

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN EMULSIFICANTE PARA LA MEZCLA
DIESEL-AGUA A PARTIR DE GLICEROL Y ÁCIDOS GRASOS

FEDERMAN FERRER RANGEL
ROSMAR YESID MORANTES LEÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN EMULSIFICANTE PARA LA MEZCLA
DIESEL-AGUA A PARTIR DE GLICEROL Y ÁCIDOS GRASOS

FEDERMAN FERRER RANGEL
ROSMAR YESID MORANTES LEÓN

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR
GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
PhD. INGENIERÍA QUÍMICA

CODIRECTOR
CÉSAR AUGUSTO BRAVO SANABRIA
INGENIERO QUÍMICO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

Este proyecto está dedicado principalmente a Dios, a nuestras familias, docentes, y amigos quienes nos han apoyado a lo largo de este proceso de investigación.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por acogernos y formarnos como profesionales y personas integras

Al doctor Gustavo por la confianza que nos brindó a lo largo de este tiempo.

Al ingeniero Cesar Bravo por su dedicación y esfuerzo para la realización de este proyecto

Al grupo de investigación en polímeros, por brindarnos su confianza y acogernos en el transcurso de este trabajo.

Al profesor Ronald Mercado por su acompañamiento durante la realización de este proyecto

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. MARCO TEÓRICO	21
2.1 POLIGLICEROL-ÉSTER	21
2.1.1 Glicerol	21
2.1.2 Polimerización	21
2.1.3 Esterificación	22
2.1.4 ÁCIDO OLEICO	23
2.2 EMULSIONES	24
2.2.1 Emulsificante	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1 REACTIVOS, MATERIALES Y MONTAJE	27
3.2 SÍNTESIS DE EMULSIFICANTE DE BASE POLIGLICEROL	29
3.3 LAVADO Y SECADO PGE	30
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EMULSIFICANTES Y PG BASE	30
3.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR).....	30

3.4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	30
3.4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	31
3.5 SÍNTESIS DE LAS EMULSIONES.....	31
3.5.1 CONDUCTIVIDAD.....	32
3.5.2 TIEMPO DE VIDA MEDIA.....	32
3.5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	32
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	33
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL PG Y LOS EMULSIFICANTES.....	33
4.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR).....	33
4.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	34
4.1.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	35
4.2 EMULSIONES.....	36
4.2.1 CONDUCTIVIDAD.....	37
4.2.2 TIEMPO DE VIDA MEDIA.....	38
4.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	40
5. CONCLUSIONES.....	42
6. RECOMENDACIONES.....	43
REFERENCIAS.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS	52

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de polimerización y esterificación	29
Tabla 2. Diseño de experimentos 1 (Selección del emulsificante y concentración de emulsificante)	31
Tabla 3. Diseño de experimentos 2 (Estudio de los factores)	32
Tabla 4. Diseño de experimentos y valor de conductividad.....	37
Tabla 5. Micrografías 100x diseño experimental 2.....	40
Tabla 6. Tamaño de gota.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de glicerol	21
Figura 2. Polimerización del glicerol	22
Figura 3. Esterificación de Fischer	23
Figura 4. Estructura del ácido oleico.....	24
Figura 5. Emulsiones W/O y O/W	24
Figura 6. Emulsiones múltiples	25
Figura 7. Tabla de rangos de HLB y su aplicación	26
Figura 8. Tabla de grupos para el cálculo del HLB	26
Figura 9. Metodología experimental para la síntesis y caracterización de PGE y su evaluación como emulsificante	27
Figura 10. Montaje experimental para la reacción de polimerización y esterificación	28
Figura 11. Espectros ATR de PG y emulsificantes sintetizados con AO	33
Figura 12. Termogramas TGA de PG y emulsificantes sintetizados con AO.....	34
Figura 13. Termogramas DSC de PG y emulsificantes sintetizados con AO	36
Figura 14. Emulsiones: (a). Diseño experimental 1(3 horas), (b). Diseño experimental 2(14 días), (c). Emulsiones con el PG base (30 minutos)	37
Figura 15. Emulsiones vs tiempo de vida media del diseño experimental 2.....	39
Figura 16. Diagrama de Pareto.....	39

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLO ROTOEVAPORACIÓN	52
ANEXO B. PROTOCOLO MICROONDAS CEM DISCOVER	53
ANEXO C. CÁLCULO DE LA MASA DE GLICEROL Y CANTIDAD DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	55
ANEXO D. PROTOCOLO ÍNDICE DE HIDROXILO NORMA ASTM D4274-16 METODO A. ACETIC ANHYDRIDE PRESSURE BOTTLE:.....	57
ANEXO E. PROTOCOLO CORRECCIÓN DE ACIDEZ	59
ANEXO F. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE HIDROXILO	61
ANEXO G. CÁLCULO DE LA RELACION MOLAR (COOH:OH).....	62
ANEXO H. PRUEBAS PRELIMINARES	65
ANEXO I. PROTOCOLO DE LAVADO Y SECADO DEL PGE.....	66
ANEXO J. PROTOCOLO PUNTO DE TURBIDEZ NORMA ASTM D2024- 09	67
ANEXO K. PROTOCOLO PARA LA PREPARACION DE EMULSIONES	68
ANEXO L. REGISTRO FOTOGRÁFICO EMULSIONES	69
ANEXO M. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	70
ANEXO N. ANÁLISIS CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	73
ANEXO O. EVALUACIÓN DE LA CONCETRACIÓN DE EMULSIFICANTE.....	74
ANEXO P. EFECTO DE LA ESTERIFICACIÓN EN EL POLIGLICEROL BASE ...	75
ANEXO Q. DISEÑO DE EXPERIMENTAL 2.....	77
ANEXO R. PRTOCOLO MEDICIÓN CONDUCTIVIDAD	78
ANEXO S. ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)	78

ABREVIATURAS

AO Ácido oleico.

ATR-FTIR Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada.

DSC Calorimetría Diferencial de Barrido.

IH Índice de Hidroxilo

O/W Emulsiones tipo aceite en agua.

PG Poliglicerol.

PGE Poliglicerol-éster

Tg Temperatura de transición vítrea

TGA Análisis Termogravimétrico

W/O Emulsiones tipo agua en aceite.

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN EMULSIFICANTE PARA LA MEZCLA DIÉSEL-AGUA A PARTIR DE GLICEROL Y ÁCIDOS GRASOS*

AUTORES: FEDERMAN FERRER RANGEL

ROSMAR YESID MORANTES LEÓN**

PALABRAS CLAVE: glicerol, polimerización, microondas, esterificación, ácidos grasos, emulsión, diésel, emulsificante, ácido sulfúrico

DESCRIPCIÓN:

El glicerol, siendo un material base para la síntesis de polímeros con alto valor agregado, presenta un alto potencial para el desarrollo de nuevos productos como lo son los emulsificantes. En el presente trabajo, se realizó la síntesis asistida por microondas de un emulsificante a partir de glicerol y ácido oleico por medio de reacciones simultáneas de polimerización y esterificación catalizadas con ácido sulfúrico. El glicerol se polimerizó por etapas para la obtención de poliglicerol (PG). Este polímero base, es funcionalizado a través de reacciones de esterificación con ácido oleico para obtener un poliglicerol-éster (PGE), el cual fue utilizado como emulsificante (EMU).

Se sintetizaron tres emulsificantes con diferentes relaciones molares (COOH:OH). Con el fin de identificar los grupos funcionales y estudiar las propiedades térmicas de los emulsificantes y el PG, los materiales se caracterizaron por medio de ATR-FTIR, TGA y DSC respectivamente. Posteriormente, se encontró el mejor emulsificante y la concentración adecuada para estabilizar emulsiones diésel-agua (50/50). A partir del emulsificante seleccionado, se realizó un diseño experimental, 2^3 , donde se tuvieron en cuenta como variables la velocidad de agitación, el tiempo de agitación, y la relación diésel-agua. Mediante un análisis de varianza se comprobó qué, las mayores condiciones del diseño experimental confieren una mayor estabilidad de la emulsión diésel-agua, con un tiempo de vida media de aproximadamente 14 días.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN EMULSIFIER FOR THE DIESEL-WATER MIXTURE FROM GLYCEROL AND FATTY ACIDS*

AUTHORS: FEDERMAN FERRER RANGEL

ROSMAR YESID MORANTES LEÓN**

KEYWORDS: glycerol, polymerization, microwaves, esterification, fatty acids, emulsion, diesel, emulsifier, sulfuric acid

DESCRIPTION:

Glycerol, being an important material for the synthesis of polymers with high added-value, exhibits a high potential for the development of new products such as emulsifiers. In the present work, a microwave-assisted synthesis of emulsifier from glycerol and oleic acid was performed with a simultaneous polymerization and esterification reactions with sulfuric acid used as a catalyst, on the other hand Glycerol is step-growth polymerized to the obtainment of polyglycerol (PG). This base polymer is then functionalized by esterification reactions using oleic acid for the obtainment of a polyglycerol-ester (PGE), which was used as an emulsifier (EMU).

Three emulsifiers, with different molar ratios (COOH:OH), were synthesized. To be able to identify the functional groups and study the thermal properties of the emulsifiers and the PG, the materials were characterized with ATR-FTIR, TGA and DSC respectively. Subsequently, the best emulsifier and concentration to stabilize diesel-water emulsions (50/50) were found. With the selected emulsifier, an experimental design, 2^3 , was done taking into consideration variables such as stirring rate and time, and diesel-water ratio. Through an analysis of variance, it was found that the higher conditions from the experimental design confer a better stability of the diesel-water emulsion with a half-time of approximately 14 days.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. Chemical Engineering School. Advisor: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

El diésel es un combustible derivado del petróleo utilizado en la mayoría de los vehículos de transporte de carga comercial, buques y locomotoras, incluso en equipos de industrias como la construcción, agricultura, petroquímica entre otras. En este combustible, la eficiencia se ve afectada por las emisiones de gases como NO_x, SO_x, CO y por el material particulado (PM por su sigla en inglés), que lo convierten en una de las principales fuentes de contaminación atmosférica que afecta el medio ambiente, así como, la salud del ser humano, pues esta contaminación se presenta principalmente en centros urbanos y aumenta el riesgo de enfermedades respiratorias en la población vulnerable [1,2,3].

Debido a esta problemática ha surgido un gran interés en reducir las emisiones de gases contaminantes mediante tecnologías alternativas como dispositivos para el tratamiento de gases, por ejemplo, Catalizadores Absorbentes de NO_x (NAC), Reducción Catalítica Selectiva (SRC), Catalizadores de Oxidación Diésel (DOC) y los Filtros de Partículas Diésel (DPF), pero sin realmente combatir el problema de forma definitiva, además de reducir el rendimiento del motor, conllevando a un mayor consumo de combustible [2].

Una alternativa promisoría para el tratamiento del problema es el uso de emulsiones (diésel-agua) en los motores de encendido por compresión, pues la presencia de agua en el sistema puede aumentar las especies de oxidación disminuyendo el material particulado, además, se puede lograr una reducción de la temperatura de los gases de salida gracias a la evaporación del agua, evitando alcanzar la

temperatura necesaria para la formación de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. Además, al mismo tiempo la vaporización del agua genera pequeñas explosiones que mejoran la mezcla diésel-aire logrando una combustión más eficiente. [4]

Para generar estas emulsiones es necesario la presencia de un agente emulsificante, que son moléculas anfifílicas, es decir, que poseen una parte hidrófila y otra lipófila, cuya función es afectar la tensión superficial entre la fase dispersa y la fase continua para producir o estabilizar una emulsión. Un material con tales características anteriormente descritas podría ser una estructura polimérica obtenida a partir de glicerol, como lo es el poliglicerol (PG), polímero constituido por grupos hidroxilos [5]. Además, al ir el precio de la glicerina en disminución, la producción de poliglicerol se convierte en una alternativa viable para conferirle un mayor valor agregado al glicerol obtenido como subproducto de la industria del biodiesel.

Con el fin de que el PG adquiriera características lipófilas, se puede usar su funcionalidad intrínseca (grupos OH) para lograr entrecruzamiento con ácidos orgánicos de cadena larga y monofuncionales (1 solo grupo COOH), como pueden ser los ácidos grasos, los cuales mediante una reacción de esterificación se pueden acoplar al esqueleto de PG [7]. Hernández y Rojas [8] emplearon ácido oleico como agente esterificante obteniendo resultados satisfactorios debido a las propiedades otorgadas por la insaturación presente en la molécula. Por otra parte, el uso de microondas para reacciones orgánicas se ha venido expandiendo, pues ofrece ventajas como mejorar la recuperación de compuestos volátiles, un calentamiento más rápido, uniforme y eficiente. [9]

Por lo tanto, se propone para el desarrollo de este trabajo, elaborar un emulsificante utilizando el glicerol para obtener el polímero base y posteriormente funcionalizarlo con ácido oleico. Las reacciones se llevarán a cabo utilizando un horno microondas CEM, siendo la primera vez que se realiza una funcionalización con esta técnica de calentamiento en el laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la UIS. Se espera que este producto pueda usarse como emulsificante de un sistema diésel-agua.

En el GIP se cuenta con experiencia y una gran trayectoria tanto en la polimerización del glicerol como en la esterificación de este polímero, empleando un baño de aceite como método de calentamiento convencional. Se sintetizaron poligliceroles-éster (PGE) con propiedades anfifílicas observándose su comportamiento en la estabilización de sistemas aceite-agua [7]. Así mismo, se desarrollaron tensoactivos de PGE con diferentes ácidos grasos para estabilizar la mezcla diésel-agua, empleando el método de calentamiento convencional [10]. Por otra parte, Palacios y Valdez [11] trabajaron la polimerización del glicerol por microondas, empleando un microondas tradicional.

En el desarrollo del presente trabajo, la cantidad de glicerol y los tiempos de reacción fueron determinados por pruebas preliminares, el tipo y la cantidad de catalizador se escogió de acuerdo con lo reportado en la literatura [12], la potencia del microondas se eligió por la absorbancia del glicerol. Se utilizó flujo de nitrógeno para crear una atmosfera inerte y una bomba para eliminar el agua y así favorecer la reacción por el principio de Le Châtelier.

Se propusieron tres relaciones molares para la síntesis de los emulsificantes, los cuales fueron lavados y secados antes de caracterizarlos por Espectroscopia Infrarroja (ATR-FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Seleccionado el emulsificante que presentara la mayor estabilidad, se realizó un diseño experimental factorial 2^3 estudiando el tiempo de agitación, la velocidad de agitación y la relación diésel-agua como factores, con el fin de obtener las condiciones óptimas para la elaboración de este tipo de emulsiones, y encontrar el efecto sobre la variable respuesta: tiempo de vida media. La caracterización de las emulsiones se llevó a cabo con ayuda de un microscopio óptico y un conductímetro.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un emulsificante para la mezcla diésel-agua a partir de glicerol y ácidos grasos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las características fisicoquímicas del emulsificante.
- Evaluar el efecto de la concentración de emulsificante sobre la estabilidad de la emulsión.
- Estudiar el comportamiento de la emulsión para diferentes condiciones de relación diésel-agua, velocidad y tiempo de agitación.

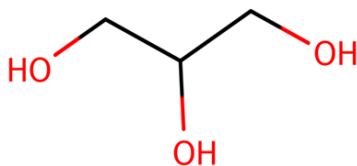
2. MARCO TEÓRICO

2.1 POLIGLICEROL-ÉSTER

Los poligliceroles-éster o ésteres de poliglicerol son usados industrialmente como emulsificantes, plastificantes, lubricantes, adhesivos entre otros. En su mayoría se obtienen al ser esterificados con ácidos grasos como el ácido oleico, el ácido láurico y el ácido esteárico [7].

2.1.1 Glicerol El glicerol también conocido como propano-1,2,3-triol, cuenta con tres grupos hidroxilo, dos de ellos primarios y uno secundario, los cuales le permiten la formación desde éteres simples hasta polímeros de gran tamaño [6,13].

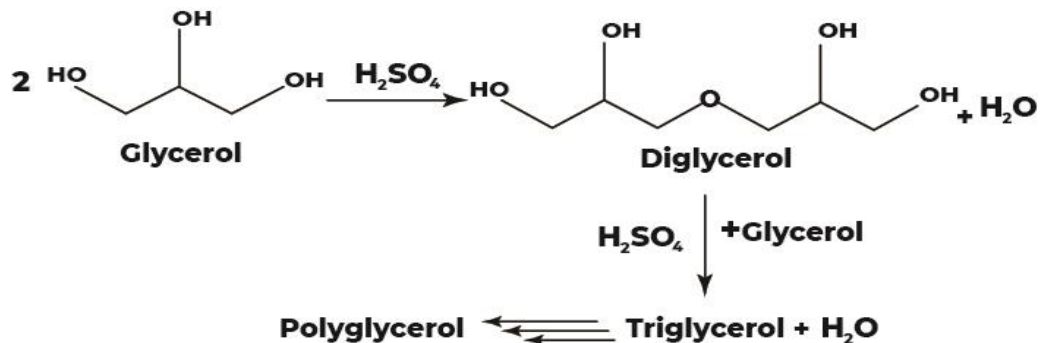
Figura 1. Molécula de glicerol



2.1.2 Polimerización La polimerización del glicerol se da por condensación, es decir, por la unión de dos monómeros se libera una molécula de agua como se representa en la Figura 2, esta unión es posible por la presencia de dos o más grupos funcionales [15,16]. En el caso del glicerol ocurre una reacción de deshidratación del alcohol mediante una sustitución nucleofílica S_N2 por lo que es necesario la presencia de un catalizador ácido [17].

Salehpour [12] muestra que la catálisis del ácido sulfúrico a una concentración de 4.8% p/p brinda excelentes resultados con respecto a tiempo y tamaño del polímero.

Figura 2. Polimerización del glicerol

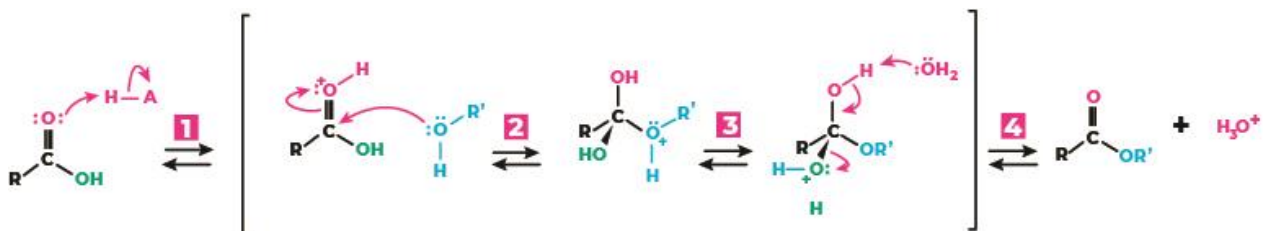


Fuente: SALEHPOUR, SOMAIEH and DUBÉ, MARC A., 2011, Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol.

2.1.3 Esterificación Existen varios métodos para la formación de un éster entre los que se destaca la reacción entre un anión carboxilato y un halogenuro de alquilo, siendo la más común en la síntesis de laboratorio o una reacción de esterificación de Fischer.

La esterificación de Fischer se da entre un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un catalizador ácido. Hernández y Rojas [8] demostraron que una concentración del 4.8% p/p de ácido sulfúrico es suficiente para la catálisis de la reacción de esterificación y esterificación.

Figura 3. Esterificación de Fischer



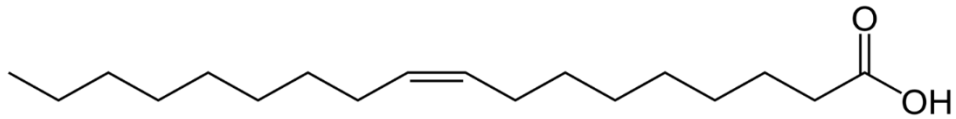
Fuente: MCMURRY, JOHN, 2012, Química orgánica. 8. México City: Cengage Learning

Por lo tanto, el esqueleto de PG puede reaccionar con el ácido oleico gracias a la acción catalítica del ácido sulfúrico, por medio de una sustitución nucleofílica, ya que el ácido carboxílico no cuenta con la reactividad necesaria. El papel del catalizador mineral es protonar el oxígeno del ácido carboxílico y de esta forma aumentar su reactividad permitiendo el acople del alcohol y dando paso a la formación del éster y una molécula de agua como se observa en la Figura 3. [17]

2.1.4 Ácido Oleico El ácido oleico (AO) es un ácido graso monoinsaturado formado por un grupo carboxilo y 18 carbonos con una insaturación en el noveno carbono. Es uno de los principales constituyentes de los aceites naturales, es económico y de fácil acceso para su uso como reactivo [18, 19].

El ácido oleico presenta diversos usos como emulsionante, emoliente, solubilizante, lubricante y demás, por lo cual está presente en diversas industrias [20, 21]. En el GIP se ha trabajado este ácido graso y destaca por encima de los demás a la hora de estabilizar emulsiones.

Figura 4. Estructura del ácido oleico

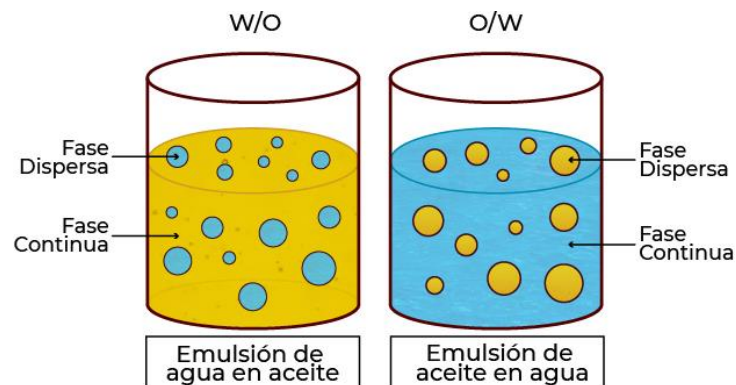


Fuente: Schaefer, W. (2018). Oleic acid shorthand formula. [image] Available at: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Oleic_acid_shorthand_formula.PNG

2.2 EMULSIONES

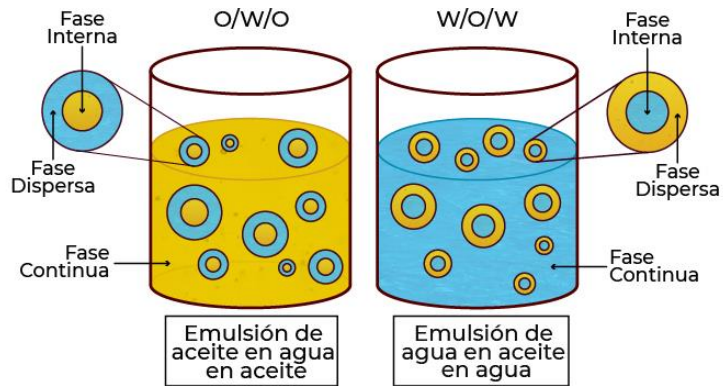
Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables de dos líquidos inmiscibles, que constan de una fase continua, la cual contiene en su interior pequeñas gotas que se conocen como la fase dispersa. El agente que permite lo anterior se denomina emulsificante [22].

Figura 5. Emulsiones W/O y O/W



En el caso de que la fase dispersa sea aceite y la continua agua, se cuenta con una emulsión del tipo O/W (aceite en agua por su sigla en inglés), por el contrario, si la fase dispersa es agua y la fase continua es aceite, la emulsión es del tipo W/O (agua en aceite por su sigla en inglés) como se ilustra en la Figura 5.

Figura 6. Emulsiones múltiples



En las emulsiones múltiples se tiene una nueva fase denominada fase interna, la cual se encuentra en el interior de la fase dispersa y usualmente es el mismo líquido de la fase continua. En este caso la emulsión puede ser de tipo O/W/O (aceite en agua en aceite por su sigla en inglés) o W/O/W (agua en aceite en agua por su sigla en inglés), como se observa en la Figura 6.

2.2.1 Emulsificante El balance hidrofílico lipofílico (HLB por su sigla en inglés) es una escala semi-empírica que clasifica tensoactivos según su aplicación como se ve en la Figura 7. Esta escala está basada en la proporción de grupos lipófilos e hidrófilos existentes en la molécula, cada grupo tiene una contribución diferente y así es posible encontrar un valor para el emulsificante sintetizado en esta investigación.

Figura 7. Tabla de rangos de HLB y su aplicación

HLB range	Application
3–6	W/O emulsifier
7–9	Wetting agent
8–18	O/W emulsifier
13–15	Detergent
15–18	Solubiliser

Fuente: TADROS, THARWAT F, 2016, Emulsions. 1. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Los emulsificantes se encuentran en un rango de 3-6 para emulsiones W/O y de 8-18 para O/W, lo cual es muy importante para la formulación de emulsiones. [23]

Figura 8. Tabla de grupos para el cálculo del HLB

	Group number
Hydrophilic	
-SO ₄ Na ⁺	38.7
-COO-	21.2
-COONa	19.1
N (tertiary amine)	9.4
Ester (sorbitan ring)	6.8
-O-	1.3
CH- (sorbitan ring)	0.5
Lipophilic	
(-CH-), (-CH ₂ -), CH ₃	0.475
Derived	
-CH ₂ -CH ₂ -O	0.33
-CH ₂ -CHCH ₃ -O-	0.11

Fuente: TADROS, THARWAT F, 2016, Emulsions. 1. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Davies [26] propone una ecuación para el cálculo del HLB teniendo en cuenta los grupos hidrófilos y lipófilos de la molécula, otorgando un valor a cada grupo según su fuerza de atracción, ya sea hidrófila o lipófila presentado en la Figura 8.

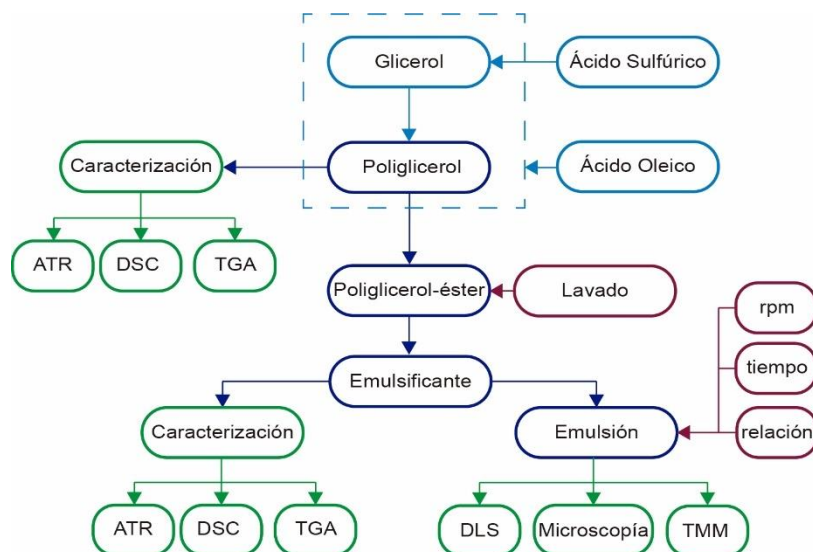
$$HLB = \sum(\text{número de grupo hidrófilo}) - n(\text{número de grupo por } CH_2) + 7$$

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS, MATERIALES Y MONTAJE

Para la fase experimental del proyecto se utilizaron los siguientes reactivos en la etapa de síntesis, glicerina refinada grado USP (Laboratorios León), ácido sulfúrico como catalizador al 95% de pureza (Merck) y ácido oleico comercial (Laboratorios León). En la Figura 9 se muestra la metodología experimental que se siguió en este trabajo.

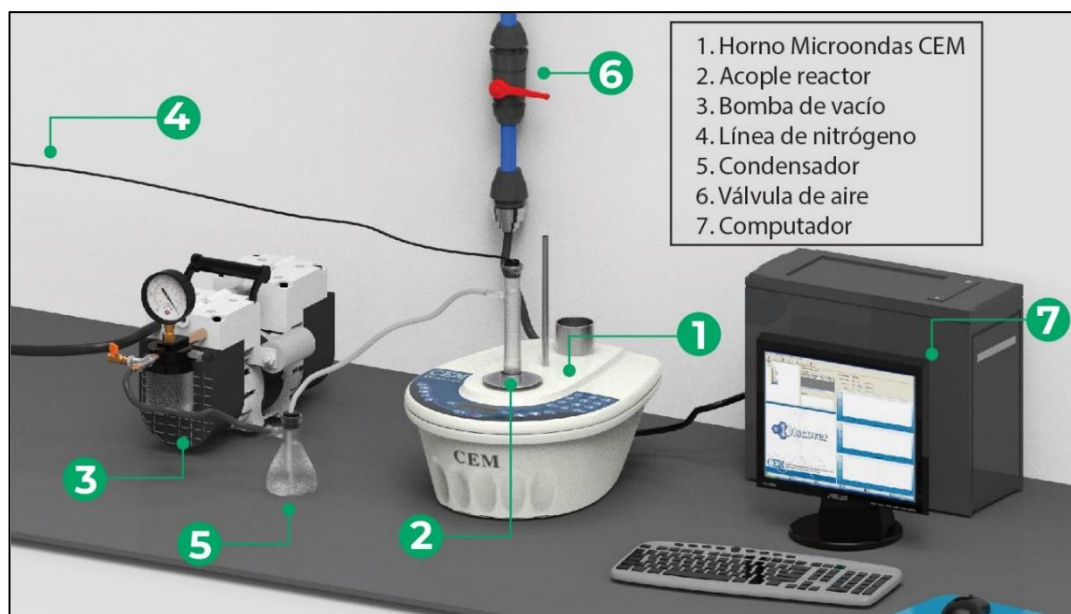
Figura 9. Metodología experimental para la síntesis y caracterización de PGE y su evaluación como emulsificante



Las reacciones de polimerización y esterificación se llevaron a cabo mediante el montaje mostrado en la Figura 10, que consta de un reactor de fondo plano, unido a un acople que permitía la entrada de nitrógeno a 200 psig. La función primordial al emplear nitrógeno era mantener una atmósfera inerte. Se contaba además con

una salida lateral conectada a la bomba de vacío a una presión de 20 in Hg, con la finalidad de retirar el agua generada en la reacción y otros subproductos.

Figura 10. Montaje experimental para la reacción de polimerización y esterificación



Durante la síntesis de los emulsificantes, el reactor se encontraba ubicado dentro del microondas CEM Discover. Este equipo estaba enlazado a un computador para la operación del software Synergy, con el cual se podía controlar la temperatura, la agitación, el tiempo de reacción y la cantidad de microondas emitida.

Para la preparación de las emulsiones se utilizó diésel convencional, agua destilada y los emulsificantes (PGE) previamente sintetizados. Todos estos materiales se utilizaron a temperatura ambiente y en proporciones determinadas. Las emulsiones fueron agitadas empleando un dispersor homogeneizador Ultra Turrax IKA T25, mientras que con una cámara Nikon D5300 se determinó el tiempo de vida media

de las emulsiones. El montaje para la elaboración se puede observar en el Anexo K y el seguimiento de las imágenes se presenta en el Anexo L.

3.2 SÍNTESIS DE EMULSIFICANTE DE BASE POLIGLICEROL

Las reacciones de polimerización y esterificación se realizaron en una sola etapa y siguiendo el protocolo descrito en el Anexo B.

Se sintetizaron tres emulsificantes a partir de 30 mL de glicerol, con 4.8% p/p de ácido sulfúrico como catalizador con el fin de obtener tiempos cortos y tamaños de moléculas grandes [5] (ver Anexo C). La temperatura no fue superior a los 130°C para favorecer la reacción de esterificación, el tiempo de reacción fue de 15:30 min para garantizar que reaccionara todo el ácido oleico. Además, se sintetizó un PG base bajo las mismas condiciones de reacción de los emulsificantes con el propósito de comparar sus propiedades.

Tabla 1. Condiciones de polimerización y esterificación

MATERIAL	PG base	EMU 1	EMU 2	EMU 3
TIEMPO DE RXN [min]	15:30	15:30		
POTENCIA DEL MICROONDAS [W]	100	100		
CANTIDAD DE CATALIZADOR	4.8%	4.8%		
CANTIDAD DE GLICEROL [mL]	30	30		
RELACIÓN MOLAR (COOH:OH)	-	(1:14)	(1:20)	(1:50)
TEMPERATURA APROXIMADA [°C]	130	130		

La cantidad de AO agregado fue determinado a partir del índice de hidroxilo (IH) (Anexo F) y de la molécula de HLB planteada (Anexo G). El IH permite conocer la máxima cantidad de OH libres de la estructura de PG base, mientras que el HLB proporciona el mínimo y el máximo de grupos hidroxilos que se debe sustituir con

grupos carboxilos para obtener un emulsificante que pueda estabilizar emulsiones W/O. De esta forma se sugirieron tres relaciones molares (1:3), (2:7) y (1:4), sin embargo, debido a que no todo el AO reaccionaba, se decidió (Anexo H) disminuir la cantidad de AO con respecto a los grupos hidroxilos del PG base hasta obtener relaciones molares (1:14), (1:20) y (1:50). Los emulsificantes sintetizados con estas nuevas relaciones molares en adelante se llamarán Emu 1, Emu 2 y Emu 3 respectivamente (ver Tabla 1).

3.3 LAVADO Y SECADO PGE

Se realizó un lavado y secado a los PGE sintetizados, como se describe en el Anexo I, con la finalidad de retirar el catalizador (ácido sulfúrico) y obtener el emulsificante.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS EMULSIFICANTES Y PG BASE

3.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA TOTAL ATENUEDA (ATR) Esta técnica se realizó con el objetivo de conocer los grupos funcionales característicos de los compuestos y comprobar la síntesis del polímero base y de la esterificación. Las muestras fueron analizadas utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo iS50 FT-IR Nicolet (Ubicado en el laboratorio 105 CICAT).

3.4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) La finalidad de esta técnica fue conocer la estabilidad térmica del material mediante un registro continuo de la pérdida de masa en función del aumento de la temperatura. Se comparó la

estabilidad de los tres emulsificantes sintetizados con la del poliglicerol base empleando una Balanza Termogravimétrica TA Instruments TGA 5500.

3.4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) Con esta técnica se encontró la temperatura de transición vítrea (Tg) del PG base y de los emulsificantes. El equipo empleado fue un TA Instruments DSC Discovery.

3.5 SÍNTESIS DE LAS EMULSIONES

Una vez terminada la fase de polimerización-esterificación y lavado-secado, se procedió a la preparación de las emulsiones. En primer lugar, se realizó un diseño experimental 3^2 presentado en la Tabla 2, con el fin de seleccionar el mejor emulsificante y la concentración adecuada a través del tiempo de vida media (Anexo O). Las condiciones para el diseño fueron, relación diésel-agua 50/50, velocidad de agitación de 15,000 rpm y tiempo de agitación de 3 minutos.

Tabla 2. Diseño de experimentos 1 (Selección del emulsificante y concentración de emulsificante)

FACTORES	NIVELES			UNIDADES
TIPO DE EMULSIFICANTE	EMU 1	EMU 2	EMU 3	
CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE	0.1 %	0.5 %	1.5 %	p/v

Posteriormente se desarrolló un diseño de experimentos 2^3 para el emulsificante más estable, donde cada experimento se realizó por triplicado, para un total de 24 experimentos (Anexo Q), ver Tabla 3. Las emulsiones fueron caracterizadas por técnicas de microscopía, conductividad y tiempo de vida media. Finalmente, se estudió el efecto que surte la esterificación sobre la capacidad emulsionante del

material, mediante la preparación de emulsiones usando el poliglicerol base y observando su tiempo de vida media (Anexo P).

Tabla 3. Diseño de experimentos 2 (Estudio de los factores)

FACTORES	NIVELES		UNIDADES
VELOCIDAD DE AGITACIÓN	10,000	15,000	rpm
TIEMPO DE AGITACIÓN	3	15	minutos
RELACIÓN DIÉSEL-AGUA	50/50	90/10	porcentaje

3.5.1 CONDUCTIVIDAD La conductividad se midió con el fin de identificar el tipo de emulsión, puesto que el valor obtenido indica si la fase continua es oleosa o acuosa, debido a que la conductividad de sustancias orgánicas puede ser hasta 1000 veces menor que la del agua, por eso para conductividades bajas o nulas se supone que la fase continua es diésel, por el contrario, si presenta algún valor de conductividad se presume que la fase continua es el agua. El equipo utilizado fue un conductímetro HANNA.

3.5.2 TIEMPO DE VIDA MEDIA El tiempo de vida media es el tiempo necesario para que ocurra la separación de la mitad del volumen de una de las fases presentes en la emulsión, este tiempo se determinó mediante la toma de fotografías en lapsos de 5, 10 y 15 minutos. En esta prueba se utilizó una cámara Nikon D5300.

3.5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA Esta técnica consiste en el uso de lentes ópticos y luz visible para lograr divisar objetos que no son perceptibles al ojo humano. Se uso un microscopio OPTIKA bajo un lente de 100x, para realizar un análisis cuantitativo del tamaño de gota.

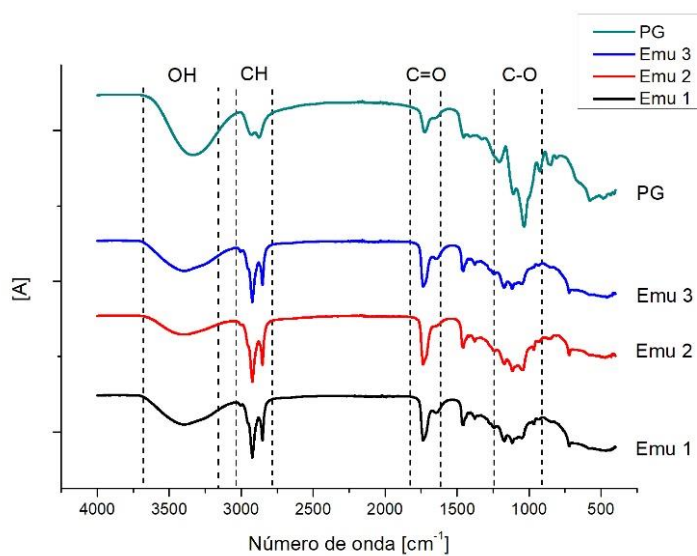
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL PG Y LOS EMULSIFICANTES

4.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA TOTAL

ATENUADA (ATR) Se realizó un análisis de infrarrojo para el poliglicerol (PG) y los tres emulsificantes. En la Figura 11 se observa para el PG la banda característica del grupo hidroxilo (OH) en la región comprendida entre 3600 y 3200 cm^{-1} , además de las vibraciones del grupo éter (C-O) en el rango de 1250 a 800 cm^{-1} . De 3000 a 2750 cm^{-1} se puede observar la vibración característica del grupo C-H. Todos estos grupos anteriormente mencionados hacen parte de la estructura del poliglicerol reportada [13]. Se puede apreciar, además, un pequeño pico del grupo éster (C=O) que se presume de sustancias de una reacción secundaria en la que se produce acroleína [14].

Figura 11. Espectros ATR de PG y emulsificantes sintetizados con AO



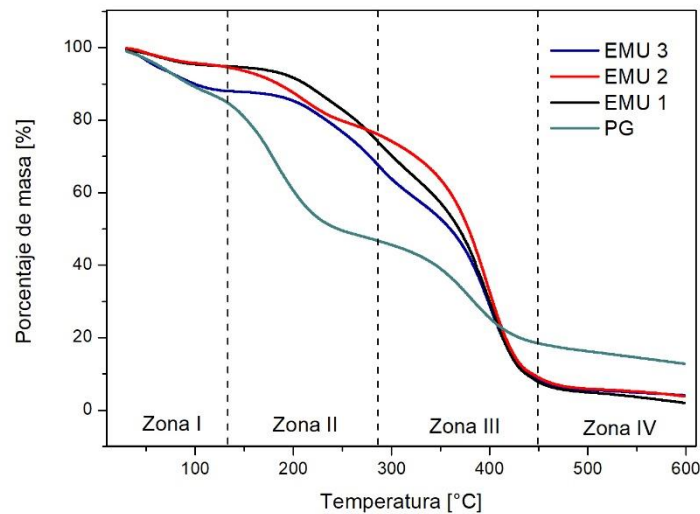
Para el caso específico de los emulsificantes, se obtienen tres espectros muy similares con diferencias muy sutiles. Se aprecia la banda del grupo (OH) con menor intensidad y la banda del grupo éster (C=O) mucho más fuerte, en especial en Emu 2, debido posiblemente a la esterificación del polímero que disminuye la disponibilidad de grupos hidroxilos y aumenta la vibración del enlace éster. Además, en el rango de 3000 a 2700 cm^{-1} aumenta la intensidad pues el aporte de las cadenas carbonadas de los ácidos grasos incrementa la vibración del grupo C-H.

4.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) En la Figura 12 se observan los termogramas correspondientes al PG base y a los 3 emulsificantes. En los termogramas se distinguen tres zonas en común de pérdida de masa. La primera va de los 30°C hasta los 120°C aproximadamente y está asociada a la pérdida de agua y volátiles que contiene el material. La segunda pérdida se presenta entre los 120°C hasta los 290°C y es probablemente por la descomposición del glicerol. La tercera pérdida presente entre los 290°C hasta los 500°C, está asociada a la degradación del polímero para el PG base, mientras que en los emulsificantes representan la pérdida tanto del polímero con del ácido graso.

A partir de la Figura 12, también se puede observar que el comportamiento de los tres emulsificantes es similar, disminuyendo la pérdida de masa por exposición a la temperatura en un rango aproximado de 100 a 350°C con respecto al PG, lo cual podría deberse a las propiedades físicas que aporta el ácido oleico, mientras que

las diferentes relaciones molares no influyen entre si con respecto a las propiedades térmicas del material.

Figura 12. Termogramas TGA de PG y emulsificantes sintetizados con AO

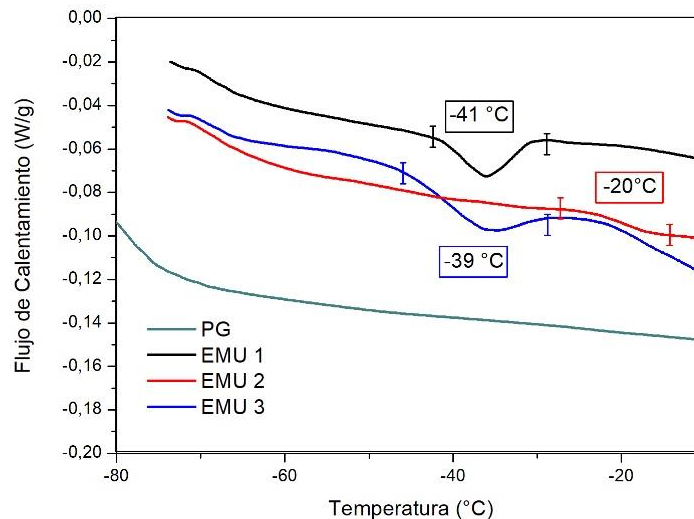


4.1.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) La reacción de esterificación posiblemente ocasiona el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea (T_g) en los emulsificantes hacia temperaturas mayores, debido a un entrecruzamiento entre el PG base y el AO, por lo que se presume que Emu 2 cuenta con la mayor esterificación debido a que su T_g se encuentra alrededor de los -20°C comparada con las de los otros emulsificantes que se aprecia en la zona de los -40°C .

En las curvas de Emu 1 y Emu 3 de la Figura 13, se presenta una deformación en el escalón de la T_g posiblemente por la cristalización o fusión de constituyentes de

bajo peso molecular residuos de la polimerización. Otra explicación podría ser la cristalización o fusión del ácido oleico [25].

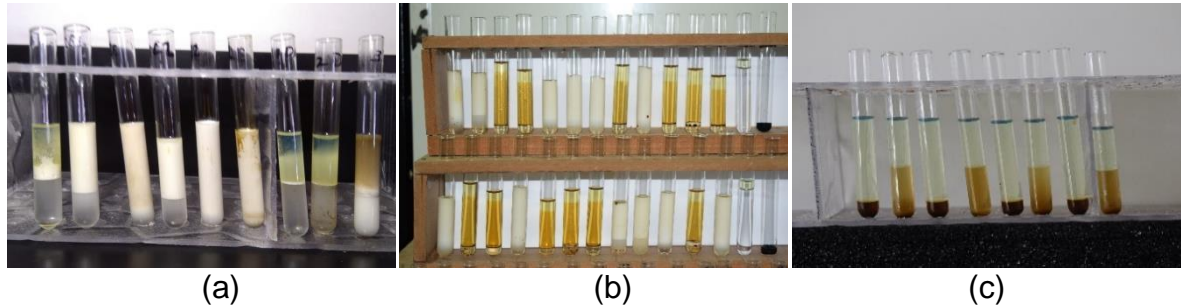
Figura 13. Termogramas DSC de PG y emulsificantes sintetizados con AO



4.2 EMULSIONES

Se seleccionó el emulsificante Emu 2 a una concentración del 1.5% p/v (Figura 14a), para realizar el segundo diseño experimental (Figura 14b), pues obtuvo los mejores resultados de tiempo de vida media como se puede ver en el Anexo O. Por otra parte, según los datos obtenidos por DSC, TGA y ATR-FTIR, se puede sugerir que Emu 2 cuenta con la mayor esterificación, lo que le dio un mejor desempeño como agente estabilizante del sistema diésel-agua. Finalmente, el PG base no cuenta con las cualidades de un agente emulsionante como se observa en la Figura 14c, pues no logró estabilizar la mezcla por más de 5 minutos (Anexo P), motivo por el cual la esterificación presentó un efecto positivo sobre la capacidad emulsionante de los tensoactivos sintetizados.

Figura 14. Emulsiones: (a). Diseño experimental 1(3 horas), (b). Diseño experimental 2(14 días), (c). Emulsiones con el PG base (30 minutos)



4.2.1 CONDUCTIVIDAD Al realizar la medición de conductividad de las emulsiones del diseño de experimentos planteados en la Tabla 3, como se muestra en el Anexo R, se observó que las emulsiones 2 y 4 presentaron valores de conductividad de 49.02 y 34.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, caracterizadas como emulsiones del tipo *O/W*. Por el contrario, las emulsiones restantes no presentan valores de conductividad por lo que se supone son emulsiones *W/O*. Cabe la pena destacar que las emulsiones que arrojaron un valor de conductividad presentaron condiciones similares de relación y velocidad de agitación. En la Tabla 4 se presentan las condiciones de las emulsiones y sus respectivos valores de conductividad.

Tabla 4. Diseño de experimentos y valor de conductividad

EMULSIÓN	VELOCIDAD (rpm)	TIEMPO (minutos)	RELACION (diésel/agua)	CONDUCTIVIDAD ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	10,000	3	90/10	0.00
2	10,000	3	50/50	49.2
3	10,000	15	90/10	0.00
4	10,000	15	50/50	34.5
5	15,000	3	90/10	0.00

6	15,000	3	50/50	0.00
7	15,000	15	90/10	0.00
8	15,000	15	50/50	0.00

4.2.2 TIEMPO DE VIDA MEDIA En la Figura 15 pueden apreciarse los tiempos de vida media de las emulsiones preparadas con sus respectivas réplicas del diseño experimental 2, donde la emulsión más estable fue la número 8, con un tiempo de vida media aproximado de 14 días. Las condiciones de esta emulsión fueron de 15,000 rpm, tiempo de agitación de 15 minutos y una relación diésel-agua de 50/50, mientras que la emulsión menos estable fue la número 7.

Mediante la herramienta Minitab 18 se llevó acabo el análisis estadístico del diseño de experimentos. A través del diagrama de Pareto para un alfa de 0.05, se verificó que las tres variables estudiadas relación molar, velocidad y tiempo son significativas. Esto es un problema común en la formulación de emulsiones donde la estabilidad se ve afectada por diversos factores, por lo tanto, se puede decir que el tiempo de vida media de las emulsiones estudiadas en los rangos establecidos se ven afectadas por los 3 factores elegidos y sus combinaciones en mayor o menor proporción.

Figura 15. Emulsiones vs tiempo de vida media del diseño experimental 2

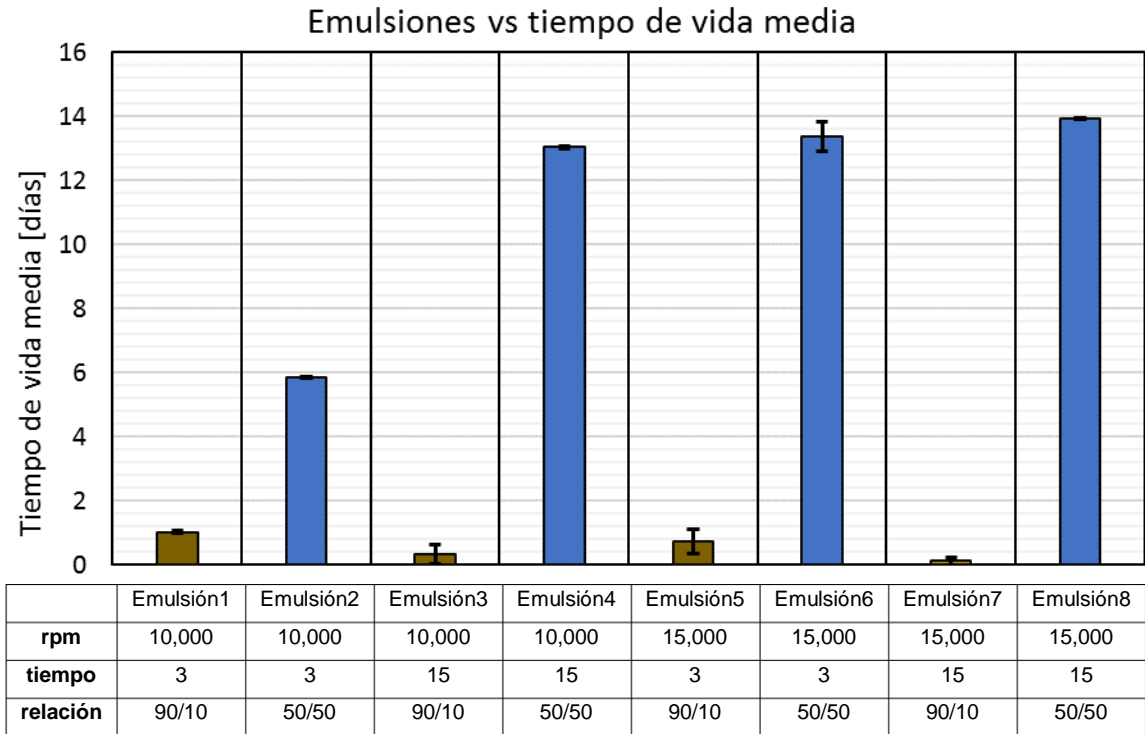
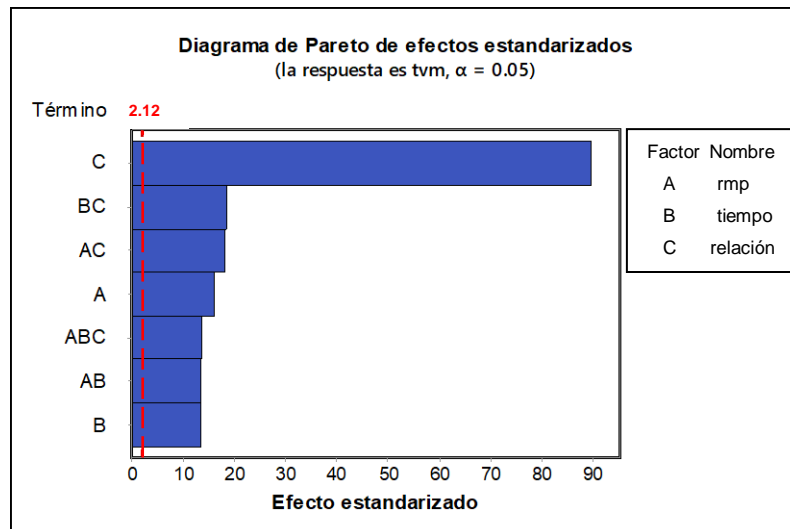


Figura 16. Diagrama de Pareto

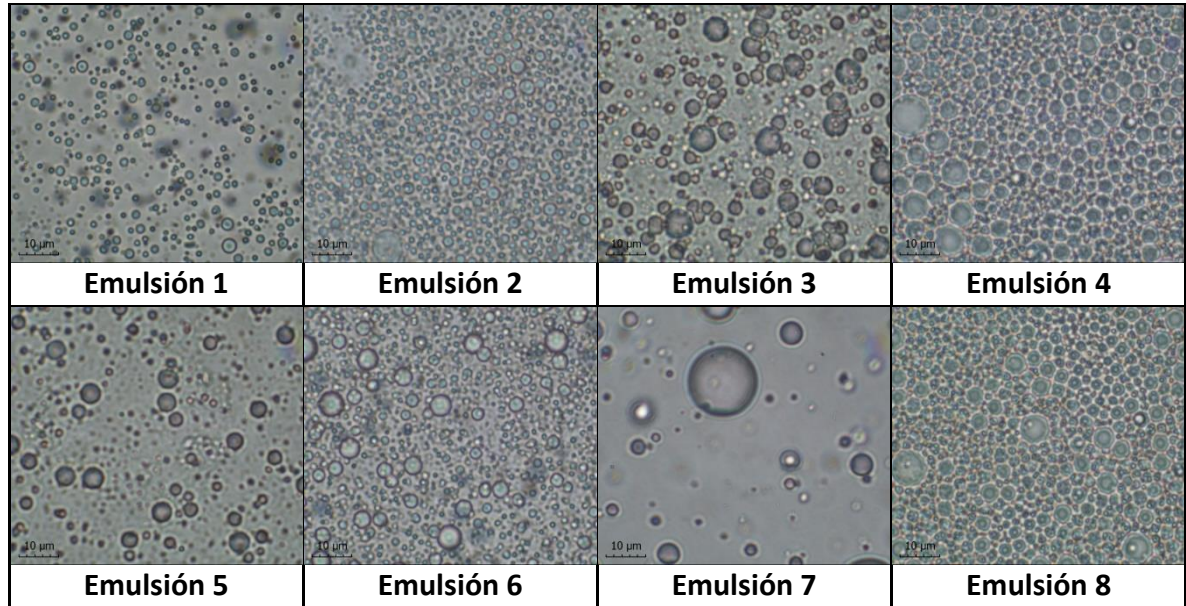


Se analizó la Figura 16 y se observó que la variable de mayor significancia es la relación diésel-agua, este efecto superó los demás por un amplio margen. Además,

las relaciones bajas no alcanzaron un tiempo de vida media superior a los dos días mientras que las relaciones altas alcanzaron tiempos de 6 a 14 días (Anexo S).

4.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

Tabla 5. Micrografías 100x diseño experimental 2



Para las 8 emulsiones se tomaron micrografías una hora después de su preparación, las condiciones corresponden con las presentadas en la Tabla 4.

La estabilidad de la emulsión es inversamente proporcional con el tamaño de gota [4], en las micrografías se observó un tamaño de gota de (0.5-4 μm) para las muestras con una relación diésel-agua 50/50, las cuales presentaron tiempos de vida media superiores que las de una relación 10/90 con un tamaño de gota (1-10 μm). Esto verifica los resultados obtenidos mediante el análisis estadístico. En la Tabla 5. se presentan micrografías del diseño experimental 2 junto con su tamaño de gota.

Tabla 6. Tamaño de gota

Emulsión	1	2	3	4	5	6	7	8
Tamaño de gota	1.186	0.681	10.564	0.75	2.230	3.39	7.765	0.538
Desviación	0.474	0.228	6.722	0.013	1.281	3.5	31.049	0.146
Polidispersidad	40%	34%	64%	2%	57%	103%	400%	27%

En la Tabla 6 se presenta el tamaño de gota, la desviación de las medidas y su polidispersidad obtenido mediante el software de análisis de imágenes ImageJ. Los valores de polidispersidad de las emulsiones con una relación 90/10 son muy altos, en especial para la emulsión 7 donde alcanza el valor de 400%, esto podría generar tiempo de vida media cortos.

5.CONCLUSIONES

Emulsificantes con capacidad de estabilizar sistemas diésel-agua se sintetizaron a partir de glicerol y ácido oleico, con calentamiento asistido por microondas y usando ácido sulfúrico como catalizador. Se logró, además, identificar los grupos funcionales del polímero base y de los emulsificantes, comprobando a su vez la reacción de polimerización y esterificación, mediante ATR-FTIR. Al mismo tiempo, propiedades como la Tg y estabilidad térmica fueron determinadas con ayuda del DSC y TGA, respectivamente.

Mediante un diseño experimental se seleccionó Emu 2 como el mejor emulsificante y 1.5% p/v como la concentración para realizar las emulsiones. Las condiciones adecuadas para la preparación de las emulsiones fueron 15,000 rpm, 15 minutos de agitación y una relación diésel-agua 50/50. Estos resultados se obtuvieron por medio de un análisis de varianza usando como variable respuesta el tiempo de vida media.

También se comprobó la inhabilidad del poliglicerol base para estabilizar emulsiones, demostrando que la esterificación brinda un efecto positivo sobre la capacidad emulsionante.

6. RECOMENDACIONES

Con el fin de garantizar que la mezcla de reactivos sea homogénea, se recomienda emplear un sistema de agitación mecánica.

Emplear otro tipo de aceite para realizar las emulsiones, y verificar el comportamiento del emulsificante.

Elaborar un mapa de formulación de emulsiones teniendo en cuenta como variable principal la temperatura.

Estudiar el efecto de un catalizador básico en el proceso de la elaboración de las emulsiones.

REFERENCIAS

- [1] NADEEM, M, *et al.* Diesel engine performance and emission evaluation using emulsified fuels stabilized by conventional and gemini surfactants. En: *Fuel*. 2006. Vol. 85, no. 14-15, pp. 2111-2119.
- [2] ITHNIN, Ahmad Muhsin, *et al.* An overview of utilizing water-in-diesel emulsion fuel in diesel engine and its potential research study. En: *Journal of the Energy Institute*. 2014. Vol. 87, no. 4, pp. 273-288.
- [3] DUBEY, Mayur y SAXENA, Vishal. Impact of Emulsified Water/Diesel Mixture on Engine Performance and Environment. En: *International Journal of Engineering Trends and Technology*. 2016. Vol. 36, no. 9, pp. 461-466.
- [4] VELLAIYAN, Suresh and AMIRTHAGADESWARAN, K.S. The role of water-in-diesel emulsion and its additives on diesel engine performance and emission levels: A retrospective review. En: *Alexandria Engineering Journal*. 2016. Vol. 55, no. 3, pp. 2463-2472.
- [5] SALEHPOUR, Somaieh; ZULIANI, Christopher J. and DUBÉ, Marc A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. En: *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2011. Vol. 114, no. 1, pp. 92-99.
- [6] POSADA, John and CARDONA, Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. En: *Ingeniería y Universidad: Engineering for Development*. 2010. Vol. 14, no. 1, pp. 9-28.

- [7] MARTÍNEZ MARTÍNEZ, DARÍO FERNANDO, 2010, *Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC*. Maestría. Universidad Nacional de Colombia.
- [8] HERNÁNDEZ SIERRA, YULY MILENA and ROJAS LÓPEZ, SILVIA LUCIA, 2018, *Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos*. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander.
- [9] MAZO, P.C. and RIOS, L.A. Esterification and transesterification assisted by microwaves of crude palm oil. Homogeneous catalysis. En: *Latin American applied research*. 2018. Vol. 40, no. 4, pp. 337-342.
- [10] HERREÑO PEÑA, SERGIO ALBERTO and OSMA PINZÓN, LAURA ANGÉLICA, 2017, Caracterización de tensoactivos sintetizados a partir de polimerización y esterificación de glicerol mediante formulación de emulsiones agua-diésel. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander.
- [11] PALACIOS PÉREZ, GISELA and VALDÉZ CANTILLO, WENDY KATHERINE, 2018, Síntesis de poliglicerol empleando calentamiento por microondas. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander.
- [12] SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. En: *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 212, no. 12, pp. 1284-1293.

- [13] TAN, H.W., ABDUL AZIZ, A.R. y AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 27, pp. 118-127.
- [14] MONTOYA, Dolly y ARAGÓN, Oscar. Bioprocesos aplicados a la valorización del glicerol residual en la producción de biodiésel. En: *Palmas*. 2010. No. 31, pp. 126-135.
- [15] CHANG, RAYMOND and GOLDSBY, KENNETH A, 2017, *Química*. 12. McGraw-Hill Interamericana.
- [16] PETRUCCI, RALPH H, HERRING, F. GEOFFREY y MADURA, JEFFRY D, 2011, *Química general*. 10. Distrito Federal : Pearson Educación.
- [17] MCMURRY, JOHN, 2012, *Química orgánica*. 8. Mexico City : Cengage Learning.
- [18] BEYER, HANS *et al*, 1987, *Manual de química orgánica*. Barcelona : Editorial Reverté.
- [19] BAILEY, ALTON EDWARD, 2001, *Aceites y grasas industriales*. Barcelona: Reverté.
- [20] Manual de química general: con aplicación a la industria y con especialidad a la agricultura 132-148.
- [21] Lecciones elementales de química general para uso de los alumnos de medicina, ciencias, farmacia, ingenieros industriales, agrónomos, de minas
- [22] TADROS, THARWAT F, 2016, *Emulsions*. 1. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

- [23] SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Reaction Monitoring of Glycerol Step-Growth Polymerization Using ATR-FTIR Spectroscopy. En: *Macromolecular Reaction Engineering*. 2011. Vol. 6, no. 2-3, pp. 85-92.
- [24] SALAGER, JEAN-LOUIS, 2002, *SURFACTANTES Tipos y Usos* [online]. 2. Mérida. [Accessed 8 October 2018]. Available from: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>
- [25] TOLEDO, METTLER, 2018, Transitions of Low Molecular Weight Components in SBR [online]. [Accessed 22 October 2018]. Available from: https://www.mt.com/au/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB465.html
- [26] DAVIES, J.T, 1957, A QUANTITATIVE KINETIC THEORY OF EMULSION TYPE. I. PHYSICAL CHEMISTRY OF THE EMULSIFYING AGENT. In : Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity [online]. LONDON : Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces. 1957. p. 426-438. [Accessed 22 October 2018]. Available from: http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/57_Chap_Davies.pdf

BIBLIOGRAFÍA

CHANG, RAYMOND and GOLDSBY, KENNETH A, 2017, *Química*. 12. McGraw-Hill Interamericana.

DAVIES, J.T, 1957, A QUANTITATIVE KINETIC THEORY OF EMULSION TYPE. I. PHYSICAL CHEMISTRY OF THE EMULSIFYING AGENT. In: Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity [online]. LONDON: Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces. 1957. p. 426-438. [Accessed 22 October 2018]. Available from: http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/57_Chap_Davies.pdf

DUBEY, Mayur y SAXENA, Vishal. Impact of Emulsified Water/Diesel Mixture on Engine Performance and Environment. En: *International Journal of Engineering Trends and Technology*. 2016. Vol. 36, no. 9, pp. 461-466.

HERNÁNDEZ SIERRA, YULY MILENA and ROJAS LÓPEZ, SILVIA LUCIA, 2018, *Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos*. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander.

HERREÑO PEÑA, SERGIO ALBERTO and OSMA PINZÓN, LAURA ANGÉLICA, 2017, *Caracterización de tensoactivos sintetizados a partir de polimerización y*

esterificación de glicerol mediante formulación de emulsiones agua-diésel. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander.

ITHNIN, Ahmad Muhsin, *et al.* An overview of utilizing water-in-diesel emulsion fuel in diesel engine and its potential research study. En: *Journal of the Energy Institute*. 2014. Vol. 87, no. 4, pp. 273-288.

MARTÍNEZ MARTÍNEZ, DARÍO FERNANDO, 2010, *Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC*. Maestría. Universidad Nacional de Colombia.

MAZO, P.C. and RIOS, L.A. Esterification and transesterification assisted by microwaves of crude palm oil. Homogeneous catalysis. En: *Latin American applied research*. 2018. Vol. 40, no. 4, pp. 337-342.

MCMURRY, JOHN, 2012, *Química orgánica*. 8. Mexico City: Cengage Learning.

MONTOYA, Dolly y ARAGÓN, Oscar. Bioprocesos aplicados a la valorización del glicerol residual en la producción de biodiésel. En: *Palmas*. 2010. No. 31, pp. 126-135.

NADEEM, M, *et al.* Diesel engine performance and emission evaluation using emulsified fuels stabilized by conventional and gemini surfactants. En: *Fuel*. 2006. Vol. 85, no. 14-15, pp. 2111-2119.

PALACIOS PÉREZ, GISELA and VALDÉZ CANTILLO, WENDY KATHERINE, 2018, Síntesis de poliglicerol empleando calentamiento por microondas. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander.

PETRUCCI, RALPH H, HERRING, F. GEOFFREY y MADURA, JEFFRY D, 2011, *Química general*. 10. Distrito Federal: Pearson Educación.

POSADA, John and CARDONA, Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. En: *Ingeniería y Universidad: Engineering for Development*. 2010. Vol. 14, no. 1, pp. 9-28.

SALAGER, JEAN-LOUIS, 2002, *SURFACTANTES Tipos y Usos* [online]. 2. Mérida. [Accessed 8 October 2018]. Available from: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>

SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Reaction Monitoring of Glycerol Step-Growth Polymerization Using ATR-FTIR Spectroscopy. En: *Macromolecular Reaction Engineering*. 2011. Vol. 6, no. 2-3, pp. 85-92.

SALEHPOUR, Somaieh y DUBÉ, Marc A. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. En: *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 212, no. 12, pp. 1284-1293.

SALEHPOUR, Somaieh; ZULIANI, Christopher J. and DUBÉ, Marc A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. En: *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2011. Vol. 114, no. 1, pp. 92-99.

TADROS, THARWAT F, 2016, *Emulsions*. 1. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

TAN, H.W., ABDUL AZIZ, A.R. y AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 27, pp. 118-127.

VELLAIYAN, Suresh and AMIRTHAGADESWARAN, K.S. The role of water-in-diesel emulsion and its additives on diesel engine performance and emission levels: A retrospective review. En: *Alexandria Engineering Journal*. 2016. Vol. 55, no. 3, pp. 2463-2472.

ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLO ROTOEVAPORACIÓN

Con la finalidad de disminuir el grado de humedad del glicerol, se procede con el siguiente protocolo:

1. Agregar la cantidad de agua necesaria al baño del rotoevaporador (debe cubrir la totalidad de la masa a rotoevaporar).
2. Adicionar 500 mL de glicerol al balón y asegurarlo en el rotoevaporador.
3. Conectar el equipo completamente (rotoevaporador, bomba de vacío y bomba de recirculación).
4. Encender el rotoevaporador, seleccionar la pestaña favoritos y escoger las condiciones de operación llamadas glicerol 85%.
5. Posicionar el balón en el baño mediante la palanca push y colocar el gel refrigerante en el depósito de agua de la bomba de recirculación.
6. Iniciar calentamiento y agitación, por último, encender la bomba de vacío y mediante el menú del rotoevaporador activar el vacío.

ANEXO B. PROTOCOLO MICROONDAS CEM DISCOVER

1. Encender el microondas CEM Discover y el computador asociado a este, con la finalidad de obtener un precalentamiento del CEM, una vez iniciado el computador abrir el software Sinergy, específico del CEM.
2. Situar los acoples necesarios para la futura posición del reactor (vaso de derrame, base del reactor, tijeras de agarre, acople de cierre). Agregar 30 mL (37.83 g) de glicerol rotoevaporado al reactor (balón de fondo plano) el cual ha sido previamente pesado.
3. Calcular y adicionar la cantidad de catalizador necesaria (4.8%). Agitar utilizando una plancha de agitación magnética durante dos minutos hasta observar una sola fase.
4. Si se desea realizar polímero base, es decir, el poliglicerol sin funcionalizar o esterificar omite el paso 5 y continúe en el paso 6.
5. Una vez que han pasado los 2 minutos adicionar la cantidad de ácido oleico necesaria y dejar agitar por 1 minutos más, esto con la finalidad de obtener una mezcla lo más homogénea posible.
6. Al finalizar el primer minuto de la segunda agitación posicionar el reactor en el microondas, conectado el acople correspondiente al reactor (entrada de nitrógeno y salida de la bomba de vacío).
7. Mediante el software seleccionar el método a utilizar y la opción open vessel.
8. Abrir la válvula de paso del nitrógeno y regular su entrada en 200 psig al reactor mediante el rotámetro de esta manera asegurar una atmosfera inerte.

9. Abrir la válvula de paso del aire comprimido y mediante el manómetro regular su entrada al equipo en 5 psig. Hacer clic en el botón play para dar inicio al método seleccionado.
10. Encender la bomba de vacío previamente acoplada y regular su presión de vacío en 20 in Hg.

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL MÉTODO SELECCIONADO

Se usa el método Dynamic con la finalidad de realizar la polimerización y esterificación del glicerol con la siguiente configuración: temperatura de 130°C, presión atmosférica, potencia de 100W y tiempo de reacción de 15:30 min.

ANEXO C. CÁLCULO DE LA MASA DE GLICEROL Y CANTIDAD DE ÁCIDO SULFÚRICO

CÁLCULO DE LA MASA DE GLICEROL

Para calcular la masa de glicerol se tuvo en cuenta su densidad y volumen en mL. Una vez obtenidos estos datos, se aplicó la siguiente fórmula:

$$g_{\text{glicerol}} = X * \frac{\rho_{\text{glicerol}}}{1 \text{ mL glicerol}}$$

$$\rho_{\text{glicerol}} = 1.26 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Donde:

X = cantidad en mL de glicerol a utilizar.

ρ_{glicerol} = densidad del glicerol.

g_{glicerol} = gramos de glicerol

$$\rho_{\text{glicerol}} = 1.26 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ÁCIDO SULFÚRICO

Para conocer la cantidad de catalizador se aplica la siguiente ecuación:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{glicerol}} * (\text{H}_2\text{SO}_4\%p/p) \text{H}_2\text{SO}_4 * \frac{1}{\%pureza} * \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

Donde:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = volumen de ácido sulfúrico a utilizar.

m_{glicerol} = masa del glicerol en gramos.

$(\text{H}_2\text{SO}_4\%p/p)\text{H}_2\text{SO}_4$ = concentración de ácido sulfúrico (4.8%).

$\% \text{pureza} = \text{Pureza del ácido sulfúrico (0.95)}$.

$\rho_{H_2SO_4} = \text{Densidad del ácido sulfúrico } \left(1.84 \frac{g}{cm^3}\right)$.

ANEXO D. PROTOCOLO ÍNDICE DE HIDROXILO NORMA ASTM D4274-16

METODO A. ACETIC ANHYDRIDE PRESSURE BOTTLE:

1. Preparar la solución acetilante, el indicador y una solución de NaOH al 0.5 Normal.
 - A. Agente Acetilante: Mezclar 59.7 mL de piridina con 7.6 mL de anhídrido acético y agitar.
 - B. Indicador: Mezclar 4 mL de piridina con 0.04 g de fenolftaleína y agitar.
 - C. Solución de NaOH: Mezclar 20 g de NaOH y aforar con agua destilada hasta los 1000 mL.
2. Suponer un valor de índice de hidroxilo inferior a 1800 (mg KOH/g), teniendo en cuenta que este índice está asociado al glicerol y que al realizar la polimerización va disminuyendo a causa de la reacción de eterificación. Este valor permite calcular el peso de la muestra a utilizar, basado en la siguiente ecuación:

$$m_{muestra} = \frac{561 * 0.98}{número\ de\ hidroxilo * 3}$$

Nota: la ecuación se divide entre 3 porque se realiza una reducción a la norma debido a la capacidad de los balones a usar y para minimizar el gasto de reactivos.

3. Pesar los balones no aforados de 100 mL con tapa y después sin tapa para posteriormente pesar las muestras.
4. Pesar las muestras en los balones teniendo en cuenta los valores obtenidos con la ecuación anterior y dejando tres balones sin muestra los cuales actuaran como blancos.

5. Adicionar 6.66 mL de solución acetilante a cada uno de los balones. Luego tapar y agitar hasta que la muestra este totalmente disuelta y volver a pesar.
6. Poner los balones dentro de unas bolsas de tela y sumergirlos en agua a 98°C aproximadamente durante dos horas.
7. Luego de las dos horas de reacción, retirar los balones del baño maría, de las bolsas de tela, secarlos y proceder a pesarlos.
8. Agregar a cada uno de los balones 8.33 mL de agua destilada enjuagando la tapa y las paredes internas de los balones, también adicionar 0.33 mL de indicador y 2 cubos de hielo de agua destilada previamente triturados.
9. Titular el contenido de cada balón con la solución de NaOH 0.5N, empezando por los blancos.

La ecuación para el cálculo de índice de hidroxilo (IH) es la siguiente:

$$IH = \frac{(A - B)N * 56.1}{m_{muestra}}$$

Donde:

A = Volumen promedio consumido por los blancos.

B = Volumen consumido por la muestra.

N = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

m_{muestra} = Masa de la muestra.

Para que la prueba sea válida, las muestras deben consumir al menos el 80% del volumen promedio requerido por los blancos. Si es menor, se debe disminuir la cantidad de muestra (aumentar el valor de IH supuesto) y repetir el procedimiento.

ANEXO E. PROTOCOLO CORRECCIÓN DE ACIDEZ

Se debe realizar una corrección de acidez por el catalizador presente en la muestra.

1. Preparar la solución de fenolftaleína en piridina según la norma por cada 0.5 mL de solución se requieren 0.5 mL de piridina y 0.005 g de fenolftaleína, es decir, una relación de 1 a 100 debido a que en el proceso actual las muestras son muy pequeñas se utilizaron 0.1667 mL de piridina y $1.667 \cdot 10^{-3}$ g de fenolftaleína para preparar la solución.
2. Agregar al balón la misma masa de las muestras usadas para el cálculo del índice de hidroxilo.
3. Una vez agregada la muestra se debe agregar 25 mL de piridina, 25 mL de agua destilada y 0.1667 mL de solución de fenolftaleína todos estos valores se encuentran reducido en un factor de 3 de la norma original.
4. Titular cada balón con una solución 0.1N de NaOH hasta tomar una coloración fucsia brillante.
5. Prepara tres blancos (balones sin muestra) para tomarlos como valores de referencia.
6. Reemplazar en la fórmula de corrección de acidez:

$$\text{Corrección de Acidez} = \frac{[(A - B)N * 56.1]}{w}$$

Donde:

A = Cantidad de NaOH requerida en la titulación.

B = Cantidad de NaOH requerida en la titulación del blanco.

N = Normalidad de la solución de NaOH.

$w = \text{masa de la muestra.}$

$56.1 = \text{masa equivalente} - \text{gramo de KOH}$

7. Hallar el índice de hidroxilo corregido mediante la siguiente fórmula:

$\text{Índice de Hidroxilo corregido} = \text{Índice de hidroxilo} - \text{corrección de acidez}$

ANEXO F. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE HIDROXILO

Para determinar la cantidad de muestra necesaria para realizar la prueba se hace un pequeño barrido de masas y se lleva a cabo la prueba de IH, los valores de titulación no deben superar el 100% ni ser menores del 80%, como se observa en la Tabla F1

Tabla F1. Titulación de las muestras

#	Peso del balón [g]	Peso muestra [g]	Peso balón(tapa)+ sln [g]	Balón+muestra+calor [g]	Titulación [mL]	%
1	80,7613	0,0000	87,3835	87,4147	30,3	-
2	75,1521	0,0000	81,6984	81,8120	30,0	-
3	86,4586	0,1003	93,0971	93,2025	27,5	91%
4	90,0736	0,1002	96,7514	96,7380	28,0	93%
5	80,1552	0,1201	86,8338	86,9325	27,9	93%
6	87,7471	0,1204	94,4402	94,7709	28,0	93%
7	85,9088	0,1404	92,7234	92,8792	28,0	93%
8	79,3614	0,1402	86,0225	86,2613	27,3	91%
9	91,6775	0,1604	98,4857	98,4665	27,3	91%
10	88,7637	0,1604	95,5415	95,6325	27,2	90%

Aplicando la fórmula para el cálculo del IH y la corrección de acidez obtenemos los valores presentados en la Tabla F2

Tabla F2. Cálculo del IH

	Peso muestra	Titulación [mL]	Índice de Hidroxilo	Corrección de acidez	IH
Muestras	0,1201	27,9	525,4996	441,2179	428,9145
	0,1204	28,0	500,8929	416,6112	

ANEXO G. CÁLCULO DE LA RELACION MOLAR (COOH:OH)

Se realizó la prueba de índice de hidroxilo de acuerdo con la norma ASTM 4274-11 para determinar el número de grupos hidroxilos presentes en el poliglicerol y se obtuvo un resultado de 424 mgKOH.

$$\#moles\ de\ hidroxilo = \frac{g\ de\ poliglicerol}{1000 * 56.1(mgKOH)}$$

Para la determinar el número de moles de ácido graso se usa la siguiente relación

$$\#moles\ de\ ácido = \frac{\#moles\ hidroxilo * \%esterificación}{funcionalidad}$$

Donde:

$$\#moles\ de\ hidroxilo = \frac{g\ de\ poliglicerol}{1000 * 56.1(mgKOH)}$$

Los porcentajes de esterificación fueron obtenidos de la molécula modelo y la funcionalidad fue igual a 1 para todos, ya que se usó ácido oleico.

MOLÉCULA MODELO

Se plantearon tres moléculas modelos, donde la cantidad de ácido oleico se calculó por medio de la ecuación de Davies, para obtener un valor adecuado en la escala HLB (3-6) para la síntesis de emulsificantes con propiedades para estabilizar sistemas W/O. En la Tabla G1 se presentan las moléculas propuestas y su valor correspondiente en la escala HLB.

Al momento de realizar la síntesis se observó que era inviable usar tales cantidades de ácido oleico, por lo que se redujeron las relaciones hasta obtener como resultado

un producto homogéneo donde posiblemente toda la cantidad de ácido oleico agregada reaccionaba, estos cambios se muestran en la Tabla G2.

Tabla G1. Moléculas modelo

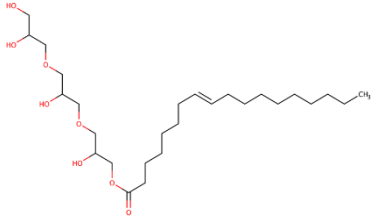
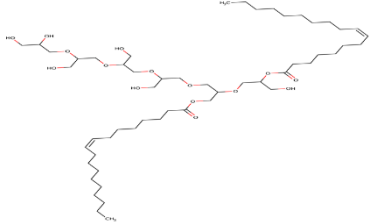
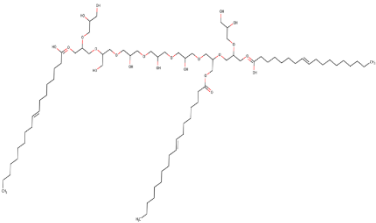
Molécula Modelo	Estructura	Grado de Polimerización	Relación diésel-agua	Rango HLB
1		1-3	(1:3)	3.7-7.25
2		5-7	(2:7)	3.23-6.78
3		9-11	(1:4)	2.75-6.3

Tabla G2. Relaciones molares

Relación molar teórica	AO (mL)	Relación molar usada	AO (mL)
(1:3)	64	(1:14)	5
(2:7)	52	(1:20)	3.33
(1:4)	39	(1:50)	1.66

ANEXO H. PRUEBAS PRELIMINARES

Las relaciones molares (COOH:OH) para los tres emulsificantes sintetizados se determinaron mediante el valor de índice de hidroxilo y la molécula de HLB planteada según los Anexos F y G respectivamente. Inicialmente se obtuvieron relaciones molares 1:3, 2:7 y 1:4, sin embargo, al realizar las pruebas experimentales, se obtuvieron muestras como la presentada en la Figura H1. Claramente se distinguen dos fases, una superior rica en ácido oleico y una inferior de poliglicerol, por tanto, se decidió disminuir de forma experimental y graduada la relación hasta obtener una fase homogénea, alcanzando así los valores presentados en la Tabla G2.

Figura H1. Muestra preliminar con presencia de dos fases



ANEXO I. PROTOCOLO DE LAVADO Y SECADO DEL PGE

Una vez terminada la síntesis del glicerol (polimerización y esterificación), se procede a realizar el lavado del polímero con el fin de retirar el ácido sulfúrico.

1. Agregar 80 mL de agua destilada a la muestra, tapar y dejar actuar durante 30 minutos, después se procede a retirar el agua con mucho cuidado para no arrastrar el emulsificante.
2. Usar un test indicador universal de pH (cinta para pH) en el agua de lavado para conocer el pH actual de la muestra.
3. Realizar el paso número 1 la cantidad de veces necesaria hasta obtener un pH neutro o casi neutro (4 a 7).
4. Una vez terminado el lavado tapar la muestra y dejar secar a temperatura ambiente durante dos días aproximadamente.

ANEXO J. PROTOCOLO PUNTO DE TURBIDEZ NORMA ASTM D2024- 09

Se realizó la siguiente prueba con la finalidad de conocer la temperatura a la cual se inicia la transición de fase.

1. Preparar una solución al 1% p/p de emulsificante en agua destilada que no supere los 30°C y mezclar hasta obtener una solución.
2. Agregar la solución en un tubo de ensayo, superando la mitad de este.
3. Posicionar el tubo de ensayo dentro de un beaker de forma tal que el tubo quede inclinado y su parte superior coincida con la parte superior del beaker.
4. Agregar agua al beaker hasta superar el nivel de la muestra al interior del tubo de ensayo.
5. Ubicar una luz incidente a 90° sobre el montaje anterior o trabajar en un lugar con buena iluminación con la finalidad de observar mejor el punto de turbidez.
6. Aumentar lentamente la temperatura (1 ó 2 °C/min) del tubo de ensayo mediante el calentamiento del agua, utilizando una plancha de calentamiento hasta alcanzar el punto de turbidez.

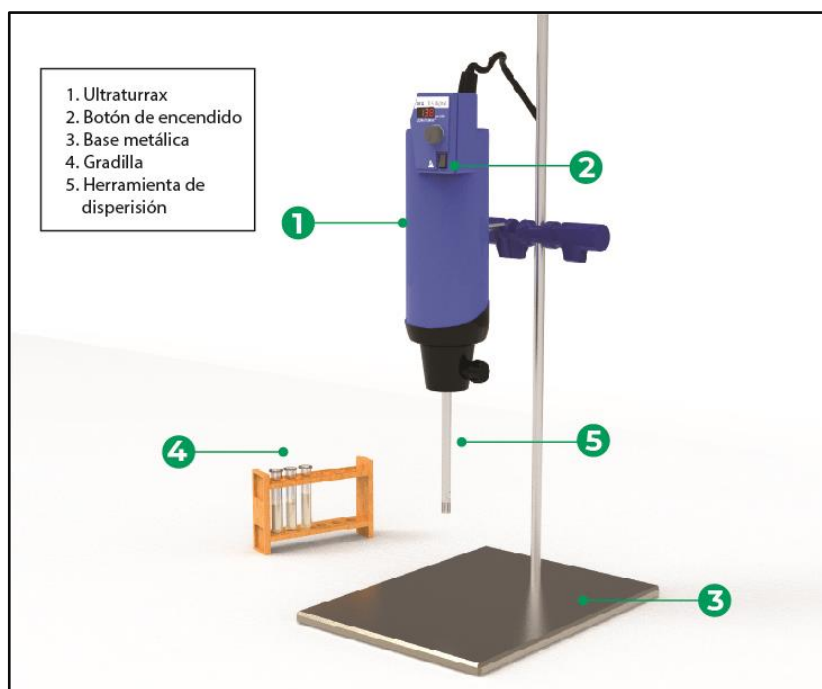
Figura J1. Montaje para la prueba de punto de turbidez



ANEXO K. PROTOCOLO PARA LA PREPARACION DE EMULSIONES

1. Pesar los tubos de ensayos y posteriormente agregar la cantidad de emulsificante determinada.
2. Agregar la fase continua (diésel) y agitar hasta formar una solución, dejar reposar por 24 horas.
3. Una vez alcanzada las 24 horas agregar la cantidad de fase dispersa (agua destilada) y agitar durante un tiempo determinado utilizando un dispersor homogeneizador Ultra Turrax IKA T25.
4. Posicionar el tubo de ensayo en un soporte con la finalidad de observar el tiempo de vida media de la emulsión.

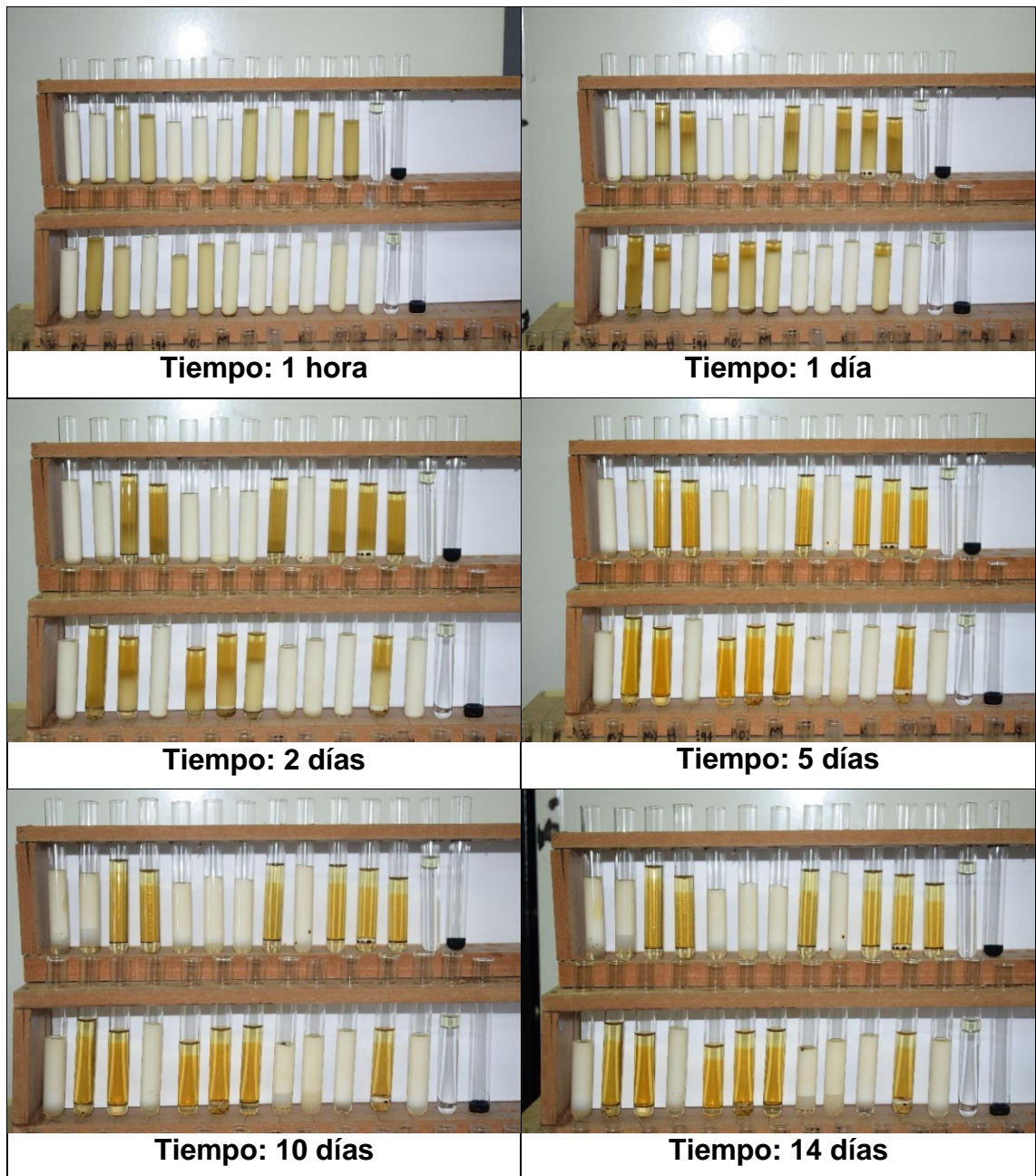
Figura K1. Montaje elaboración de emulsiones



ANEXO L. REGISTRO FOTOGRÁFICO EMULSIONES

A continuación, se presenta el registro fotográfico realizado al diseño de experimentos 2.

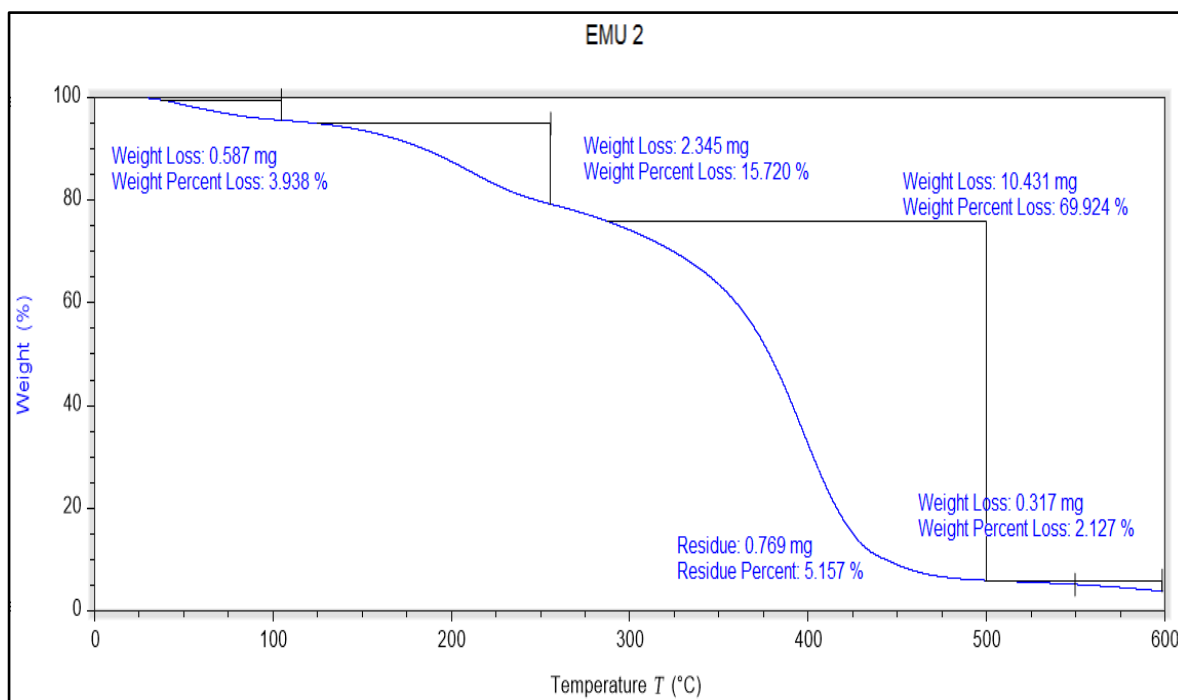
Tabla L1. Registro fotográfico emulsiones



ANEXO M. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En el método empleando se utilizaron muestras de aproximadamente 15 mg, en un rango de temperaturas de 30°C a 600°C, con una velocidad de calentamiento constante de 5°C/min, bajo una atmosfera controlada de nitrógeno con un flujo de 25mL/min con la finalidad de evitar degradación termo-oxidativa, el termograma para el emulsificante selecciona se puede ver en la Figura M1.

Figura M1. Termograma TGA para Emu 2



Las siguientes tablas presentan los valores correspondientes a la pérdida de masa en mg y porcentaje, en sus respectivos rangos de temperatura, así como el valor de sus residuos.

Tabla M1. Valores pérdida de masa PG base

PG BASE				
TEMPERATURA INICIO (°C)	TEMPERATURA FINAL °C	PERDIDA ZONA	CAMBIO mg	CAMBIO %
37	111	1	1.592	10.634
125	275	2	5.763	38.486
325	500	3	4.013	26.800
500	600	4	0.519	3.463
RESIDUOS			2.177	14.535

Tabla M2. Valores pérdida de masa emulsificante 3

EMU 3				
TEMPERATURA INICIO °C	TEMPERATURA FINAL °C	PERDIDA ZONA	CAMBIO mg	CAMBIO %
37	139	1	1.657	10.534
175	325	2	4.525	28.774
344	500	3	7.692	48.911
500	600	4	0.239	1.521
RESIDUOS			0.770	4.899

Tabla M3. Valores pérdida de masa emulsificante 2

EMU 2				
TEMPERATURA INICIO °C	TEMPERATURA FINAL °C	PERDIDA ZONA	CAMBIO mg	CAMBIO %
38	105	1	0.587	3.938
123	256	2	2.345	15.720
288	500	3	10.431	69.924
500	600	4	0.317	2.127
RESIDUOS			0.769	5.157

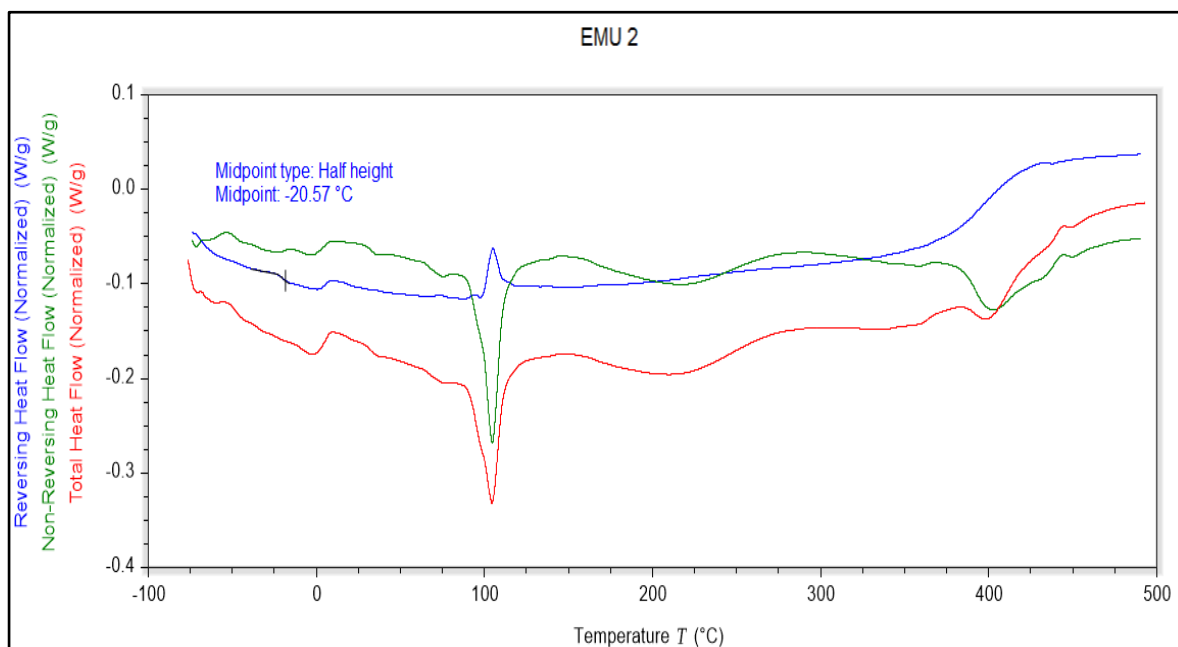
Tabla M4. Valores pérdida de masa emulsificante 1

EMU 1				
TEMPERATURA INICIO °C	TEMPERATURA FINAL °C	PERDIDA ZONA	CAMBIO mg	CAMBIO %
38	119	1	0.582	3.994
163	319	2	4.147	28.443
338	500	3	8.135	55.796
500	600	4	0.425	2.917
RESIDUOS			0.530	3.633

ANEXO N. ANÁLISIS CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El método empleado para el análisis de las muestras se basó en un DSC modulado, en un rango de temperatura de -80°C a 500°C , con una velocidad de calentamiento constante de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en una atmosfera de nitrógeno con un flujo de $50\text{mL}/\text{min}$, un periodo de 60 segundos, una amplitud temperatura de 1°C y la cantidad de masa utilizada en todas las muestras fue de aproximadamente 10 mg, la Figura N1 representa el termograma de Emu 2.

Figura N1. Termograma DSC para Emu 2



ANEXO O. EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE

Las emulsiones fueron preparadas según el Anexo K donde las condiciones de tiempo y velocidad de agitación fueron 3 minutos y 15.000 rpm respectivamente, el tiempo de vida media de la emulsión fue obtenido por el registro fotográfico de la cámara Nikon D5300. En la Tabla O1 se presenta el tiempo de vida medio obtenido para las diferentes combinaciones.

Tabla O1. Tiempo de vida medio de la emulsión del diseño de experimentos 1

EMULSIFICANTE	RELACION (P/V)	TIEMPO DE VIDA MEDIO
EMU 1	0.1 %	30 minutos
EMU 1	0.5 %	6 horas
EMU 1	1.5 %	3 día
EMU 2	0.1 %	6 horas
EMU 2	0.5 %	3 días
EMU 2	1.5 %	+3 días
EMU 3	0.1 %	0
EMU 3	0.5 %	0
EMU 3	1.5 %	0

Como se observa de la tabla anterior el emulsificante 2 a una concentración de 1.5% fue el que mayor tiempo de vida media presento superando los tres días.

ANEXO P. EFECTO DE LA ESTERIFICACIÓN EN EL POLIGLICEROL BASE (PG)

En la siguiente prueba se analizó si el efecto de la esterificación en el poliglicerol base era o no significativo al momento de utilizarlo como emulsificante. Para esta prueba se tomaron los 8 experimentos base del diseño de experimentos 2 cambiando únicamente el emulsificante por poliglicerol base.

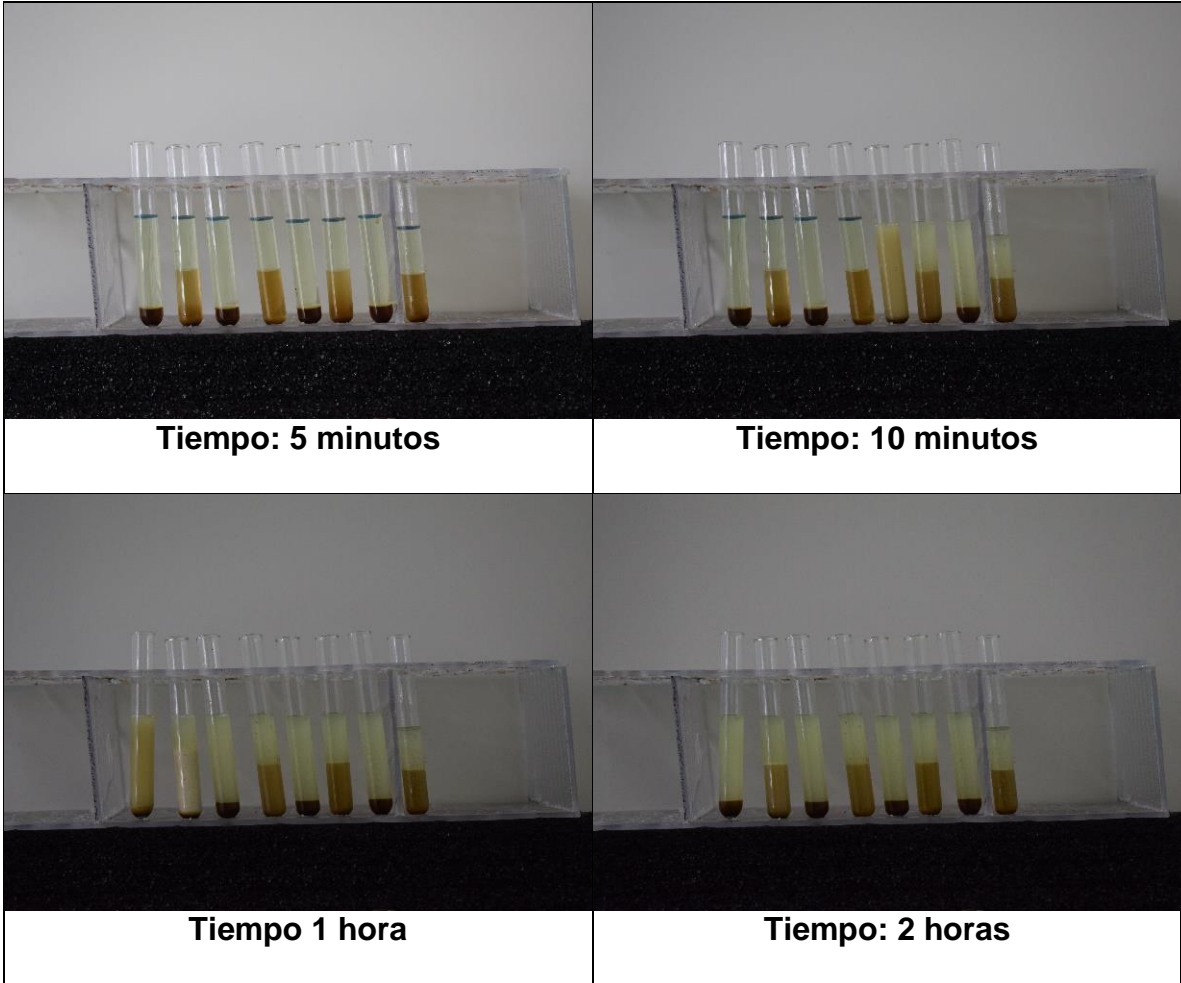
El diseño de experimentos desarrollado fue 2^3 , es decir, dos niveles y tres factores o variables a evaluar presentados en la Tabla P1.

Tabla P1. Diseño de experimentos 3 (Efecto de la esterificación en el PG base)

FACTORES	NIVELES		UNIDADES
VELOCIDAD DE AGITACIÓN	10,000	15,000	<i>rpm</i>
TIEMPO DE AGITACIÓN	3	15	<i>minutos</i>
RELACIÓN DIÉSEL-AGUA	50/50	90/10	<i>porcentaje</i>

Con referencia al diseño de experimentos planteado anteriormente se decide no realizar ninguna prueba por triplicado o duplicado debido a que las muestras separaban instantáneamente o en su mejor versión superando los 2 minutos, pero muy por debajo de los cinco minutos, intervalo de tiempo utilizado para el disparo fotográfico con el cual se observaba el tiempo de vida medio. Otra de las razones es que el PG no es soluble en el diésel motivo por el cual para desarrollar este experimento hubo la necesidad de agregar primero el agua para garantizar que el emulsificante estuviera disuelto y así favorecer la formación de la emulsión. En la Tabla P2 se presentan las emulsiones correspondientes a este diseño experimental.

Tabla P2. Emulsiones diseño de experimentos 3



ANEXO Q. DISEÑO DE EXPERIMENTAL 2

En la Tabla Q1. se presentan las condiciones a las cuales fueron desarrolladas los 24 experimentos planteados según la herramienta Minitab 18 y su tiempo de vida media respectivo.

Tabla Q1. Diseño de experimentos 2 Minitab 18

ORDEN ESTADÍSTICO	ORDEN DE CORRIDA	VELOCIDAD AGITACIÓN (RPM)	TIEMPO (MINUTOS)	RELACIÓN DIÉSEL/AGUA	TIEMPO DE VIDA MEDIA (días)
4	1	10,000	15	0.5	13.0743
2	2	10,000	3	0.5	5.8486
9	3	10,000	3	0.1	0.9875
13	4	15,000	3	0.1	0.8972
20	5	10,000	15	0.5	13.0535
14	6	15,000	3	0.5	13.0500
6	7	15,000	3	0.5	13.0465
21	8	15,000	3	0.1	0.1910
22	9	15,000	3	0.5	14.0396
3	10	10,000	15	0.1	0.0903
11	11	10,000	15	0.1	0.1840
7	12	15,000	15	0.1	0.0590
12	13	10,000	15	0.5	12.9944
15	14	15,000	15	0.1	0.0382
17	15	10,000	3	0.1	0.9979
8	16	15,000	15	0.5	13.9701
19	17	10,000	15	0.1	0.7792
23	18	15,000	15	0.1	0.3069
1	19	10,000	3	0.1	1.0778
18	20	10,000	3	0.5	5.8694
10	21	10,000	3	0.5	5.8764
16	22	15,000	15	0.5	13.9285
5	23	15,000	3	0.1	1.0951
24	24	15,000	15	0.5	13.9146

ANEXO R. PRTOCOLO MEDICIÓN CONDUCTIVIDAD

La conductividad nos permite conocer el tipo de emulsión debido a que el valor obtenido pertenece a la fase continua, la fase oleosa presenta un valor de conductividad ultra bajo mientras que el valor de la fase acuosa puede ser mil veces mayor a este.

Debido a que las emulsiones realizadas en este trabajo utilizan agua destilada fue necesario elaborar una solución salina de 200 ppm con la finalidad de aumentar el valor de conductividad del agua destilada y poder realizar un análisis más claro al momento de seleccionar el tipo de emulsión los pasos para medir la conductividad se presentan a continuación.

MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD

1. Inicialmente se mide el valor de la conductividad del diésel ($0.00 \mu\text{s/cm}$) y del agua destilada ($0.84 \mu\text{s/cm}$).
2. Preparación de una solución de 200 ppm de sal común en agua destilada y medir la conductividad del agua destilada con sal ($286.4 \mu\text{s/cm}$).
3. Medir la conductividad de las distintas emulsiones.
4. Analizar el valor de conductividad para seleccionar el tipo de emulsión O/W o W/O.

ANEXO S. ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

La herramienta Minitab 18 proporciona el análisis de varianza del diseño experimental 2 del cual podemos concluir mediante el valor p que todas las variables

y sus interacciones son influyentes. En la Tabla S1 se presenta el análisis de varianza.

Tabla S1. Análisis de varianza

FUENTE	G L	SC AJUST.	MC AJUST.	VALOR F	VALOR P
MODELO	7	857.742	122.535	1360.30	0.000
LINEAL	3	764.698	254.899	2829.73	0.000
RMP	1	23.411	23.411	259.89	0.000
TIEMPO	1	15.707	15.707	174.37	0.000
RELACIÓN	1	725.580	725.580	8054.92	0.000
INTERACCIONES DE 2 TÉRMINOS	3	76.242	25.414	282.13	0.000
RMP * TIEMPO	1	16.040	16.040	178.06	0.000
RMP * RELACIÓN	1	29.841	29.841	331.28	0.000
TIEMPO * FRACCION	1	30.361	30.361	337.05	0.000
INTERACCIONES DE 3 TÉRMINOS	1	16.802	16.802	186.53	0.000
RMP * TIEMPO * RELACIÓN	1	16.802	16.802	186.53	0.000
ERROR	16	1.441	0.090	-	-
TOTAL	23	859.184	-	-	-