

**CARACTERIZACIÓN DE TENSOACTIVOS SINTETIZADOS A PARTIR DE
POLIMERIZACIÓN Y ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL MEDIANTE
FORMULACIÓN DE EMULSIONES AGUA-DIESEL**

**SERGIO ALBERTO HERREÑO PEÑA
LAURA ANGÉLICA OSMA PINZÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**CARACTERIZACIÓN DE TENSOACTIVOS SINTETIZADOS A PARTIR DE
POLIMERIZACIÓN Y ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL MEDIANTE
FORMULACIÓN DE EMULSIONES AGUA-DIESEL**

**SERGIO ALBERTO HERREÑO PEÑA
LAURA ANGÉLICA OSMA PINZÓN**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD**

Codirector:

**EDWARD JULIÁN ARENAS CALDERÓN
Ingeniero Químico, PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICADO

A Dios, por llenarme de la sabiduría e inteligencia necesarias para poder culminar esta etapa y por acompañarme y guiarme para superar las dificultades encontradas en el camino.

A mis padres Miguel Osma y Elizabeth Pinzón por su apoyo incondicional, sus consejos, su paciencia, su amor y compañía. Por todos los esfuerzos realizados para el desarrollo de este sueño. A mis hermanas, Jenny y Paola, por ser ejemplos a seguir, por acompañarme y apoyarme siempre. Mi familia que son mi motivación y mi motor de vida.

A mis demás familiares que de una u otra manera estuvieron presentes durante este proceso de formación.

A mi novio y a mis amigos, por su compañía, por todos los momentos compartidos y su apoyo.

Laura Osma

DEDICADO

A Dios, por darme la fortaleza y guiarme durante este periodo de aprendizaje.

A mis padres Carmen Peña & Rafael Herreño, por su apoyo incondicional, por su gran esfuerzo, paciencia y dedicación todos estos años, para que hoy pudiera cumplir este gran sueño.

A mi hermano Juan David por estar presente y apoyarme durante esta etapa.

A mis amigos, Juan Camilo, Nanda, Luisa, Carito M, Edgardo, David, Laura Guisa, Angélica Villabona, Angélica Gómez, Astrid, Tania, Zúñiga y a todos aquellos que de alguna u otra forma estuvieron presentes en este pedacito del camino.

“Que te demores más, no significa que no vayas a lograrlo...”

Sergio Herreño

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por brindarnos una formación integral en el ámbito profesional y personal.

Al Doctor Gustavo Ramírez Caballero por su colaboración durante el desarrollo del presente trabajo.

Al Doctor Edward Arenas Calderón por todo el conocimiento, acompañamiento, paciencia y correcciones durante el proceso de elaboración del proyecto de grado.

Al Ingeniero Jorge Ramírez Goyeneche por los conocimientos compartidos y su inmensa colaboración durante la elaboración de este proyecto.

Al laboratorio de Polímeros y al CICAT por abrirnos las puertas para llevar a cabo esta investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	17
1. MARCO TEÓRICO	20
1.1. EMULSIONES	20
1.2. FORMULACIÓN DE EMULSIONES	22
2. MATERIALES Y MÉTODOS	26
2.1. REACTIVOS Y MATERIALES	27
2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO	27
2.2.1. Espectroscopia infrarroja.	28
2.3. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO COMO TENSOACTIVO	29
2.3.1. Solubilidad.	29
2.3.2. Concentración micelar crítica.	29
2.3.3. HLB.	29
2.3.4. Tamaño de gota.	30
2.3.5. Formulación de emulsiones.	30
3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	33
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO	33
3.1.1. Espectroscopia infrarroja.	33
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO COMO TENSOACTIVO	34
3.2.1. Solubilidad.	34
3.2.2. Concentración micelar crítica.	35
3.2.3. HLB.	37
3.2.4. Tamaño de gota.	39
3.2.5. Formulación de emulsiones	40
4. CONCLUSIONES	46
5. RECOMENDACIONES	47

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 48
BIBLIOGRAFÍA 51
ANEXOS..... 54

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tipos de emulsiones [7].	20
Figura 2. Molécula de tensoactivo.	21
Figura 3. Formación de micelas.	22
Figura 4. Diagrama formulación-composición [11].	23
Figura 5. Diagrama procedimiento experimental.	26
Figura 6. Espectro infrarrojo PGE-AH.	33
Figura 7. Solubilidad de tensoactivos.	35
Figura 8. Tensión superficial del agua con tensoactivo. (A) PGE-AH. (B) PGE-AD. (C) PGE-AE. (D) PGE-AO.	36
Figura 9. HLB Span80/Tween80.	37
Figura 10. HLB PGE-AH.	38
Figura 11. Tamaño de gota.	40
Figura 12. Diagrama de composición PGE-AH.	41
Figura 13. Diagrama de composición PGE-AD.	42
Figura 14. Diagrama de composición PGE-AO.	43
Figura 15. Diagrama de composición PGE-AE.	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de polimerización y esterificación.....	28
Tabla 2. CMC de tensoactivos sintetizados en agua tipo 1.	36
Tabla 3. HLB de tensoactivos	39

ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Pruebas preliminares	54
ANEXO B. Protocolo preparación de mulsiones	59
ANEXO C. Protocolo HLB.....	60
ANEXO D. Protocolo para la medición del tamaño de partícula de las emulsiones por DLS.....	62
ANEXO E. Tablas de resultados.....	63
ANEXO F. Infrarrojos de los tensoactivos sintetizados	66
ANEXO G. resultados HLB	68

ABREVIATURAS

PGE Poliglicerol éster.

AH Ácido hexanoico.

AD Ácido decanoico.

AO Ácido Oleico.

AE Ácido esteárico.

HLB Balance hidrofílico-lipofílico.

DLS Dispersión de luz dinámica.

O/W Emulsión tipo aceite en agua (por sus siglas en inglés).

W/O Emulsión tipo agua en aceite (por sus siglas en inglés).

PIT Temperatura de inversión de fases (por sus siglas en inglés).

fw Fracción volumétrica de agua.

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN DE TENSOACTIVOS SINTETIZADOS A PARTIR DE POLIMERIZACIÓN Y ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL MEDIANTE FORMULACIÓN DE EMULSIONES AGUA-DIESEL*

AUTORES: SERGIO ALBERTO HERREÑO PEÑA
LAURA ANGELICA OSMA PINZON**

PALABRAS CLAVES: glicerol, polimerización, esterificación, emulsión, tensoactivo, ácido hexanoico, ácido decanoico, ácido oleico, ácido esteárico.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se modificó la estructura del glicerol mediante polimerización y esterificación con distintos ácidos grasos con longitudes diferentes de sus cadenas hidrocarbonadas, variando la relaciones molares (COOH:OH) para obtener tensoactivos. Los tensoactivos son moléculas anfífilas y se caracterizan por tener una parte hidrófila (afín al agua) y una parte lipófila (afín al aceite). Estas sustancias se usaron para emulsionar y estabilizar sistemas agua-diésel.

Los tensoactivos sintetizados fueron caracterizados determinando la posible composición de sus estructuras mediante espectroscopía infrarroja, su afinidad por el aceite y el agua por medio de pruebas de solubilidad y Balance Hidrofílico-Lipofílico. Para evaluarlos como tensoactivos se halló la concentración micelar crítica (CMC) en solución acuosa para cada uno, se emulsionó agua y diésel en presencia de cada uno y se evaluó la distribución de tamaño de gota de las emulsiones formadas mediante dispersión de luz dinámica (DLS). Finalmente se elaboraron diagramas de composición agua-diésel.

De acuerdo a los espectros infrarrojos obtenidos, las moléculas presentan en su estructura grupos O-H que les dan el carácter hidrófilo y grupos C-H que le dan el carácter lipófilo. Se pudo también estabilizar emulsiones agua-diésel con una concentración de 0.5% p/v de los tensoactivos sintetizados. Se evidenció que Los sistemas agua-tensoactivo-diésel presentan gran estabilidad respecto al cambio de temperatura. Sin embargo la fracción de agua en el sistema presenta influencia para la inversión de la fase continua.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: PhD. Edward Julián Arenas Calderón

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION OF SYNTHESIZED TENSOACTIVES FROM POLIYMERIZATION AND STERIFICATION OF GLYCEROL THROUGH FORMULATION OF WATER-DIESEL EMULSIONS*

AUTHORS: SERGIO ALBERTO HERREÑO PEÑA
LAURA ANGELICA OSMA PINZON**

KEYWORDS: glicerol, polimerization, sterfication, emulsion, tensoactive, ácido hexanoico, ácido decanoico, ácido oleico, ácido esteárico.

DESCRIPTION:

In the present work the structure of the glycerol was modified by polymerization and esterification with different fatty acids with different lengths of their hydrocarbon chains, varying the molar ratios (COOH: OH) to obtain tensoactives. Tensoactives are amphiphilic molecules and are characterized by having a hydrophilic (Affinity for water) part and a lipophilic (affinity for oil) part. These substances were used to emulsify and stabilize water-diesel systems.

The synthesized tensoactives were characterized by determining the possible composition of their structures by infrared spectroscopy, their affinity for oil and water by means of solubility tests and hydrophilic-lipophilic balance. To evaluate them as tensoactives, the critical micellar concentration (CMC) in aqueous solution was found for each, water and diesel were emulsified in the presence of each and the drop size distribution of the emulsions formed by dynamic light scattering (DLS). Finally water-diesel composition diagrams were elaborated.

According to the obtained infrared spectra, the molecules present in their structure groups O-H that give them the hydrophilic character and C-H groups that give it the lipophilic character. Water-diesel emulsions with a concentration of 0.5% w / v of the synthesized surfactants could also be stabilized. It was evidenced that the water-tensoactive-diesel systems present great stability with respect to the temperature change. However, the water fraction in the system has an influence on the inversion of the continuous phase.

* Degree work

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: PhD. Edward Julián Arenas Calderón.

INTRODUCCION

Desde hace muchos años el hombre ha suplido diversas necesidades con productos hechos a base de materiales poliméricos, siendo estos, objeto de estudio bastante amplio. Con el tiempo se ha evidenciado que los materiales poliméricos provenientes de derivados del petróleo no son amigables con el medio ambiente, por lo que se ha hecho necesario un estudio detallado de los diferentes materiales poliméricos que tengan un menor impacto ambiental.

Con base en lo anterior, el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP), realiza estudios de las propiedades de materiales poliméricos provenientes de glicerol, monómero interesante debido a los diversos tipos de transformaciones que soporta, dando como resultado materiales biodegradables. Esta materia prima es un importante subproducto de la industria del biodiesel, pues se genera aproximadamente el 10% en peso de biodiesel en glicerol [1]. El crecimiento en la producción de biodiesel genera una saturación en el mercado de glicerol, lo que induce a una sobre oferta del mismo e implica que su precio baje y se convierta en una materia prima de alta disponibilidad para distintas investigaciones [2].

Una alternativa para el uso del glicerol, es la transformación en tensoactivo mediante polimerización y esterificación. En la polimerización las moléculas de este monómero se unen en presencia de un catalizador ácido o básico formando compuestos lineales o cíclicos llamados poligliceroles [3]. En la esterificación, el poliglicerol resultante reacciona con ácidos grasos produciendo una mezcla de composición y propiedades variables según el ácido graso usado y la relación ácido / poliglicerol [4]. Estas moléculas obtenidas son llamadas ésteres de poliglicerol y entre sus propiedades está la afinidad tanto por el agua como por el aceite.

Hernandez y rojas [5] comprobaron la transformación de glicerol en moléculas anfífilas por medio de polimerización con catalizador ácido y esterificación con ácidos grasos como lo son el ácido esteárico y el ácido oleico.

Con el fin de contribuir al desarrollo de la investigación de la transformación del glicerol en moléculas poliméricas con valor agregado, el presente trabajo busca estudiar la formulación de emulsiones de diésel y agua con tensoactivos sintetizados a partir de glicerol (poliglicerol éster), por medio de barridos de formulación. La mezcla de agua con el diésel tiene uno de los más importantes beneficios ambientales que se haya visto, ya que ha demostrado una disminución considerable en los rangos de contaminación del medio ambiente (**NO_x** - entre 20% y 35%, **CO** - entre 10% y 60%, **CO₂** - entre 2% a 4%, **Partículas** - hasta 81%) [6]. Además de esto, reduce el daño en los motores, estas dos razones hacen del diésel emulsificado una de las opciones más viables para mejorar el uso de este combustible.

Al mezclar el diésel con agua la combustión se da de una forma más completa, debido a que las partículas de la emulsión están constituidas en gran parte de diésel pero con unas pequeñas gotitas de agua, lo cual hace que al momento de alcanzar grandes temperaturas se estallen las partículas de agua formando gotas de diésel más pequeñas, de esta forma el diésel puede alcanzar una mejor combustión y reducir la formación de partículas.

Los tensoactivos que se usaron fueron evaluados por medio de pruebas de espectroscopia infrarroja, solubilidad, tamaño de partícula y Balance hidrofílico-lipofílico (HLB).

El presente documento está conformado por tres partes, en primer lugar se presenta la metodología seguida para el desarrollo del diseño de experimentos junto con los procedimientos de caracterización de los tensoactivos. La segunda

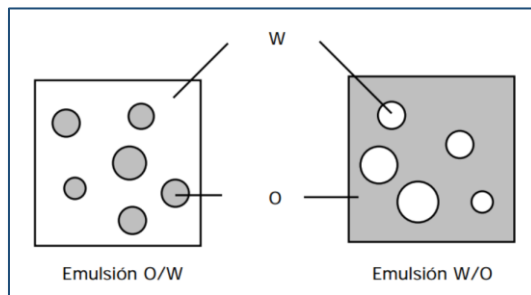
parte consta de los resultados de las caracterizaciones y los diagramas obtenidos de los barridos de formulación. Finalmente se presenta la discusión de los resultados y las recomendaciones del trabajo desarrollado.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. EMULSIONES

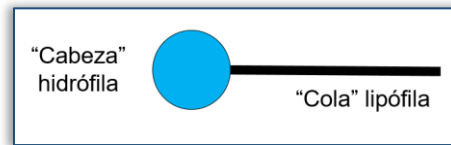
Una emulsión es un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles entre sí, de las cuales una de ellas está dispersada en la otra y se conoce como fase discontinua, la otra fase es conocida como fase continua. La estructura y estabilidad de este tipo de sistemas es garantizada por la presencia de una tercera sustancia llamada emulsionante [7].

Figura 1. Tipos de emulsiones [7].



Los emulsionantes o tensoactivos son conocidos por ser sustancias anfífilas. Una sustancia anfífila es aquella que posee una doble afinidad que puede ser definida como una dualidad polar-apolar [8]. Este tipo de sustancias se caracterizan por estar compuestas por dos grupos: el hidrófilo, que presenta afinidad por el agua y el lipófilo, que presenta afinidad por el aceite. Esto garantiza que estas solo se sientan “cómodas” en la interfase de dicha mezcla.

Figura 2. Molécula de tensoactivo.



Cuando una sustancia anfífila presenta propiedades relativamente equilibradas entre su afinidad por la fase polar y la apolar de una mezcla, se conoce por el nombre de surfactante o tensoactivo. Dichos surfactantes se clasifican como aniónicos, no iónicos y catiónicos.

Los surfactantes no iónicos representan alrededor del 40% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo. Se caracterizan por tener en su estructura grupos del tipo alcohol, fenol, éter o amida, lo que hace que no se ionicen en agua. Estos surfactantes están compuestos por una parte hidrófila y una lipófila. La parte hidrófila está formada por la presencia de una cadena poli éter del grupo poli óxido de etileno y la parte lipófila generalmente es un radical alquilo, alquil benceno o ácidos grasos [8].

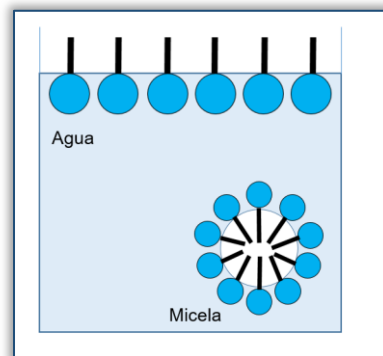
Los surfactantes o tensoactivos se caracterizan por generar una reducción de la tensión superficial del medio en el que se encuentren, propiedad que los hace componentes importantes en las industrias de formulación. Estas moléculas permiten tanto la formación como la estabilidad de una emulsión, debido a un fenómeno que se conoce como formación de micelas. Este fenómeno consiste en la aglomeración de decenas y hasta centenas de moléculas. En el caso de una emulsión del tipo O/W, la parte apolar se direccionaría hacia el centro de la fase dispersa (aceite) y la parte polar hacia la fase continua (agua) [9].

La transición de polaridad existente en una superficie agua-aire o en la interfase aceite-agua favorece la orientación del tensoactivo presente en dicho sistema de

manera perpendicular a la interfase, de tal manera que la parte hidrófila se ubica en la fase acuosa, mientras la parte lipófila se encuentra en el medio no polar [9].

A partir de una cierta concentración de surfactante conocida como concentración micelar crítica (CMC) la superficie acuosa se satura de moléculas de surfactante y la tensión superficial no presenta cambios. En este punto la solubilidad del surfactante se da en agregados llamados micelas (Figura 3). La dimensión de las micelas y el número de moléculas contenidas en estas, dependen de la naturaleza del tensoactivo [9].

Figura 3. Formación de micelas.



1.2. FORMULACIÓN DE EMULSIONES

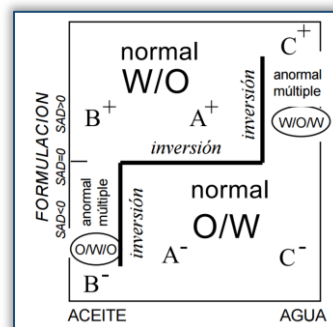
La acción de formular implica el conocimiento y trabajo necesarios para desarrollar y fabricar un producto con características definidas que satisfagan una necesidad determinada [10].

La formulación de emulsiones no es una ciencia exacta, sin embargo existe una clasificación de los factores que influyen los resultados de la formulación. Dichos factores se clasifican como variables de formulación, de composición y

parámetros de proceso. Los primeros se refieren a las características fisicoquímicas del sistema, como la naturaleza del tensoactivo y de las fases acuosa y oleosa, así como la temperatura. Los segundos están compuestos por la proporción relativa de agua y aceite, y concentración del tensoactivo. Los terceros se refieren al procedimiento seguido para la formulación de la emulsión, el tipo de aparato utilizado para la agitación, la intensidad y la agitación que se utilice [7].

Para tener una idea más clara de las condiciones que favorecen o desfavorecen la estabilidad de una emulsión se construyen mapas de formulación, en los cuales generalmente se analiza la variación de las propiedades de las emulsiones en función de una variable de formulación y de la composición agua/aceite que se expresa como porcentaje relativo o absoluto de cada fase, realizando barridos de formulación en los cuales se varía la composición, y a su vez barridos de composición para los cuales se varían valores de formulación [11].

Figura 4. Diagrama formulación-composición [11].



La temperatura es considerada una variable fisicoquímica importante para la elaboración de los mapas de formulación-composición cuando los tensoactivos que se usan son de tipo no-iónico, pues estos son sensibles a los cambios en la temperatura.

La conductividad es considerada una variable de ayuda para la identificación del tipo de emulsión que se forma ya que la fase acuosa normalmente contiene electrolitos y conduce la electricidad. Al producirse una variación rápida de una conductividad alta a una baja o al revés, se puede trazar un límite muy bien definido que representa la inversión [11].

Balance Hidrofílico-Lipofílico

El concepto de HLB (Balance Hidrofílico-Lipofílico) es netamente fisicoquímico y tiene que ver con la relación existente entre la naturaleza de un surfactante y sus propiedades como agente tensoactivo y emulsionante [12]. Consiste en un método experimental que a partir de datos relativos de estabilidad de una emulsión asigna cierto número HLB a emulsionantes.

A los emulsionantes en los que predomina su afinidad por la fase oleosa se les asigna un número bajo de HLB (debajo de 9), por el contrario los agentes emulsionantes en los que predomina su afinidad por la fase acuosa se les asigna un número alto de HLB (encima de 11). Aquellos que tienen un HLB entre 9-11 son clasificados como intermedios [13].

A pesar de ser un método de caracterización muy usado, el HLB tiene un rango de incertidumbre pues no considera variables tales como la temperatura, añadidos en el sistema como sales o alcoholes, y otras.

PIT

Teniendo un sistema agua-tensoactivo-aceite se observa que al cambiar la temperatura a la cual se encuentra el sistema, se presenta una inversión de la emulsión. La PIT por sus siglas en inglés Phase Inversion Temperature, es la

temperatura a la cual la afinidad del tensoactivo es aproximadamente la misma por las dos fases. [12]

Al aumentar la temperatura en un sistema que contiene un tensoactivo no iónico se inhiben los enlaces por puente de hidrógeno de este con el agua, lo que causa menor solvatación de los grupos de óxido de etileno. En consecuencia el carácter lipofílico de los surfactantes no iónicos aumenta con la temperatura. [12]

OBJETIVOS

General

Caracterizar los tensoactivos sintetizados a partir de polimerización y esterificación de glicerol con cuatro ácidos grasos mediante la formulación de emulsiones agua-diesel.

Específicos

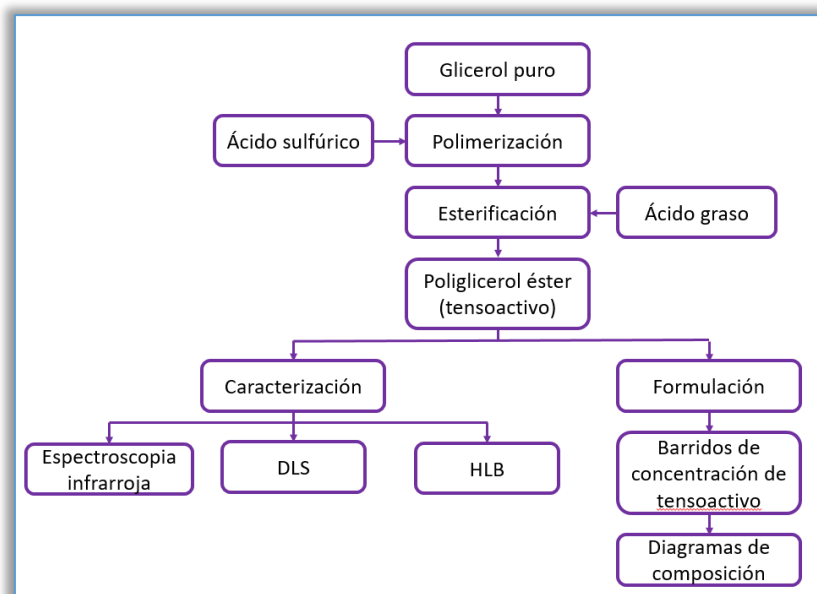
- Estimar el tipo de emulsiones formadas para el sistema agua-diésel a partir de los tensoactivos sintetizados.
- Evaluar el potencial de los tensoactivos sintetizados por medio de diferentes métodos como solubilidad, HLB, CMC, entre otros.
- Realizar diagramas de composición mediante barridos de formulación con los tensoactivos sintetizados.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Este estudio, de carácter netamente experimental, comprendió desde la síntesis y caracterización de poliésteres de glicerol hasta su evaluación como agentes tensoactivos en emulsiones diésel-agua. A continuación se presentan los procedimientos de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas a lo largo del trabajo.

En el siguiente diagrama se puede observar una visión global del procedimiento experimental empleado en el trabajo.

Figura 5. Diagrama procedimiento experimental.



2.1. REACTIVOS Y MATERIALES

La etapa inicial experimental del trabajo se llevó a cabo utilizando glicerol al 85% (v/v) y ácido sulfúrico al 95% de pureza como catalizador. Para la esterificación se utilizaron los ácidos hexanoico con pureza de 98% (Merck), decanoico al 98% (Merck), esteárico al 97% (Merck) y oleico comercial (Laboratorios León).

El montaje que se maneja para la obtención de los tensoactivos (PGE) consta de un reactor de 500 ml el cual tiene 5 bocas: la central para un agitador mecánico, las demás para entrada de nitrógeno, control de temperatura, ingreso de reactivos y para conectar con un condensador que a su vez está acoplado a una bomba de vacío, con el fin de eliminar los subproductos. El reactor es sumergido en un baño de aceite.

2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

Para la síntesis de los tensoactivos se utilizaron 200 mL de glicerol, 4,8% P/P de ácido sulfúrico y distintas relaciones COOH:OH para cada ácido graso utilizado (Tabla 1). Estas condiciones de síntesis se escogieron con base a los resultados obtenidos de las pruebas preliminares (ANEXO A).

Tabla 1. Condiciones de polimerización y esterificación.

Condiciones de reacción			
Tipo de ácido	COOH:OH	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)
Ácido hexanoico (C=6)	1/18	130	1.25
Ácido decanoico (C=10)	1/5	130	2
Ácido esteárico (C=18)	1/27	130	2.5
Ácido oleico (C=18:1)	1/27	130	2

Se establece trabajar a una temperatura de 130°C para que los tiempos de reacción sean más largos; adicional a esto se agrega el ácido sulfúrico y el ácido graso al mismo tiempo, con el fin de que las reacciones de polimerización y esterificación tengan las mismas posibilidades de ocurrir y se garantice el carácter anfífilo de la molécula que se obtenga.

Para cada reacción se toman muestras cada media hora; esto con el fin de ir controlando el desarrollo de la reacción.

2.2.1. Espectroscopia infrarroja. Este método de caracterización se realiza con el fin de identificar la presencia de grupos funcionales característicos del material sintetizado (PGE). Para cada PGE se analizan muestras tomadas cada media hora hasta el tiempo final de reacción con el fin de ver el avance de la reacción y así poder escoger la muestra que satisfaga las necesidades del proyecto que se desarrolla. El equipo utilizado es un espectrómetro infrarrojo iS50 FT-IR con detector ATR (Laboratorio del grupo de investigación CICAT. 105. Ubicado en el PTG).

2.3. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO COMO TENSOACTIVO

2.3.1. Solubilidad. Cada tensoactivo obtenido es sometido a la prueba de solubilidad tanto para el agua como para el aceite, para determinar si es afín a las dos fases.

El procedimiento para medir la solubilidad de cada tensoactivo en agua consta de agregar una concentración de 1.5% p/v de tensoactivo a 30 mL de agua tipo1. Esta muestra se agita con un agitador magnético a 250 rpm por ocho minutos y se deja reposar 15 minutos para observar si se presenta precipitación.

El mismo procedimiento es seguido para medir la solubilidad en el aceite, que en este caso es diésel.

2.3.2. Concentración micelar crítica. Para determinar este parámetro se preparan soluciones acuosas de los tensoactivos sintetizados a diferentes concentraciones. La tensión superficial se midió con un Tensiómetro Fisher (Laboratorio de balanzas. Escuela de Ingeniería Química. Sede central UIS), a temperatura ambiente, en función de la concentración de los tensoactivos. Las mediciones se tomaron tres veces y se tomó el promedio y desviación estándar.

2.3.3. HLB. Para caracterizar los tensoactivos sintetizados se halla el valor de HLB para cada uno. Para eso, primero debe hallarse el HLB requerido del aceite con el cual se trabaja, que en este caso es diésel. Se hace una mezcla de dos tensoactivos comerciales cuyos HLB son conocidos y se hace un barrido con la mezcla a distintas concentraciones de cada tensoactivo. El HLB requerido es directamente proporcional a la estabilidad que tenga la emulsión con la concentración de tensoactivos.

La medición de estabilidad consiste en observar el volumen de emulsión. Así pues el sistema que tenga mayor volumen emulsionado y menor volumen de fases separadas en el tiempo, es aquella que tiene el HLB requerido del aceite.

En este caso los dos tensoactivos con HLB conocido usados son Tween 80 y Span 80 con valores de HLB de 15 y 4.3 respectivamente. Las concentraciones se varían desde 10% hasta 90% en peso.

Una vez conocido el HLB requerido del aceite se procede a mezclar el tensoactivo Span 80 con cada uno de los tensoactivos sintetizados en el laboratorio, con el fin de realizar un barrido para cada uno con las mismas concentraciones usadas en el barrido anterior y así mediante el análisis de estabilidad de cada emulsión determinar el valor de HLB para cada tensoactivo sintetizado.

El procedimiento y protocolo para hallar el valor de HLB tanto para el aceite como para los tensoactivos sintetizados (PGE) es indicado en el ANEXO C.

2.3.4. Tamaño de gota. La técnica DLS es una técnica fisicoquímica que tiene como principio determinar la distribución de tamaños de partículas en suspensión que son consecuencia del movimiento browniano. Esto se hace mediante la iluminación de las partículas que se encuentran en suspensión con un láser, que al alcanzarlas se dispersa en diversas direcciones. Cuando los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí, se obtiene una intensidad de dispersión determinada [14]. El tamaño promedio de las partículas de poliglicerol éster se mide por dispersión de luz dinámica en el DLS Malvern Zetasizer ZS90 (Laboratorio de espectroscopía. 203. Ubicado en el PTG) y el protocolo que se sigue es indicado en el ANEXO D.

2.3.5. Formulación de emulsiones. Con el fin de evaluar el potencial de los polímeros para emulsionar diésel-agua, se formularon emulsiones usando como

parámetros, la composición y la temperatura (parámetro fisicoquímico) y determinando en cada caso el tipo de emulsión obtenida. Esta metodología (barrido de formulación-composición) conduce al establecimiento de las cartas de formulación-composición.

Con dicho fin se utiliza un montaje que consta de un recipiente en el cual se introducen: el agitador IKA ULTRA-TURRAX T25 (Laboratorio del grupo de investigación CICAT. 105. Ubicado en el PTG), termómetro y conductímetro HANNA (Laboratorio del grupo de investigación Polímeros. 303. Ubicado en el PTG). El recipiente es sumergido en un baño de aceite caliente.

De forma preliminar, se evaluó la concentración necesaria de tensoactivo a utilizar (ANEXO E), la cual fue mantenida para los estudios subsecuentes. La concentración hallada fue de 0.5% p/v (respecto al volumen total de emulsion) para todos los tensoactivos. Seguido de esto se miden las conductividades de cada tensoactivo disuelto tanto en la fase acuosa como en la fase oleosa (ANEXO E)

Posteriormente se procede a realizar el barrido con cambio de temperatura y cambio de fracción volumétrica de la fase acuosa y oleosa para cada uno de los tensoactivos sintetizados. El procedimiento consiste en formular siete emulsiones para cada tensoactivo en las cuales la fracción volumétrica de agua cambia de 0.1 hasta 0.9. Cada emulsión es sumergida en un baño de aceite y es calentada mediante una plancha de calentamiento Heidolph. La temperatura se aumenta lentamente y cada 10°C se mide la conductividad de la emulsión, esto con el fin de observar en qué punto hay inversión de fases.

La agitación usada cada vez que se alcanzan los 10°C es de 10 800 rpm para los tensoactivos PGE-AH, PGE-AD y PGE-AO y de 15 000 rpm para el tensoactivo

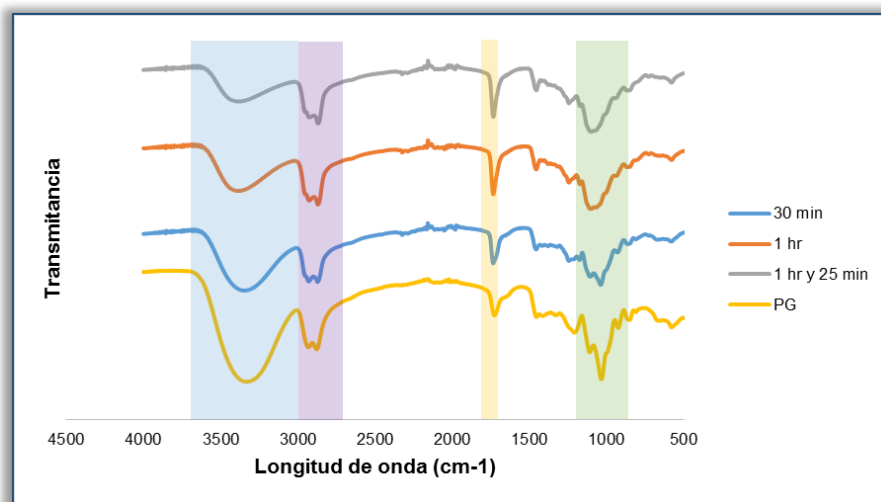
PGE-AE. Entre cada medición de conductividad se mantiene una agitación de 2 800 rpm.

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

3.1.1. Espectroscopia infrarroja. En la figura 6 se presentan los espectros de los PGE sintetizados con ácido hexanoico en comparación con el espectro del compuesto base, poliglicerol.

Figura 6. Espectro infrarrojo PGE-AH.



En la figura se observa la banda característica para el grupo hidroxilo O-H en la región comprendida entre 3700 y 3000 cm⁻¹, además del grupo éter C-O comprendido en el rango de 1200 y 850 cm⁻¹, estos enlaces son característicos de la estructura central del poliglicerol. También se distingue una región que abarca un rango de 3000 a 2700 cm⁻¹, correspondiente al grupo C-H que describe las cadenas carbonadas de los ácidos grasos. A una longitud de onda de 1739 cm⁻¹ se encuentra el grupo funcional C=O que representa los enlaces éster que se producen a través de la reacción de esterificación.

La muestra escogida fue la de tiempo de reacción de 1 hora y 25 minutos pues se puede observar que a medida que se incrementa el tiempo de reacción, la intensidad de la banda representativa de los enlaces C=O y C-H aumentan, y al mismo tiempo ocurre una disminución de la banda característica del grupo O-H. Esto se debe a que en la reacción de esterificación los grupos O-H reaccionan para formar enlaces éster aumentando las cadenas hidrocarbonadas en la estructura del compuesto y disminuyendo los grupos O-H.

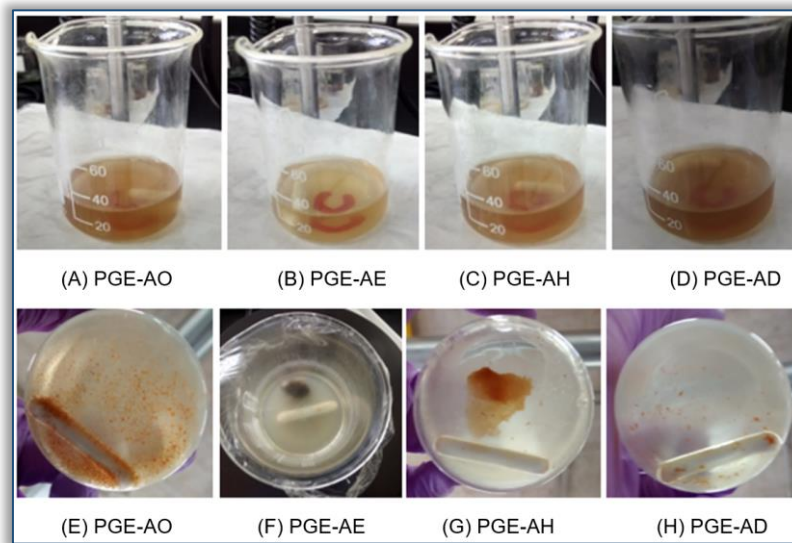
Los espectros infrarrojos de los demás tensoactivos se encuentran en el ANEXO F.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO COMO TENSOACTIVO

3.2.1. Solubilidad. De acuerdo a la prueba, al mezclar los PGE con la fase acuosa, se obtuvo una mayor dispersión y la mezcla se tornó homogénea desde un principio como se muestra en la figura 7 en las imágenes (A), (B), (C) y (D). Por otra parte al mezclarlos con la fase oleosa se observó la presencia de algunos grumos de PGE que no se disolvían completamente como se puede ver en la figura 7 en las imágenes (E), (F), (G) y (H).

De lo anterior se deduce que las moléculas que conforman cada PGE tienen mayor afinidad a la fase acuosa, sin dejar a un lado la fase oleosa dado que en esta ocurre en una menor proporción. De esta manera se puede decir que los PGE sintetizados pueden ser catalogados como moléculas anfífilas con mayor solubilidad en la fase acuosa, infiriéndose que tendrán tendencia a formarse emulsiones del tipo O/W en su presencia.

Figura 7. Solubilidad de tensoactivos.



3.2.2. Concentración micelar crítica. Al analizar los diferentes resultados de la tensión superficial presente en el agua con diferentes concentraciones de los tensoactivos sintetizados (Figura 8), se observa que a cierta concentración de tensoactivo la tensión superficial en el agua tiende a estabilizarse. Dicho valor corresponde a la concentración micelar crítica, en la cual la superficie se satura de moléculas de tensoactivo y se empiezan a formar micelas.

Figura 8. Tensión superficial del agua con tensoactivo. (A) PGE-AH. (B) PGE-AD. (C) PGE-AE. (D) PGE-AO

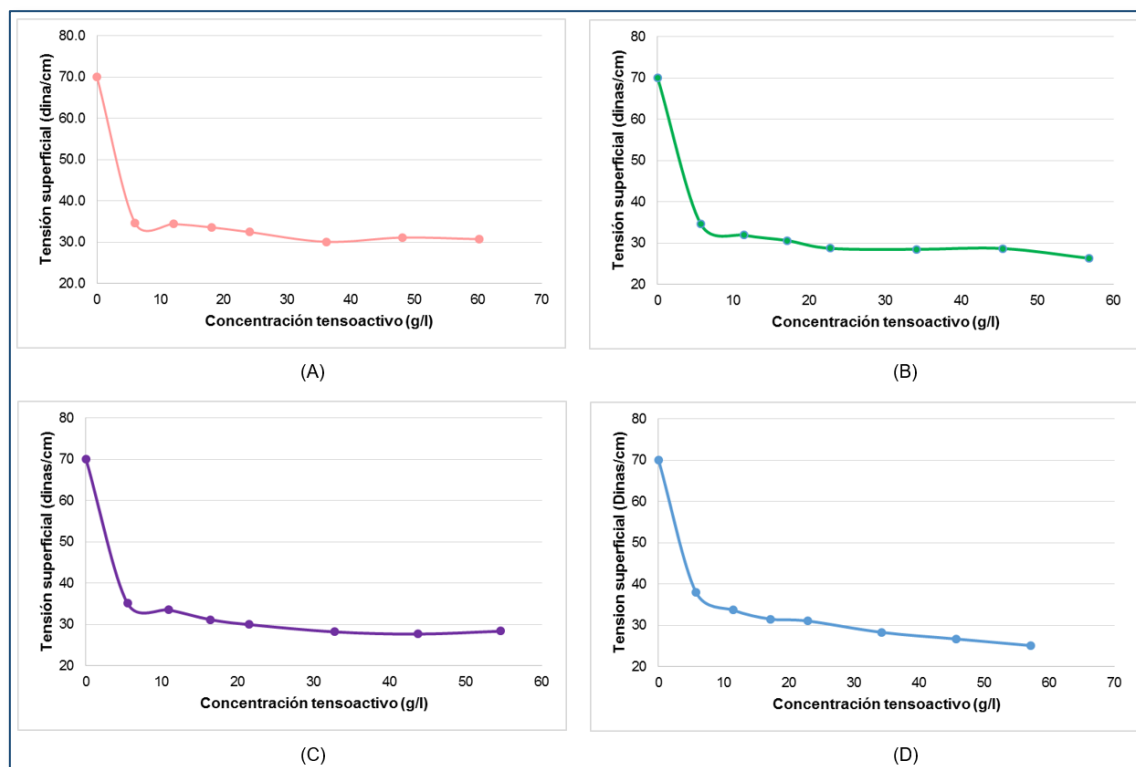


Tabla 2. CMC de tensoactivos sintetizados en agua tipo 1.

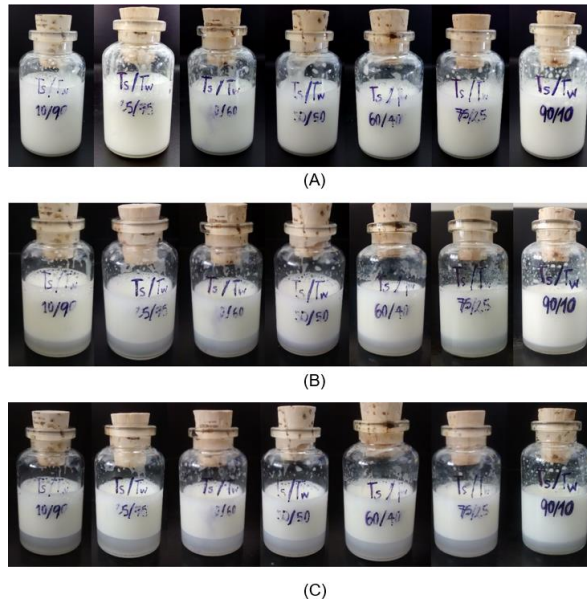
Tensoactivo	CMC (g/L)
PGE-AH	24.1
PGE-AD	22.7
PGE-AE	21.5
PGE-AO	34.3

En la literatura se encuentra un valor de CMC para el tensoactivo comercial no iónico tween 80 de 0.013 g/L [15]. Al compararla con las CMC obtenidas experimentalmente para los tensoactivos sintetizados se puede observar que se necesita mucha más cantidad de estos para que se empiecen a formar micelas en el agua en comparación con el tensoactivo comercial.

De esta forma se puede deducir, que la capacidad de los tensoactivos sintetizados para reducir la tensión superficial en una solución acuosa, es menor a la del tensoactivo comercial.

3.2.3. HLB. El primer barrido que se hizo fue el de emulsiones formadas con los tensoactivos Span 80 y Tween 80. La figura 9 presenta el registro fotográfico de la estabilidad y los cambios presentados por cada emulsión del barrido a través del tiempo.

Figura 9. HLB Span80/Tween80



Se observa que pasados cinco minutos (Figura 9 (A)) las emulsiones no presentan ruptura o separación de fases, sin embargo luego de una hora (Figura 9 (B)) se evidencia la separación de la fase acuosa. Se observa también que la emulsión más estable hasta el tiempo de una hora es la que tiene una relación Span80:Tween80 de 90/10. Al analizar el barrido pasadas dos horas (Figura 9 (C)) se evidencia que esta última emulsión es aquella que presenta más estabilidad respecto a las otras en el tiempo.

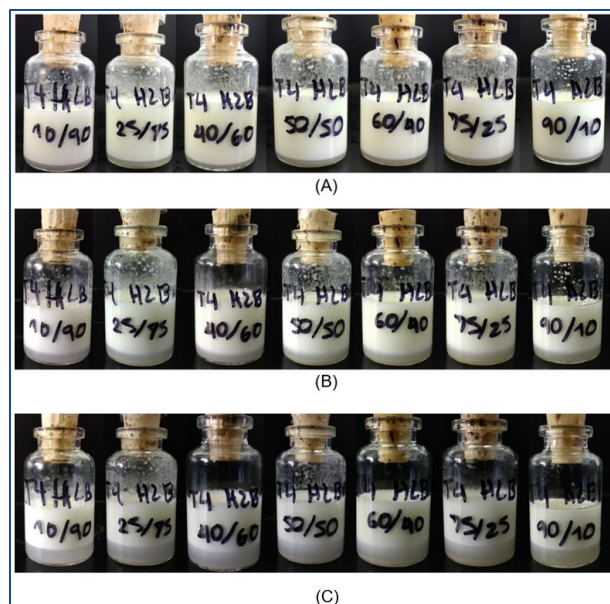
Se establece entonces que la emulsión con más estabilidad a través del tiempo es la que contiene una relación másica span80:tween80 de 90/10 con la cual se encuentra un HLB requerido para el diésel de 5.37.

HLB para tensoactivos sintetizados

En la figura 10 se presentan los cambios en las emulsiones para la mezcla PGE-AH y Span80 después de cinco minutos de la agitación (A), después de una hora (B) y después de dos horas (C).

Como se observa, para este tensoactivo sintetizado, a partir de los cinco minutos se presenta ruptura de la emulsión con la separación de la fase acuosa. Al transcurrir una hora se observa con mayor claridad la separación de la fase y después de dos horas se pudo concluir que la emulsión más estable es la que tiene una relación másica PGE-AH:Span80 de 10/90. Por lo que se obtiene un HLB de 15.

Figura 10. HLB PGE-AH



La evidencia fotográfica para los demás tensoactivos se encuentra en el ANEXO G y en la tabla 3 se observa el HLB encontrado para uno de ellos.

Tabla 3. HLB de tensoactivos

Tensoactivo	HLB
PGE-AD	15
PGE-AE	6.98
PGE-AO	15

De acuerdo a los valores de HLB hallados, los tensoactivos que tienen un valor superior a 11 son el PGE-AH, PGE-AD y PGE-AO, lo que indica que predomina su afinidad por la fase acuosa. Por el contrario, el tensoactivo PGE-AE al tener un valor de HLB inferior a 9 se clasifica como un tensoactivo cuya preferencia o mayor afinidad es hacia el aceite.

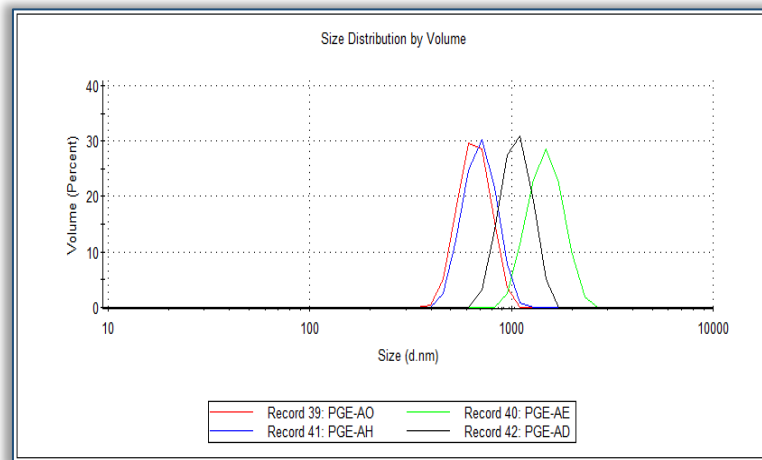
Según la regla de Bancroft la fase por la cual el tensoactivo presente mayor afinidad será la fase continua en un sistema aceite-tensoactivo-agua [11]. De lo anterior se puede inferir que las emulsiones estabilizadas con los tensoactivos PGE-AH, PGE-AD y PGE-AO serán de tipo O/W y las emulsiones estabilizadas con el tensoactivo PGE-AE serán del tipo W/O.

Se encuentra que para los tensoactivos PGE-AH, PGE-AD y PGE-AO se obtiene un mismo valor de HLB (15). Esto puede deberse a que para la concentración Span80:PGE de 10/90 el valor del HLB es de 15 y para la concentración de 25/75 es de 8.58 (ver ANEXO C). Al no tener variación de concentración Span80:PGE entre este rango no se puede observar en qué valor exactamente por encima de 11 está el HLB de estos tensoactivos.

3.2.4. Tamaño de gota. En la figura 13 se muestra la distribución de tamaños de gota por volumen, de emulsiones con una relación agua-diésel de 50/50 preparadas cada una con un 0.5% p/v de cada tensoactivo sintetizado.

Al observar las distribuciones se evidencia que el tamaño de las gotas es similar en las cuatro muestras, lo cual indica que se forman emulsiones de tallas muy finas con tendencia a obtener una estabilidad relativamente alta, de esta manera se obtienen mayores tiempos de formación.

Figura 11. Tamaño de gota



3.2.5. Formulación de emulsiones

Barrido de composición

A continuación se presentan los diagramas de formulación-composición para los tensoactivos sintetizados, donde fw se refiere a la fracción de agua y cada línea de color representa la temperatura a la cual se realizó la medición de las diferentes conductividades.

DIAGRAMA DE COMPOSICION PARA EL PGE-AH

En la figura 14 se observa que para los valores de fw de 0.1 y 0.25 el factor que tiene influencia en la inversión de la emulsión es la temperatura. Para el fw de 0.1

se establece que la temperatura de inversión es aproximadamente 30°C. Por otro lado para el valor de fw de 0.25 la temperatura de inversión de fases se encuentra entre 80°C y 90°C.

De igual manera se observa que la fracción de agua sólo influencia para el valor de 0.1 pues a temperatura ambiente la emulsión que se forma es del tipo W/O. mientras que para valores mayores de 0.1 las emulsiones que se obtienen son del tipo O/W. De lo anterior se concluye entonces que al tener este tensoactivo cadenas hidrocarbonadas cortas en su estructura (C=6), su afinidad por el agua es más fuerte por lo que el rango de fw en el que se forman emulsiones del tipo O/W es mucho menor que para las emulsiones formadas con los otros tensoactivos.

Puede confirmarse también que el resultado obtenido en la prueba de solubilidad y de HLB (HLB=15) concuerda con el diagrama pues se obtienen para sistemas con igual proporción de agua-diésel y a temperatura ambiente emulsiones del tipo O/W.

Figura 12. Diagrama de composición PGE-AH

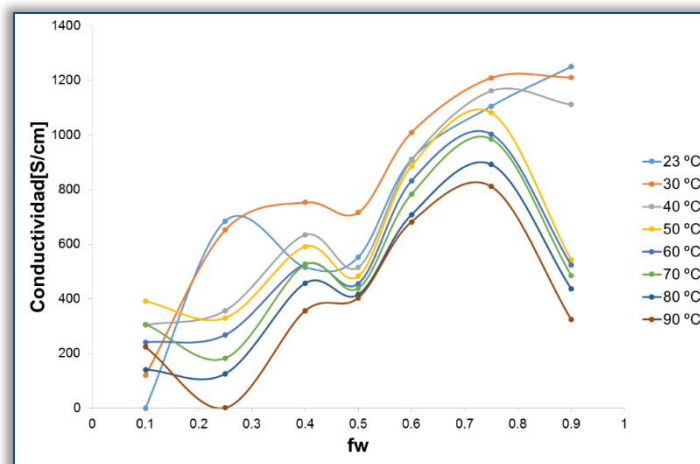
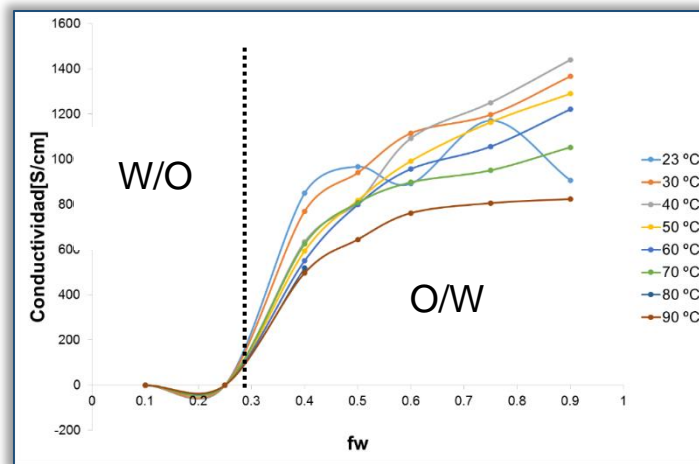


DIAGRAMA DE COMPOSICION PARA EL PGE-AD

Para el barrido de composición realizado con el tensoactivo PGE-AD se analiza que a medida que la concentración de agua se hace casi cero, las emulsiones que tienden a formarse son del tipo W/O, y a medida que se avanza hacia la derecha en el diagrama se obtienen emulsiones del tipo O/W. La inversión de las emulsiones se da en el rango de fw de 0.25-0.4. Este comportamiento se da debido a que la fase que se encuentre en mayor proporción en el sistema tiende a ser la fase continua. La inversión hacia el otro tipo de emulsión es entonces una muestra de que la variable influyente en este caso es la variable de composición.

Figura 13. Diagrama de composición PGE-AD



También puede observarse que la emulsión preparada a temperatura ambiente con una fracción de 0.5 de agua es del tipo O/W. Información que verifica el dato obtenido con el resultado de HLB (15) y con la prueba de solubilidad, que indican que las moléculas del tensoactivo son más afines al agua, lo que implica que esta sea la fase continua en una emulsión a temperatura ambiente con concentraciones iguales de agua-aceite.

DIAGRAMA DE COMPOSICION PARA EL PGE-AO

Del diagrama de composición para el tensoactivo PGE-AO (Figura 12) se observa que a partir de la fracción de 0.4 de agua en el sistema se forman emulsiones de tipo W/O y a partir de un valor aproximadamente 0.46 de fw en el sistema se da el cambio de la fase continua, formándose emulsiones de tipo O/W. Esta información confirma los resultados obtenidos con la prueba de HLB para este tensoactivo (HLB=15), en la que se señalaba que la fase continua para un sistema agua-tensoactivo-aceite con proporciones iguales de agua y aceite a temperatura ambiente sería el agua. De igual manera se confirma la afirmación hecha en la prueba de solubilidad que señalaba que este tensoactivo era más a fin con la fase acuosa.

También se evidencia que la inversión de emulsiones de tipo W/O a O/W en presencia de este tensoactivo se da para una fw mayor que la observada en el diagrama para el tensoactivo PGE-AD. Esto puede deberse a que las cadenas hidrocarbonadas que se agregan al tensoactivo sintetizado con AO son más largas (C=18) que las que se agregan al tensoactivo sintetizado con AD (C=10) y se da una afinidad mayor con el aceite, por lo que se obtiene un rango más amplio para las emulsiones del tipo W/O.

Figura 14. Diagrama de composición PGE-AO

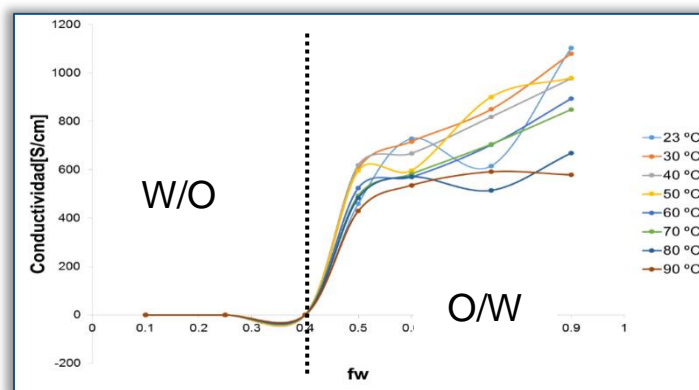
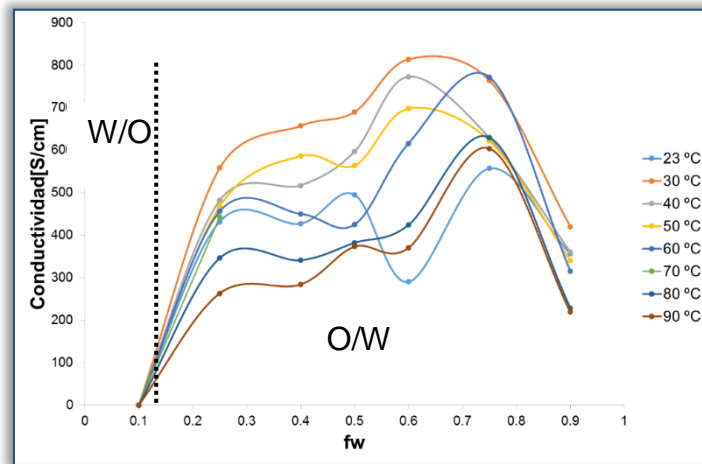


DIAGRAMA DE COMPOSICION PARA EL PGE-AE

Al analizar la gráfica del barrido de composición del PGE-AE (Figura 13) se evidencia la formación de emulsiones W/O para un pequeño rango de fw de 0.1-0.25, después de este punto se mantiene la formación de emulsiones de tipo O/W.

Figura 15. Diagrama de composición PGE-AE



Para este tensoactivo se encuentra una contradicción entre la prueba de HLB y el diagrama de composición. Con el valor de HLB experimental ($HLB=6.98$), se encontró que a temperatura ambiente e iguales proporciones de agua-aceite las emulsiones que se tienden a formar son del tipo W/O. Para estas mismas condiciones en el diagrama se observa que se forman emulsiones del tipo O/W.

Una hipótesis que se formula para esta contradicción es que al tener este tensoactivo en su estructura cadenas hidrocarbonadas largas, tiende a tener más afinidad con la fase oleosa del sistema (resultado HLB), sin embargo al emulsionarse, las fuerzas que generan las cabezas polares de este compuesto podrían predominar formándose así emulsiones en las que la fase continua es el agua.

Del análisis del resultado del HLB, para este tensoactivo se obtiene un valor de 6.98 (aproximadamente 7). Para que un tensoactivo tenga carácter balanceado, este debe tener un valor de HLB entre 9-11. Luego podría concluirse que debido al margen de error que se maneja en la prueba, el tensoactivo tiene una afinidad balanceada tanto con el agua como con el aceite, ya que su valor de HLB es cercano al rango establecido.

4. CONCLUSIONES

- Se ha podido establecer mediante este trabajo que los PGE sintetizados tienen un poder tensoactivo que les permite estabilizar un sistema diésel/agua a concentraciones de tensoactivo de 0.5%
- Se observó que la formación de las emulsiones tiene como resultado diámetros de gota alrededor de los 1000 nanómetros, de esta manera se pueden catalogar como emulsiones de tallas muy finas.
- Estos sistemas tensoactivos presentan una gran estabilidad frente a la formulación fisicoquímica, en otras palabras, en el rango de temperaturas estudiado la mayoría de los tensoactivos no presentaron inversión de fases. Caso contrario a la fracción de agua que sí presenta para los tensoactivos PGE-AD, PGE-AE y PGE-AO una inversión de fases a concentraciones bien definidas. Mientras que con el tensoactivo PGE-AH se dio lugar a un solo tipo de emulsiones.
- Al analizar los diagramas de composición se evidencia que la longitud de las cadenas hidrocarbonadas agregadas a la estructura de los tensoactivos tiene influencia en el rango de w en el que se forman emulsiones del tipo O/W y W/O. A menor longitud, menor es el rango en el que se forman emulsiones W/O. Para los tensoactivos PGE-AH y PGE-AD el rango de w en el que se forman emulsiones O/W es mayor que para el tensoactivo PGE-AO.

5. RECOMENDACIONES

- Estudiar y aplicar un método de caracterización de moléculas anfífilas que tenga en cuenta más variables de formulación, como el HLD (Desviación-Hidrofílica-Lipofílica).
- Emplear otro método de medición de estabilidad de las emulsiones para hallar el valor de HLB de los tensoactivos.
- Estudiar el efecto de adición de variables de formulación como la salinidad y alcohol en el comportamiento de los sistemas agua-tensoactivo-aceite.
- Al momento de hacer las pruebas de conductividad en las emulsiones, se recomienda introducir el conductímetro un poco antes de tomar la medición, de esta forma se llega a la temperatura deseada más rápido y se puede obtener el parametro con un poco más de tiempo antes de separarse la emulsión.
- Para hallar la CMC es necesario dejar que los PGE se disuelvan completamente en el agua, para esto es necesario dejarlos 1-2 días estabilizando, esto ayuda a una mejor toma de datos, y de esta manera se evita la formación de grumos al rededor del contenedor lo cual puede afectar al tomar la medida.
- Al escoger los valores de las composiciones para realizar las pruebas del HLB, se recomienda tomar valores más cercanos entre el 0% y 25% ya que se presenta una falencia al escoger los resultados ,dado que el rango de solución presentado es un poco limitado.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] QUISPE, César; CORONADO, Christian; CARVALHO, João. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier. No. 27. p. 475-493. (Jun.,2013).

[2] TAN, H.W; ABDUL, A.R; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable, Energy Reviews*. Elsevier. No. 27. p.118-127. (Jun.,2013).

[3] DUBÉ, M.A. and Salehpour,S. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol. *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 212, no. 12, pp. 1284–1293 (2011).

[4] MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Darío Fernando. Producción de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificantes de PVC. Bogotá, 2010, 109 h. Trabajo de grado (Magister en Ingeniería Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

[5] HERNÁNDEZ SIERRA, Yuly Milena y ROJAS LÓPEZ, Silvia Lucía. Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos. Bucaramanga, 2012, 67 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

- [6] VELLAIYAN, S., AMIRTHAGADESWARAN, K. The role of water-in-diesel emulsion and its additives on diesel engine performance and emission levels: A retrospective review. Alexandria Engineering Journal. Elsevier. No 55. p 2463-2472(Jul.,2016).
- [7] SALAGER, Jean-Louis. Parte B. En: Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas: Estado del Arte. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela (1999).
- [8] SALAGER, Jean-Louis. Anfífilos, Tensoactivos y surfactantes. En: Surfactantes: tipos y usos. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela (2002).
- [9] SALAGER, Jean-Louis. Surfactantes en solución acuosa. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela (1993). p. 1, 3, 5.
- [10] AUBRY, Jean-Marie y SCHORSCH, Gilbert. Generalidades. Traducido por: Maria Patricia Rodriguez y Gabriela Alvarez. Formulación: Presentación general. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela (2004).
- [11] SALAGER, Jean-Louis. Parte C. En: Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas: Estado del Arte. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela (1999). p. 9, 10, 17.
- [12] SALAGER, Jean-Louis. Formulación: HLB, PIT, R de Winsor. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela (1998). p. 2, 3, 7, 8.
- [13] The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection. Meaning of HLB Advantages and Limitations. Americas Inc. Chemmunique. Wilmington, Delaware 1980. p.3

[14] CUADROS MORENO, A., CASAÑAS PIMENTEL, R., SAN MARTIN, E., YAÑES, F. Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. Lajpe. Vol 8, No.4. (Dec.,2014). ISSN 1870-9095.

[15] CHENG, Min., ZENG, Guangming., HUANG, Danlian., YANG, Chunping., LAI, Cui., ZHANG, Chen., LIU, Yang. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant- enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. Chemical Engineering Journal. Elseiver. No. 314. p. 98- 113(2017)

BIBLIOGRAFÍA

AUBRY, Jean-Marie y SCHORSCH, Gilbert. Generalidades. Traducido por: Maria Patricia Rodriguez y Gabriela Alvarez. Formulación: Presentación general. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela 2004.

CHENG, Min., ZENG, Guangming., HUANG, Danlian., YANG, Chunping., LAI, Cui., ZHANG, Chen., LIU, Yang. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant- enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*. Elseiver. No. 314. p. 98- 113 2017

CUADROS MORENO, A., CASAÑAS PIMENTEL, R., SAN MARTIN, E., YAÑES, F. Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Lajpe*. Vol 8, No.4. Dec., 2014. ISSN 1870-9095.

DUBÉ, M.A. and Salehpour,S. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol. *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 212, no. 12, pp. 1284–1293 2011.

HAIT, Samik Kumar y MOULIK, Satya Priya. Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Noionic Surfactants by Donor-Acceptor Interaction with Iodine and Correlation of CMC with Hydrophile-Lipophile Balance and Other Parameters of the Surfactans. En: *Journal of Surfactants and Detergents*. Vol. 4. No. 3 Julio, 2001.

HERNÁNDEZ SIERRA, Yuly Milena y ROJAS LÓPEZ, Silvia Lucía. Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenias mediante esterificación de

poliglicerol con ácidos grasos. Bucaramanga, 2012, 67 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Darío Fernando. Producción de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificantes de PVC. Bogotá, 2010, 109 h. Trabajo de grado (Magister en Ingeniería Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

QUISPE, César; CORONADO, Christian; CARVALHO, João. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier. No. 27. p. 475-493. Jun. 2013

ROJAS AVELLANEDA, Diana Alejandra. Efecto de la concentración de emulsificante en el tamaño de partícula de la microemulsión de poliestireno. Bucaramanga, 2012, 71 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

SALAGER, Jean-Louis. Parte B. En: Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas: Estado del Arte. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela 1999.

SALAGER, Jean-Louis. Anfífilos, Tensoactivos y surfactantes. En: Surfactantes: tipos y usos. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela 2002.

SALAGER, Jean-Louis. Surfactantes en solución acuosa. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela: 1993. p. 1, 3, 5.

SALAGER, Jean-Louis. Parte C. En: Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas: Estado del Arte. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela 1999. p. 9, 10, 17.

SALAGER, Jean-Louis. Formulación: HLB, PIT, R de Winsor. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela 1998. p. 2, 3, 7, 8.

SALAGER, Jean-Louis. Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them. En: NIELLOUD, Françoise and MARTI-MESTRES, Gilberte. Pharmaceutical Emulsions and Suspensions. Montpellier, 2000

TAN, H.W; ABDUL, A.R; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. Renewable and Sustainable, Energy Reviews. Elsevier. No. 27. p.118-127. Jun., 2013.

The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection. Meaning of HLB Advantages and Limitations. Americas Inc. Chemmunique. Wilmington, Delaware 1980. p.3

WADE, L. G. Química orgánica. Pearson. Séptima edición. Vol 1. México 2011

ANEXOS

ANEXO A. Pruebas preliminares

Los estudios preliminares se realizan con el fin de hacer una revisión bibliográfica de las condiciones para la síntesis de poliglicerol éster reportadas en trabajos previos por el Grupo de Investigación en Polímeros GIP de la Universidad Industrial de Santander, con el fin de establecer las relaciones óptimas de COOH/OH de cada ácido graso con el poliglicerol, para lograr una mejor estabilidad en las emulsiones hechas con cada poliglicerol éster.

Se trabaja con 100 ml de glicerol comercial, con ácido sulfúrico como catalizador al 4.8% con un 98% de pureza, y ácidos grasos comerciales. Al tener los datos recolectados de la bibliografía a menor escala que los que se usan, se evidencia que en el escalado hay sensibilidad de los instrumentos, lo que implica que los tiempos de polimerización y esterificación cambien.

Por otra parte al cambiar la cantidad de glicerol empleado, cambia la cantidad de catalizador y ácidos grasos a agregar, por lo que se hizo un cálculo del peso promedio de poliglicerol y del índice de hidroxilo del mismo.

Volumen de catalizador requerido

El catalizador usado para la polimerización del glicerol es el ácido sulfúrico y la determinación del volumen a agregar se hace de la siguiente manera:

$$\text{ml H}_2\text{SO}_4: \left(\frac{4.8\%}{100\% - 4.8\%} * \text{masa glicerol} \right) \left(\frac{1}{\text{pureza H}_2\text{SO}_4} \right) \left(\frac{1}{\text{densidad H}_2\text{SO}_4} \right)$$

Polimerización del glicerol

1. El aceite es calentado mediante la resistencia hasta una temperatura mayor a la cual se realiza la polimerización (de 10°C a 15°C más). Cuando el aceite adquiere la temperatura deseada se pesan 100 ml de glicerol y se agregan al reactor.
2. Se enciende el agitador para que haya calentamiento uniforme, se acondiciona una atmósfera inerte mediante una entrada de nitrógeno y el control de temperatura se realiza con mediciones periódicas con termómetro.
3. Cuando el sistema alcanza la temperatura deseada (160°C) se cierra la entrada de nitrógeno, se apaga la bomba e inmediatamente se agrega el catalizador (ácido sulfúrico al 4.8%p/p) dejando reaccionar por 30 minutos, formándose así, poliglicerol.

Peso promedio PG

Se sinterizaron 3 muestras de poliglicerol, cada una con una cantidad inicial de 100 ml de glicerol y 4.8% de ácido sulfúrico como catalizador, y se registró el peso de cada síntesis para posteriormente realizar un cálculo promedio de la masa de poliglicerol.

- Primera muestra: 101.6096 g
- Segunda muestra: 105.8826 g
- Tercera muestra: 107.8212 g

Al promediar los tres valores anteriores se obtiene un peso promedio de poliglicerol de 105.1044 g.

Cantidad de ácidos grasos requerida

Se realizó la prueba de índice de hidroxilo de acuerdo al protocolo indicado en la NORMA ASTM 4274-11 [] para determinar el número de hidroxilos presentes en el poliglicerol y se obtuvo como resultado un índice de hidroxilo igual a 422.9761. El número de moles de hidroxilo presentes en el poliglicerol pueden ser determinadas de la siguiente manera:

$$\# \text{ moles hidroxilo} = \frac{\text{g de poliglicerol} * \text{índice de hidroxilo} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g muestra}} \right)}{1000 * 56.1 \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{mol}} \right)}$$

Para la determinación del número de moles de ácido se utiliza la siguiente relación:

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

Donde los porcentajes de esterificación varían de acuerdo al ácido utilizado, y la funcionalidad es igual a 1 para todos.

Para determinar la cantidad de ácido a utilizar se realizan los siguientes cálculos:

- Ácido esteárico y decanoico

$$g \text{ ácido} = \# \text{ moles de ácido} * \text{peso molecular del ácido}$$

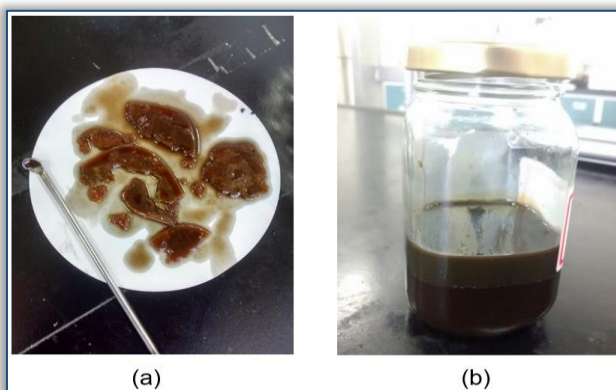
- Ácido oleico y hexanoico

$$\text{ml ácido} = \frac{\# \text{ moles de ácido}}{\text{densidad del ácido}}$$

Parte experimental

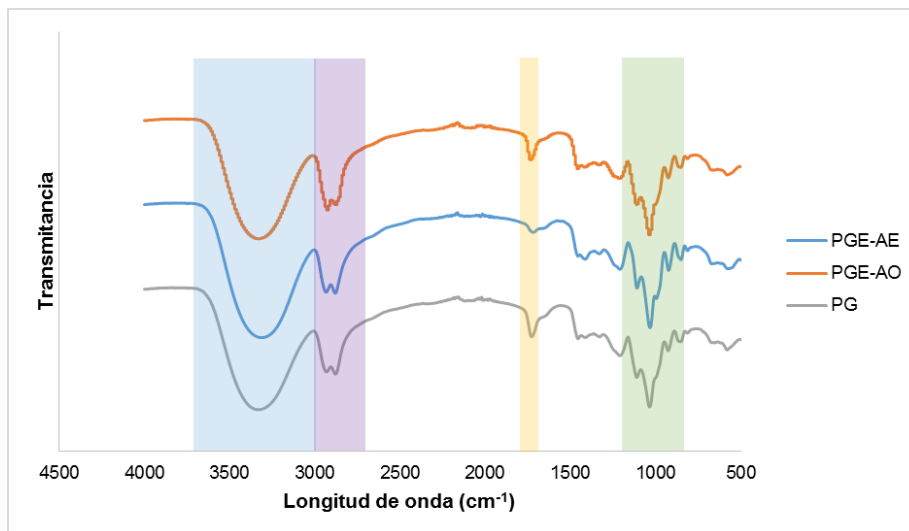
Al obtener las muestras se evidencia que hay ácido graso que queda sin reaccionar (figura 12). En el caso en que se usa ácido esteárico (Figura A1 (a)) se observó que al bajar la temperatura hasta temperatura ambiente se formó una costra encima de la muestra; en el caso que se usó ácido oleico (Figura A1 (b)) al llegar a temperatura ambiente se evidenció la presencia de dos fases líquidas.

Figura A1. Evidencia fotográfica de ácido graso sin reaccionar.



Esto puede deberse a que el ácido sulfúrico es un ácido muy fuerte y polimeriza muy rápido a las temperaturas que se alcanzan (160°C), lo que implica que al agregar el ácido graso se quede cantidad sin reaccionar al finalizar el tiempo de esterificación. Con el fin de rectificar dicha hipótesis se realiza un análisis de espectroscopia infrarroja.

Figura A2. Espectro infrarrojo tensoactivos sintetizados pruebas preliminares.



En la figura A2 se observa la banda característica para el grupo hidroxilo O-H en la región comprendida entre 3700 y 3000 cm^{-1} , además del grupo éter C-O comprendido en el rango de 1200 a 850 cm^{-1} , estos enlaces son característicos de la estructura central del PG. También se distingue una región que abarca un rango de 3000 a 2700 cm^{-1} , correspondiente al grupo C-H que describe las cadenas carbonadas de los ácidos grasos. Sin embargo a la longitud de onda de 1739 cm^{-1} no se encuentra el grupo funcional C=O que representa los enlaces éster que se producen a partir de la reacción de esterificación.

Debido a lo anterior se decide cambiar las condiciones de síntesis por las mostradas en la sección síntesis y caracterización del polímero del presente trabajo.

ANEXO B. Protocolo preparación de mulsiones

1. Se estipula preparar un volumen total de 10 ml de emulsión, variando la composición de las fases agua/aceite de 10/90, 25/75, 40/60, 50/50, 60/40, 75/25 y 90/10. Se define la concentración de tensoactivo (PGE) a utilizar en 0.5% p/v (respecto al volumen total).
2. Se calcula el volumen de cada fase y se determinan los gramos de tensoactivo correspondientes.
3. Se agregan los gramos de cada tensoactivo, luego la fase acuosa y la oleosa.
4. Se dejan estabilizar las fases con el tensoactivo por un período de 24 horas.
5. Después de diluir el tensoactivo, se lleva al proceso de agitación mecánica con el agitador ULTRA TURRAX a 10 800 rpm por 1 minuto.
6. Pasado el minuto se detiene la agitación, se observan los cambios ocurridos y se hace medición de la conductividad.

ANEXO C. Protocolo HLB

HLB requerido del aceite

Para hallar el HLB requerido del aceite se procede a hacer un barrido de 7 emulsiones de agua-tensoactivo-diésel con un 0.5% de tensoactivo.

$$HLB_{req} = x_1HLB_1 + x_2HLB_2$$

Se utiliza una mezcla de dos tensoactivos que son SPAN 80 y TWEEN 80 con valores de HLB de 4.3 y 15 respectivamente. Las concentraciones se varían desde 10% hasta 90% en peso, se hacen muestras de 2 gramos para cada relación másica, se mezclan y se saca el volumen correspondiente para cada emulsión.

En siguiente tabla se plasman los valores de HLB obtenidos para cada par de concentraciones:

Tabla C1. HLB para cada par de concentraciones.

Concentración span 80	Concentración tween 80	HLB
0.10	0.90	13.93
0.25	0.75	12.33
0.40	0.60	10.72
0.50	0.50	9.65
0.60	0.40	8.58
0.75	0.25	6.98
0.90	0.10	5.37

HLB tensoactivos sintetizados

Para hallar el valor de HLB de los tensoactivos sintetizados se hace un barrido de 7 emulsiones de agua-tensoactivo-diésel con un 0.5% de tensoactivo. El tensoactivo con el que se mezclan los PGE es SPAN 80.

Al ser el 0.5% de tensoactivo en la emulsión concentración volumétrica y las concentraciones de los tensoactivos en la ecuación son porcentajes en peso se hacen muestras de cada mezcla de tensoactivo con un peso total de 2 gramos. Después se halla la densidad de la mezcla y se procede a hallar la masa a agregar en la emulsión.

El valor del HLB para los tensoactivos se halla con la siguiente ecuación:

$$HLB_{PGE} = \frac{HLB_{req} - x_{span80}HLB_{span80}}{x_{PGE}}$$

Tabla C2. HLB para cada par de concentraciones.

Concentración PGE	Concentración span 80	HLB
0.10	0.90	15
0.25	0.75	8.58
0.40	0.60	6.98
0.50	0.50	6.44
0.60	0.40	6.08
0.75	0.25	5.73
0.90	0.10	5.49

ANEXO D. Protocolo para la medición del tamaño de partícula de las emulsiones por DLS

1. Se preparan cuatro muestras de emulsiones de 10 ml cada una, con una composición de 50/50 (agua-diésel) y se agrega individualmente en cada frasco 0,5% del volumen de cada PGE, luego se deja estabilizando la mezcla durante un día (ver protocolo de emulsiones).
2. Al día siguiente se agitan las cuatro muestras durante un minuto a 10800 rpm para los tensoactivos PGE-AG, PGE-AD y PGE-AO, y a 15000 rpm para el tensoactivo PGE-AE.
3. Se preparan cuatro fotoceldas, en las cuales se agregan dos gotas de cada emulsión en la celda respectiva.
4. Se procede a dispersar la muestra con agua tipo 1, esto hasta completar la medida mínima que requiere el equipo.
5. Se coloca cada una de las muestras en el equipo de medición, en este caso se utilizó el zetasizer nano z, el cual se programó con 3 tomas de datos cada uno con 10 barridos de 10 segundos

ANEXO E. Tablas de resultados.

Concentración tensoactivo

Para escoger la concentración con la cual se trabajará, se hace un barrido de emulsiones de 10 ml cada una con una variación de concentración de tensoactivo desde 0.5% hasta 4% con respecto al volumen total de la emulsión (tabla).

Tabla E1. Barrido de concentraciones tensoactivo en emulsiones.

%	PGE-AH [g]	PGE-AD [g]	PGE-AO [g]	PGE-AE [g]
0.5	0.06	0.06	0.06	0.05
1.5	0.18	0.17	0.17	0.15
3	0.36	0.34	0.34	0.30
4	0.48	0.45	0.46	0.40

Conductividad fases

Las conductividades obtenidas para los tensoactivos disueltos en agua desionizada y en diésel son las mostradas en la siguiente tabla.

Tabla E2. Conductividad de los tensoactivos disueltos en cada fase.

Tensoactivo	Conductividad [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	
	Agua	Diesel
PGE-AO	257.3	0.85
PGE-AE	888	0.14
PGE-AH	455	0.10
PGE-AD	1056	0.09

Datos concentración micelar crítica

Tabla E3. Datos tensión superficial PGE-AH en agua.

[PGE-AH] (g/l)	Tensión superficial (dinas/cm)			promedio	Desviación estándar
	1	2	3		
0.0	68.2	71	70.8	70.0	1.562
6.0	35	34.6	34	34.5	0.503
12.0	35.5	33.8	33.9	34.4	0.954
18.0	34.2	32.9	33.6	33.6	0.651
24.1	33.2	31.9	32.2	32.4	0.681
36.1	30.5	29.9	29.8	30.1	0.379
48.1	31.1	31.7	30.5	31.1	0.600
60.2	30.4	30.3	31.4	30.7	0.608

Tabla E4. Datos tensión superficial PGE-AD en agua.

[PGE-AD] (g/l)	Tensión superficial (dinas/cm)			promedio	Desviación estándar
	1	2	3		
0.0	68.2	71	70.8	70.0	1.562
5.7	36.7	33.8	34.2	34.9	1.002
11.4	31.8	32.3	31.6	31.9	0.361
17.0	31.6	30.5	29.7	30.6	0.954
22.7	28.7	28.2	28.2	28.4	0.289
34.1	28.2	28.5	28.7	28.5	0.252
45.4	28.3	28.5	29.2	28.7	0.473
56.8	25.5	26.6	26.8	26.3	0.700

Tabla E5. Datos tensión superficial PGE-AE en agua.

[PGE-AE] (g/l)	Tensión superficial (dinas/cm)			promedio	Desviación estándar
	1	2	3		
0.0	68.2	71	70.8	70.0	1.562
5.5	33.6	35.7	35.9	35.1	1.274
10.9	33.8	33.2	33.5	33.5	0.300
16.4	31.3	31.7	30.4	31.1	0.666
21.5	30.1	29.8	29.9	29.9	0.153
32.7	28.5	26.8	29.2	28.2	1.234
43.7	27.3	28.1	27.5	27.6	0.416
54.6	29.2	27.3	28.5	28.3	0.961

Tabla E6. Datos tensión superficial PGE-AO en agua.

[PGE-AO] (g/l)	Tensión superficial (dinas/cm)			promedio	Desviación estándar
	1	2	3		
0.0	68.2	71	70.8	70.0	1.562
5.7	39	37	38.2	38.1	1.007
11.4	33.3	32.8	34.9	33.7	1.097
17.2	31.1	31.6	31.8	31.5	0.361
22.9	31.3	30.7	31.1	31.0	0.306
34.3	29.7	26.6	28.5	28.3	1.563
45.7	28.3	25.2	26.5	26.7	1.557
57.2	25	24.8	25.4	25.1	0.306

ANEXO F. Infrarrojos de los tensoactivos sintetizados

Figura F1. Espectro infrarrojo PGE-AD

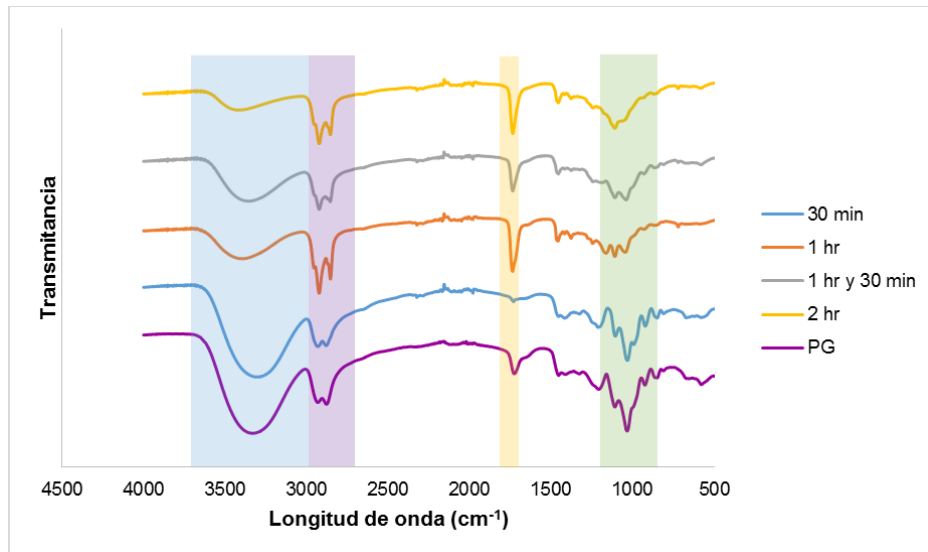


Figura F2. Espectro infrarrojo PGE-AE

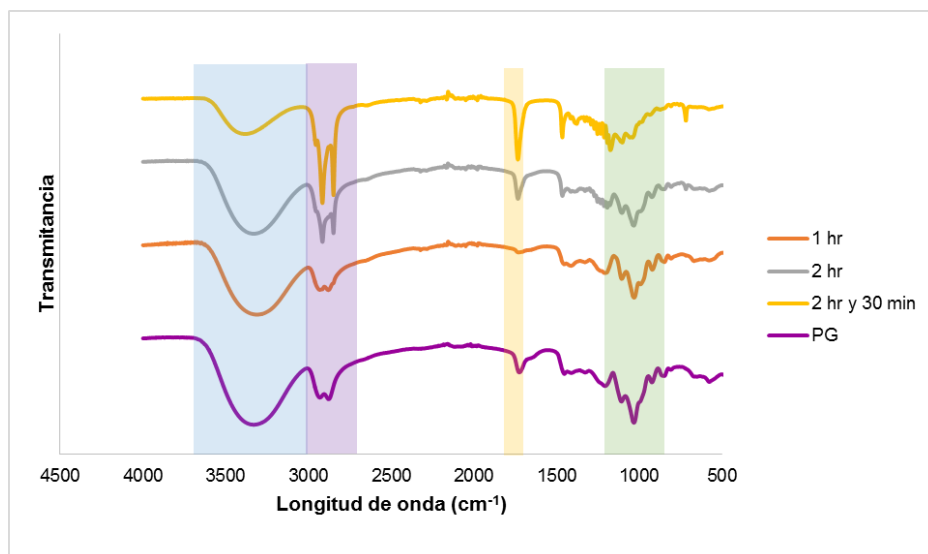
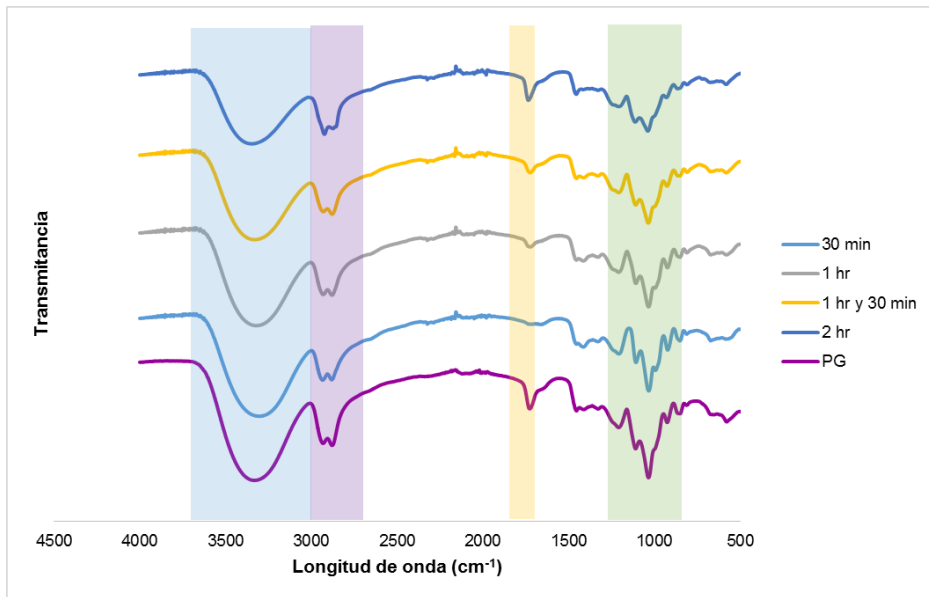


Figura F3. Espectro infrarrojo PGE-AO



ANEXO G. resultados HLB

Figura G1. Registro fotográfico prueba HLB después de la agitación. PGE-AD. (A) 5 minutos. (B) 1 hora. (C) 2 horas

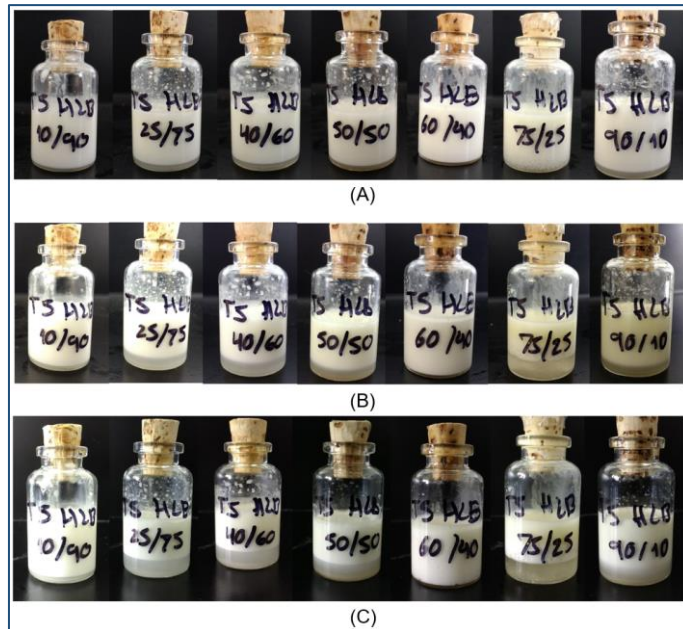


Figura G2. Registro fotográfico prueba HLB después de la agitación. PGE-AE. (A) 5 minutos. (B) 1 hora

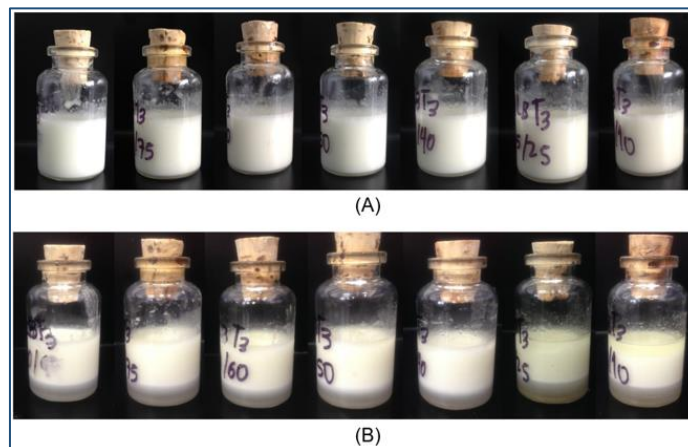


Figura G3. Registro fotográfico prueba HLB después de la agitación. PGE-AO. (A) 5 minutos. (B) 1 hora. (C) 2 horas.

