, es preciso destacar también la naturaleza del contraión. Se sabe que el tamaño del grupo hidrofílico es un factor dominante en la determinación de  $\Gamma_{max}$  y  $\Lambda_{min}$  de un surfactante (Wang, X., Yu, L., Jiao,

J., Zhang, H., Wang, R., Chen, H., 2012[21]; Dong, B., Zhao, X., Zheng, L., Zhang, J., Li, N., Inoue, T., 2008[7].) Por lo que se presume que debido a las altas interacciones coulombicas entre la cabeza polar y el catión imidazolio, el cambio de la longitud de la cadena alquilo en el anión no tiene efectos significativos, razón por la cual, no se observan grandes variaciones entre los valores de  $\Gamma_{max}$  y  $\Lambda_{min}$  entre los anfifilos  $[Imi][C_{11}H_{2n+1}CO_2]$  y  $[Imi][C_{13}H_{2n+1}CO_2]$ . Esto sugiere, que para este tipo de moléculas de contraión orgánico de tipo alquilcarboxilato de imidazolio, las interacciones coulombicas predominan o son más importantes que las interacciones de tipo Van der Waals propiamente dicha.

Tabla 1: Parámetros fisicoquímicos encontrados para los alquilcarboxilatos de imidazolio

Surfactante	Actividad Interfacial $\frac{-\gamma}{LnC}$	$\Gamma \times 10^{-10} \pm 0.1\%$ $(\frac{mol}{cm^2})$	$A_{min} \pm 0.01(nm^2)$
$[Imi][C_{11}H_{2n+1}CO_2]$	8,94	3,64	0,46
$[Imi][C_{13}H_{2n+1}CO_2]$	7,67	3,13	0,53
$[Imi][C_{15}H_{2n+1}CO_2]$	2,57	1,05	1,58

### Estudio de conductividad de los alquilcarboxilatos de imidazolio

Las graficas de conductividad de las disoluciones preparadas con la mezcla *n*-BuOH/agua en función de la concentración de surfactante se muestran en la Figura 3. La ruptura observada en esta curva indica el punto de cmc, sus valores se toman como la intercepción de la línea tangente dibujada antes y después de la ruptura. De la misma forma, por extrapolación se obtuvo los valores de conductividad específica en la cmc ( $k_{cmc}$ ). La conductividad por debajo de la cmc se debe a la suma de las contribuciones de los iones libres en solución. Por encima de la cmc, el aumento de la conductividad se limita porque las micelas se están formando, ya que esos agregados tienen una menor movilidad que los iones libres debido a su tamaño y potencial de disociación. En la tabla 2 se resumen los parámetros obtenidos de las medidas de conductividad.

El grado de ionización de las micelas  $\alpha$  se estimó a partir de la proporción de las pendientes por encima y por debajo de la cmc. Como se observa el grado de ionización disminuye con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada debido al cambio en la densidad de carga en la superficie de la micela como fue reportado por Zana (Zana, R. (1980)[22]). Es de notar que, la deshidratación de los contraiones, es un factor clave para el acomodo de los mismos en la capa de Stern. Los contraiones orgánicos como el caso del catión imidazolio, es mucho más voluminoso en comparación con los contraiones inorgánicos de las sales de carboxilatos de sodio por ejemplo, lo que implica una menor solvatación por las moléculas de agua. Esto conlleva a que el catión imidazolio pueda ser adsorbido con mayor facilidad en la superficie micelar de la capa Stern ([8]; Bravo, B., et., al., 2015[5]; Anouti, M., et., al., 2009[1]; Jingjing, J., et., al., 2012[12]).

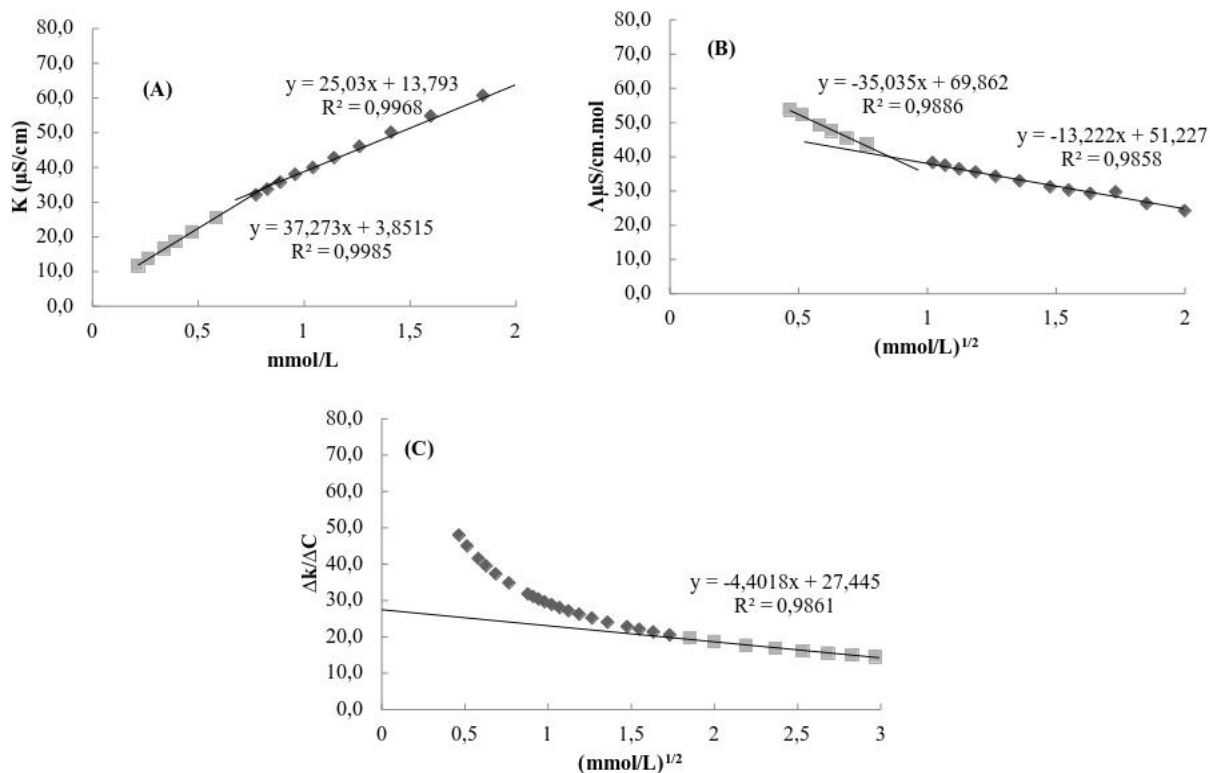


Figura 3: Graficas de conductividad para dodecanoato de imidazolio. (A) variación de la conductividad específica en función de la concentración. (B) variación de la conductividad molar en función de la raíz cuadrada de la concentración. (C) diferencial de conductividad en función de la raíz cuadrada de la concentración.

Una vez obtenidas las conductividades específicas ( $k$ ) se transforman a conductividades molares ( $\Lambda = (k)/C$ ) y se representan frente a la raíz cuadrada de la concentración según la ecuación de Kohlraush

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - b\sqrt{C} \quad (1)$$

donde  $\Lambda_{\infty}$  es la conductividad molar a dilución infinita. En la Tabla 2, se puede notar de igual forma un descenso de estos valores con el aumento de longitud de la cadena alquílica para la serie estudiada alquilcarboxilatos de imidazolio[1].

Tabla 2: Parámetros obtenidos mediante las medidas de conductividad para la familia alquilcarboxilatos de imidazolio en mezcla *n*-BuOH/Agua

Surfactante	CMC (mmol/L)	<i>K</i> $\mu S/cm$	$\alpha$	$\Lambda_{\infty}$ ( $\mu S/cm^2 mol$ )	$\Lambda_M$ ( $\mu S/cm^2 mol$ )
[ <i>Imi</i> ][ $C_{11}H_{2n+1}CO_2$ ]	0,90	34,11	0,67	27,44	69,86
[ <i>Imi</i> ][ $C_{13}H_{2n+1}CO_2$ ]	0,75	14,42	0,66	7,00	55,89
[ <i>Imi</i> ][ $C_{15}H_{2n+1}CO_2$ ]	0,55	14,19	0,39	4,56	53,50

De estos resultados se pueden hacer las siguientes observaciones: Los valores de cmc disminuyen con el incremento de la longitud de la cadena alquílica (Figura 4). Este comportamiento refleja una característica común de los diversos agentes tensoactivos de cola simple (Khan, F., Siddiqui, U., Khan, I., Kabir, D., 2012[13]; Siddiqui, U., Khan, F., Khan, I., Dar, A., Din, K., 2011[18]. El contraion imidazolio es mucho más grandes y menos solvatado comparado con los iones inorgánicos ( $Na^+$ )[4][8][21]. En consecuencia, el catión imidazolio se puede adsorber más fácilmente en la superficie micelar de la capa de Stern, disminuyendo la repulsión de carga entre los cationes y grupos polares que disminuyen la cmc en comparación con los surfactantes de tipo carboxilatos de sodio[21].

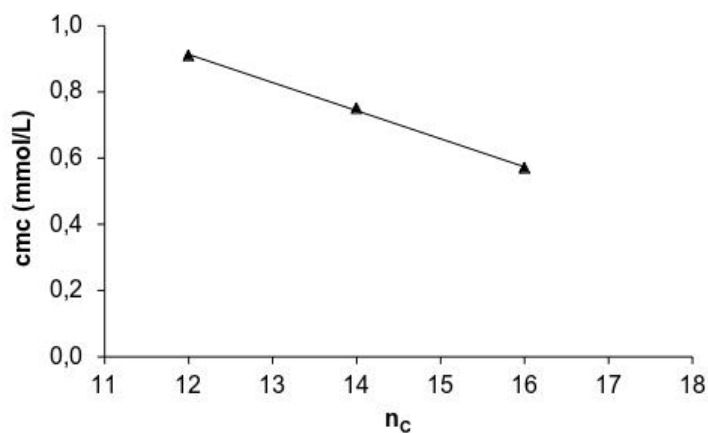


Figura 4: Variación de la cmc en función del número de átomos de carbono de la cadena alquílica,  $n_c$ , para la familia alquilcarboxilatos de imidazolio obtenida mediante medidas de conductividad

En la Figura 5 se muestra una representación hipotética de la micela formada con estas nuevas especies anfífilas alquilcarboxilatos de imidazolio. En función a los resultados obtenidos para el grado de disociación de cada uno de estos compuestos, se puede sugerir que existe una mayor compactación entre el catión imidazolio y el grupo carboxilato a medida que la lipofilidad de la cadena aumenta. Esto implica que, al aumentar la longitud de la cadena el catión imidazolio tiene un mayor efecto en la tensión interfacial



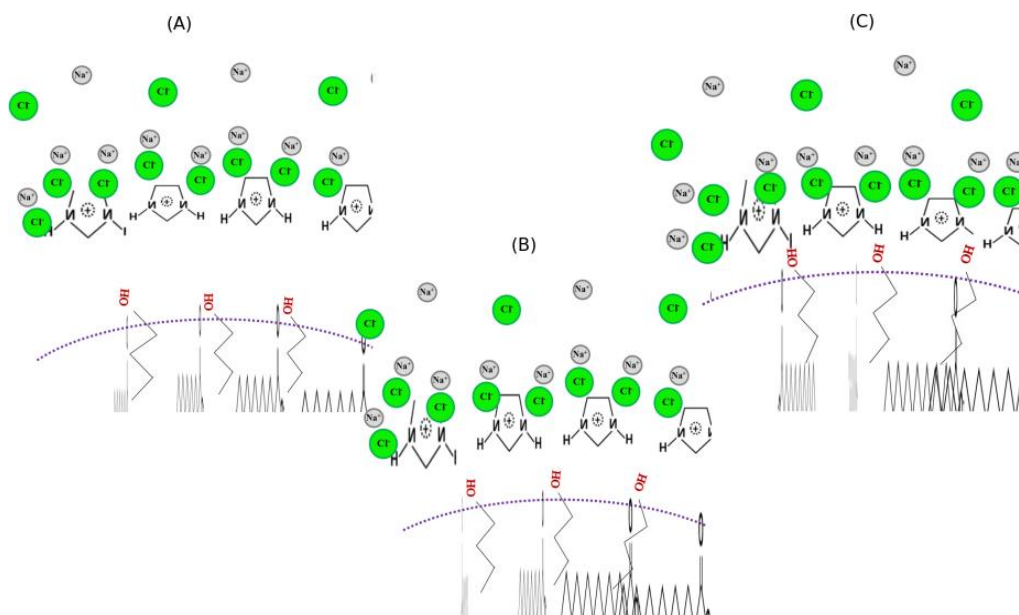


Figura 5: Modelo hipotético de una micela con anfillos de contracción orgánico alquilcarboxilatos de imidazol (A) *ImiC*<sub>12</sub>; (B) *ImiC*<sub>14</sub>; (C) *ImiC*<sub>16</sub>

## Conclusiones

En este trabajo se prepararon y estudiaron novedosos surfactantes de tipo alquilcarboxilatos de imidazolio con  $n = 12 - 16$ . El aspecto novedoso es que se varía la estructura molecular del anión, en lugar del catión. La evaluación de las propiedades tensoactivas de los derivados alquilcarboxilatos de imidazolio demostró que todos disminuyeron la tensión interfacial significativamente, bajo las condiciones en las que se realizaron las mediciones. Estos compuestos han mostrado una mayor capacidad de agregación, incluso para la longitud de cadena alquilo más corta ( $n = 12$ ) que los tensoactivos aniónicos clásicos con cationes inorgánicas. Esto significa que su capacidad para formar micelas se ve reforzada por la naturaleza orgánica del catión.

## Agradecimientos

Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico (CONDES-LUZ) y FONACIT (Ministerio del Poder Popular para Ciencia, Tecnología e Innovación).

## Bibliografía

- [1] Anouti, M., Jones, J., Boisset, A., Jacquemin, J., Caillon-Caravanier, M., Lemordant, D. (2009). *Aggregation behavior in water of new imidazolium and*

- pyrrolidiniumalkylcarboxylatesprotic ionic liquids*. J. Colloid Interface Sci. **340**(1): 104-111.
- [2] Bordes, R., Rbii, K., González-Pérez, A., Franceschi-Messant, S., Pérez, E. (2007). *Novel polimerizable Surfactants from 1:1 mixtures of alkylcarboxylic acids and norbonenemethylenamine*. Langmuir. **23**(14):7526-7530.
- [3] Bordes, R., Vedrenne, M., Coppel, Y., Franceschi, S., Perez, E., Rico-Lattes, I. (2007). *Micelle-vesicle transition of fatty acid based ion-pair surfactants: Interfacial evidence and influence of the ammonium counterion structure*. ChemPhys. **8**(13): 2013-2018.
- [4] Bordes. R., Holmberg. K. (2011). *Physical chemical characteristics of dicarboxylic amino acid-based surfactants*. Colloids Surf. A. **391**(1): 32-41.
- [5] 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 Res. Appl. Chem. **5**, 1:926-930.
- [6] Domanska, U., Skiba, K., Zawadzki, M., Paduszynski, K., Krolikowski, M. (2013). *Synthesis, physical, and thermodynamic properties of 1-alkyl-cyanopyridinium bis(trifluoromethyl)sulfonylimide ionic liquids*. J. Chem. Thermodyn. **56**(1): 153-161.
- [7] Dong, B., Zhao, X., Zheng, L., Zhang, J., Li, N., Inoue, T. (2008). *Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: Micellization and characterization of micelle microenvironment*. Colloids Surf. A. **317**(1):666-672.
- [8] Fameau, A., Ventureira, J., Novales, B., Douliez; J. (2012). *Foaming and emulsifying properties of fatty acids neutralized by tetrabutylammonium hydroxide*. Colloids Surf. A. **403**: 87- 95.
- [9] Fameau, A., Zemb, T. (2014). *Self-assembly of fatty acids in the presence of amines and cationic components*. Adv. Colloid Interface Sci. **207**: 43-64.
- [10] García, F., Molina, E., García, J., Sánchez, José., Giménez, A.(1993). *Cuantificación de ácidos grasos a partir de biomasa microalgal*. Rev. Gras. Actas. **44**(6): 1-2.
- [11] Hinzpeter, I., Shene, C., Masson, L. (2006). *Alternativas biotecnológicas para la producción de ácidos grasos poliinsaturados omega-3*. Rev. Gras. Actas. **57**(3): 336-342.
- [12] Jingjing, J., Bin, D., Huina, Z., Yingyuan, Z., Xiaoqing, W., Li, Y. (2012). *Aggregation behavior of dodecyl sulfate-based anionic surface active ionic liquids in water*. J. Phys. Chem. B. **116**(3): 958-965.
- [13] Khan, F., Siddiqui, U., Khan, I., Kabir, D. (2012). *Physicochemical study of cationic gemini surfactant butanediy-1,4-bis (dimethyldodecylammonium bromide) with various counterions in aqueous solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects. **394**(1): 46-56.

- [14] Lozano, J., Segura, A., Fernández, A. (2005). *El aceite de oliva virgen: tesoro de Andalucía*. Granada, Editorial Unicaja. 1(1): 193-220.
- [15] Niraula, B., Seng, T., Misran, M. (2004). *Vesicles in fatty acid salt-fatty acid stabilized o/w emulsion-emulsion structure and rheology*. *Colloids Surf., A*. 236(1): 7-22.
- [16] Novales, B., Navailles, A., Nallet, F. (2008). *Self-Assembly of Fatty Acids and Hydroxyl Derivative Salts*. *Langmuir*. 24(1): 62-68.
- [17] McBain, JW. (1928). *Soaps as colloidal electrolytes*. *J. Am. Chem. Soc.* 50(6): 1636-1640.
- [18] Siddiqui, U., Khan, F., Khan, I., Dar, A., Din, K. (2011). *Role of added counterions in the micellar growth of bisquaternary ammonium halide surfactant (14-s-14): 1H NMR and viscometric studies*. *J. Colloid Interface Sci.* 355(1): 131-139.
- [19] Sosa, A., Montero, M., Juárez, F. (2009). *Contenido de ácidos grasos y conjugados del ácido linoleico en carne de bovinos*. *Rev. Redvet.* 10(10): 10-14.
- [20] Velegol, S., Fleming, Barry, Biggs, B., Wanless, E., Tilton, R. (2000). *Counterion effects on hexadecyltrimethylammonium surfactant adsorption and self-assembly on silica*. *Langmuir*. 16(6): 2548-2556.
- [21] 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*. *J Mol. Liquids*. 173(1): 103-107.
- [22] Zana, R. (1980). *Ionization of cationic micelles: Effect of the detergent structure*. *J. Colloid Interface Sci.* 78(2): 330-337.
- [23] Di Michele, A.; Brinchi, L.; Di Profio, P.; Germani, R.; Savelli, G.; Onori, G. (2011). *Effect of head group size, temperature and counterion specificity on cationic micelles*. *J. Colloid Interface Sci.* 358, 1:160-166
- [24] Marrero, D. (2006). *Obtención y determinación de ácidos grasos de muy elevada masa molecular*. *Rev. Cenic.* 37, 1:1-8.
- [25] Hartmann, P.; Dieudonné, S. (2005). *Self-assembly and influence of the organic counterion in the ternary systems dodecylamine/acrylic acid/water and dodecylamine/methacrylic acid/water*. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 1:289-297
- [26] Vlasta T.; Tea M. (2017). *The review on properties of solid cationic surfactants: Main applications and perspectives of new cationic surfactants and compounds with cationic assisted synthesis*. *J. Dispersion Sci. Technol.* 38, 4:515-544

- [27] *Meléndez, H.; Rondón, J.; Cabrera, M.; García, E.; Lugo, C.; Rivas, C.*(2012). Estudio experimental de la alteración de la mojabilidad mediante el uso de un surfactante extraído del aceite del pino TOFA en el sistema crudo liviano/agua/SiO<sub>2</sub>. *Avances en Química*. 7, 3:151-158
- [28] *Spernath, L.; Regev, O.; Levi-Kalisman, Y.; Magdassi, S.* (2009). Phase transitions in O/W lauryl acrylate emulsions during phase inversion, studied by light microscopy and cryo-TEM. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*. 332, 1:19-25