

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MOLÉCULA ANFIFÍLICA DE
CARÁCTER CATIONICO OBTENIDA A PARTIR DE LA ESTERIFICACIÓN DE
POLIGLICEROL ÉSTER CON GLUTAMINA**

**SAÚL ANDRÉS CASTIBLANCO ROMERO
RAMÓN DAVID GUEVARA CHIQUILLO**

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

2015

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MOLÉCULA ANFIFÍLICA DE
CARÁCTER CATIÓNICO OBTENIDA A PARTIR DE LA ESTERIFICACIÓN DE
POLIGLICEROL ÉSTER CON GLUTAMINA**

SAÚL ANDRÉS CASTIBLANCO ROMERO

RAMÓN DAVID GUEVARA CHIQUILLO

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, Ph.D

Codirectora

DIANA ALEJANDRA ROJAS AVELLANEDA

Ingeniera Química

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

2015

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	18
1.1 REACTIVOS	18
1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO	18
1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	19
1.3.1 Reacciones de polimerización y esterificación.....	19
1.3.2 Diseño de experimentos	20
1.4 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO OBTENIDO	21
1.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	21
1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	21
1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	21
1.5 EVALUACIÓN DEL POLÍMERO COMO EMULSIFICANTE	22
1.5.1 Preparación de emulsiones.....	22
1.5.2 Potencial zeta mediante dispersión de luz dinámica (DLS)	22
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	23
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO.....	23
2.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	23
2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	25
2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	28
2.2 EVALUACIÓN DEL POLÍMERO COMO EMULSIFICANTE	29
2.2.1 Estabilización de emulsiones.....	29
2.2.2 Análisis estadístico del potencial zeta.....	30
2.2.3 Prueba de tiempo de ruptura	33
2.2.4 Análisis del efecto del pH en el potencial zeta	35
3. CONCLUSIONES	38
4. RECOMENDACIONES.....	39
BIBLIOGRAFÍA.....	40
ANEXOS.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Síntesis de poliglicerol	14
Figura 2. Esterificación del poliglicerol éster con glutamina.....	17
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización del polímero.....	18
Figura 4. Montaje para la polimerización y esterificación del glicerol.....	19
Figura 5. Espectros de infrarrojo medio del PG y los polímeros esterificados con AO a una relación 1:0,8.	23
Figura 6. Espectros de infrarrojo cercano de la GLN y los polímeros esterificados con AO a una relación 1:0,8.....	24
Figura 7. A Resultados DSC del primer calentamiento y segundo calentamiento para el PG con relación molar OH:COOH de 1:0,8 y OH:NH ₂ 1:0,5. B Temperatura de transición vítrea para el PGE sin glutamina y los polímeros sintetizados con relación molar OH:COOH de 1:0,8 y OH:NH ₂ 1:0,2, 1:0,5 y 1:0,8.	26
Figura 8. A Termograma obtenido mediante TGA para los PG esterificados con ácido oleico a una relación molar de 1:0,8 y las respectivas temperaturas de trabajo. B Termograma de las dos regiones de pérdida de masa de los polímeros con relación molar OH/COOH 1:0,8.....	29
Figura 9. Resultados del potencial zeta para las diferentes emulsiones.....	32
Figura 10. Resultados de potencial zeta en función del pH de la emulsión.	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diseño de experimentos a seguir durante la síntesis.	20
Tabla 2. Temperaturas de transición vítreas para los polímeros sintetizados.	27
Tabla 3. Efectos de los factores en la transición vítrea.	28
Tabla 4. Efectos de los factores en los resultados de potencial zeta.	31
Tabla 5. Tiempos de ruptura de las emulsiones preparadas con los polímeros esterificados con AO a una relación de 1:0,8.	33
Tabla 6. Registro fotográfico de la ruptura de las emulsiones.	34

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Polimerización de glicerol y esterificaciones del poliglicerol.....	45
Anexo B. Cálculo de la cantidad de los reactivos	46
Anexo C. Tiempos de reacción de esterificación	50
Anexo D. Protocolo para la preparación de emulsiones	51
Anexo E. Índice de refracción y porcentaje de absorbancia de las emulsiones preliminares	52
Anexo F. Espectros infrarrojos de los polímeros esterificados a una relación de 1:0,2 y 1:0,5 con AO	53
Anexo G. Termogramas DSC, obtenidos de los PGE sintetizados con las diferentes proporciones de ácido oleico y glutamina	55
Anexo H. Termogramas TGA, obtenidos de los polímeros esterificados a una relación de 1:0,2 y 1:0,5 con AO.....	57
Anexo I. Potencial zeta para las emulsiones preliminares	58
Anexo J. Tiempo de ruptura de las emulsiones preliminares.....	59
Anexo K. Potencial zeta para las nuevas emulsiones preliminares	60

ABREVIATURAS

PG	Poliglicerol.
AO	Ácido Oleico.
GLN	Glutamina.
PGE	Poliglicerol Éster.
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido.
TGA	Análisis termogravimétrico.
Tg	Transición Vítrea

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MOLÉCULA ANFIFÍLICA DE CARÁCTER CATIÓNICO OBTENIDA A PARTIR DE LA ESTERIFICACIÓN DE POLIGLICEROL ÉSTER CON GLUTAMINA*

AUTORES: SAÚL ANDRÉS CASTIBLANCO ROMERO
RAMÓN DAVID GUEVARA CHIQUILLO**

PALABRAS CLAVES: glicerol, poliglicerol, esterificación, moléculas anfifílicas, emulsificantes catiónicos, ácido oleico, glutamina, potencial zeta.

DESCRIPCIÓN:

Las moléculas anfifílicas de carácter catiónico son estructuras que poseen doble polaridad, presentando una cabeza hidrófila cargada positivamente y una cola hidrófoba; lo cual los hace atractivos para gran variedad de aplicaciones a nivel industrial. En este trabajo de investigación se sintetizaron moléculas anfifílicas a partir de una matriz de poliglicerol, la cual fue esterificada con ácido oleico y glutamina.

Los polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja para determinar los enlaces químicos presentes, sus transiciones vítreas y puntos de fusión por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y su pérdida de peso en función de la temperatura (TGA). Se evaluó la resistencia de estos materiales a flocular, mediante dispersión de luz dinámica y realizando un análisis estadístico de los resultados.

De acuerdo a la estructura química que presentó el polímero obtenido, las reacciones de esterificación se dieron de forma satisfactoria y se evidenció la presencia de grupos NH_2 (parte polar catiónica) y grupos C-H (parte apolar). El análisis del potencial zeta dejó ver que las emulsiones más estables fueron aquellas preparadas con los polímeros sintetizados a una relación molar OH:COOH de 1:0,8, además, variando el pH de la emulsión se observó que a valores bajos existe actividad por parte de los grupos amina indicando su cationización.

* Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico.

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirectora: Ing. Diana Alejandra Rojas Avellaneda.

ABSTRACT

TÍTULO: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A CATIONIC AMPHIPHILIC MOLECULE OBTAINED THROUGH ESTERIFICATION OF POLYGLYCEROL WITH OLEIC ACID AND GLUTAMINE *

AUTHORS: SAÚL ANDRÉS CASTIBLANCO ROMERO
RAMÓN DAVID GUEVARA CHIQUILLO**

KEYWORDS: glycerol, polyglycerol, esterification, amphiphilic molecules, cationic surfactants, oleic acid, glutamine, zeta potencial.

DESCRIPTION:

The cationic amphiphilic molecules are structures that have double polarity. They present a positively charged hydrophilic head (polar part) and a hydrophobic tail (nonpolar part); these characteristics make them attractive for a large number of industrial applications. In this investigation, the cationic amphiphilic molecules were synthesized from the esterification of polyglycerol with oleic acid and glutamine.

The synthesized polymers were characterized via infrared spectroscopy to determine the chemical bounds, their vitreous transitions and melting points by differential scanning calorimetry (DSC) and their weight loss and maximum temperature of work, by thermogravimetric analysis (TGA). The tendency to flocculate was evaluated by determining the zeta potential value by dynamic light scattering (DLS) and performing a statistical analysis of the results.

According to the chemical structure of the obtained polymer, the esterification reactions occurred successfully and the presence of NH_2 groups (cationic polar part) and C-H groups (nonpolar part) was evident in the results. The zeta potential analysis revealed that the most stable emulsions were those prepared with the synthesized polymers at a molar ratio OH:COOH of 1:0,8. In addition, varying the emulsion pH, it was observed that at low pH values, there is activity from the amine functional groups, indicating their cationization.

* Graduation Project to qualify for the degree in chemical engineering.

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Eng. Diana Alejandra Rojas Avellaneda.

INTRODUCCIÓN

La presente investigación tiene como propósito sintetizar y caracterizar una molécula anfifílica de carácter catiónico, a partir de la esterificación del poliglicerol con glutamina y ácido oleico. La matriz del emulsificante se obtiene mediante la condensación del glicerol. La capacidad lipofílica es conferida por las cadenas carbonadas del ácido oleico y el carácter polar es otorgado por los grupos amina y amida de la glutamina además de los hidroxilos libres del poliglicerol.

El glicerol es un polialcohol de cadena corta de tres carbonos y tres grupos hidroxilos, los cuales le conceden una alta funcionalidad y afinidad con sustancias polares [1]. Gracias a sus propiedades, el glicerol ha tenido diversos usos como complemento alimenticio, en la síntesis de fármacos, explosivos, cosméticos, anticongelantes, producción de metanol e hidrógeno [2,3]. El glicerol se obtiene a través de diversos procesos como la saponificación, síntesis a partir del propileno, y la producción de biodiesel, siendo esta última la de mayor impacto. En la producción de biodiesel, aproximadamente el 10% en peso generado es glicerol y en los últimos años, el elevado incremento en la producción de este han provocado la reducción del precio del glicerol [4]. Debido a la gran disponibilidad y funcionalidad, ha surgido un gran interés en la investigación y desarrollo de materiales de valor agregado a partir del glicerol, como lo es el poliglicerol [5].

Durante la reacción de polimerización del glicerol, las unidades se combinan para formar dímeros, trímeros y así sucesivamente hasta formar poliglicerol. Se ha reportado que la catálisis ácida homogénea con ácido sulfúrico favorece la obtención de poliglicerol con alto peso molecular, alta conversión y menor tiempo de reacción [5].

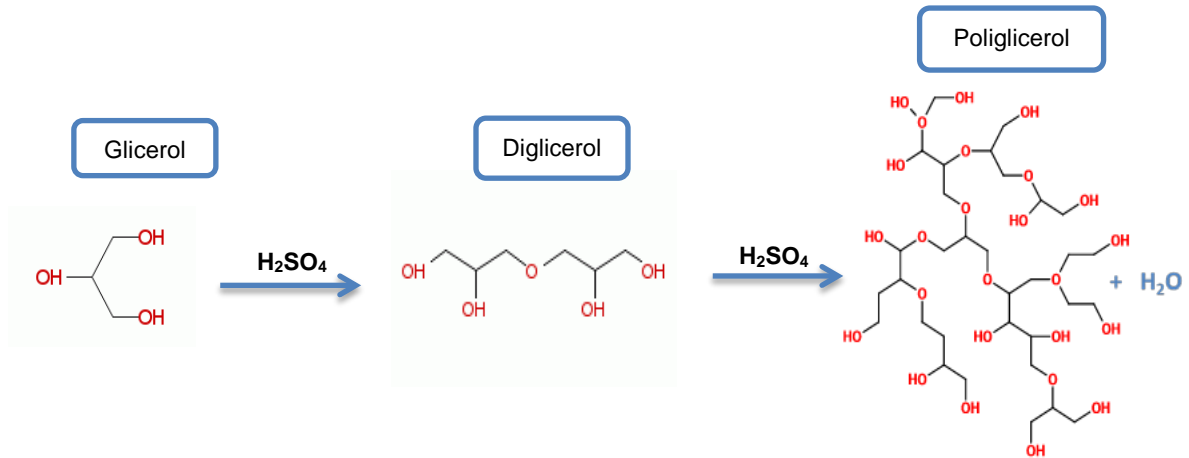


Figura 1. Síntesis de poliglicerol

El poliglicerol se caracteriza por presentar una estructura a base de enlaces éter y un gran número de grupos hidroxilo, los cuales le otorgan el carácter polar y alta funcionalidad al polímero [6]. Puede formar éteres con alcoholes y ésteres con ácidos carboxílicos; lo que lo hace una matriz idónea para la síntesis de diversos tipos de materiales.

Gracias a la variada gama de productos que se pueden producir a partir del poliglicerol, como los oilgeles, hidrogeles y emulsificantes, ha ganado una creciente importancia entre los derivados del glicerol [7]. Para la presente investigación, donde se busca la obtención de una molécula anfifílica de carácter catiónico, fueron esterificados los grupos hidroxilo con ácido oleico, para proporcionarle carácter lipofílico y glutamina para otorgarle afinidad hacia sustancias polares.

En previas investigaciones llevadas a cabo por el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander, se ha estudiado la reacción de polimerización del glicerol [8]; además de esto, se ha trabajado con el fin de aprovechar la alta funcionalidad del poliglicerol, para obtener polímeros más

complejos, como oilgeles [9], hidrogeles [10], poliuretano [11] y ésteres de poliglicerol [12]. Para la síntesis de ésteres de poliglicerol, se ha prestado especial importancia al efecto de la estructura del ácido encargado de aportar el carácter hidrófobo a la matriz de poliglicerol [12, 13].

En un estudio reciente llevado a cabo por Hernández y Rojas [12] se logró sintetizar moléculas anfifílicas con ácidos grasos de igual longitud de cadena. Se concluyó que el ácido monoinsaturado usado (oleico) mejora la flexibilidad del PGE por la presencia de la insaturación; permitiendo que se formen emulsiones más estables. Por otro lado, Sánchez y Arévalo estudiaron el efecto de la longitud del ácido graso empleado en la esterificación sobre las propiedades finales del poliglicerol éster, y encontraron que a cadenas cortas y relaciones molares altas se garantiza el balance lipofílico-hidrofílico dando lugar a emulsiones más estables [13]. De acuerdo a lo anterior, ha sido posible la síntesis de emulsificantes no iónicos.

Los emulsificantes pueden ser clasificados en tres grupos principales según su estructura, o concretamente, su forma de disociación en el agua. La primera clase se refiere a los no iónicos, los cuales no poseen una carga eléctrica neta y no se ionizan en agua; seguidos de los emulsificantes aniónicos, los cuales presentan una carga eléctrica negativa en el grupo hidrófilo y al disociarse en agua producen un anión anfífilo y un catión. Por último, se encuentran los emulsificantes catiónicos que poseen una carga eléctrica neta positiva en su parte hidrófila y se disocian en un catión orgánico anfífilo y un anión [14].

En el caso de los emulsificantes catiónicos, estos se encuentran constituidos generalmente por compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario [15]; debido a que algunos de ellos son compuestos nitrogenados no conjugados, poseen la capacidad de protonarse a valores de pH generalmente bajos. El bajo nivel de pH favorece la adición de iones H^+ a la

estructura del emulsificante, de esta manera se asegura su estabilidad por la repulsión electrostática existente entre las partículas cargadas positivamente [16].

Los emulsificantes catiónicos corresponden al 4% de la producción global [14]; la síntesis más usada comercialmente es mediante la reacción de un ácido graso con amoníaco hasta obtener nitrilo, el cual será posteriormente hidratado con el fin de producir aminas terciarias [15]. Aunque los emulsificantes catiónicos presenten una pobre detergencia, poseen propiedades únicas como su carga positiva, la cual les permite adsorberse fácilmente en sustratos cargados negativamente, como lo son la mayoría de los sustratos naturales. Por otro lado, muchos de ellos poseen propiedades bactericidas [17]. Entre las aplicaciones de los emulsificantes catiónicos se distinguen las de uso doméstico como formuladores de emulsiones cosméticas [18] y desinfectantes [19], además de las de uso industrial como inhibidores de corrosión [20], preparación de materiales mesoporosos [21], agentes antiestáticos [22] y dispersantes de asfalto [23].

Con el propósito de aportar la carga catiónica al poliglicerol éster obtenido al esterificar el poliglicerol con ácido oleico, se usó glutamina. La glutamina es un aminoácido compuesto por un grupo funcional amina, un grupo funcional amida y un ácido carboxílico el cual se une al poliglicerol éster mediante una reacción de esterificación con los grupos hidroxilo [24]. Para llevar a cabo la síntesis del emulsificante catiónico, se plantea un diseño de experimentos en el cual se toman como factores la relación molar OH:COOH y la relación molar OH:NH₂, es decir, la cantidad de grupos hidroxilo restantes que serán reemplazados mediante reacciones de esterificación con el grupo carboxilo de la glutamina (figura 2).

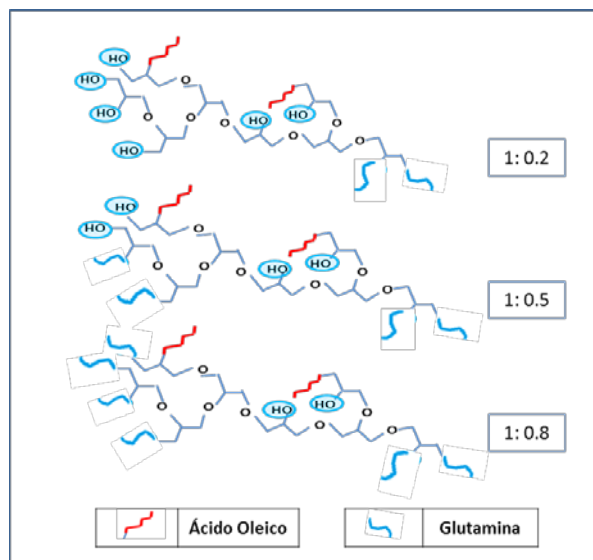


Figura 2. Esterificación de la glutamina con el poliglicerol éster

La caracterización del polímero se realizó utilizando las técnicas de: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia infrarroja cercana por transformada de Fourier (FT-NIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). La evaluación como emulsificante catiónico se llevó a cabo mediante la preparación de emulsiones a distintos valores de pH y la medición del potencial zeta por medio de dispersión de luz dinámica (DLS).

El presente trabajo de investigación está estructurado en tres partes principales. En la primera parte se enuncia la metodología experimental mediante el diseño de experimentos, los procedimientos de polimerización y esterificación, las técnicas de caracterización de los polímeros, y su evaluación. En la segunda parte se presentan los resultados obtenidos y sus respectivos análisis, además de un análisis estadístico ANOVA del potencial zeta, con el fin de determinar los emulsificantes más estables. Finalmente se presentan las conclusiones y las recomendaciones del trabajo desarrollado.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1.1 REACTIVOS

En la síntesis del polímero se usó glicerol al 85% v/v de Merck, ácido sulfúrico como catalizador al 95% de pureza de Merck, ácido oleico de Laboratorios León y glutamina al 100% de pureza de Merck.

1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

La figura 3 muestra la secuencia para obtener el polímero, así como su respectiva caracterización y evaluación de su capacidad como emulsificante catiónico.

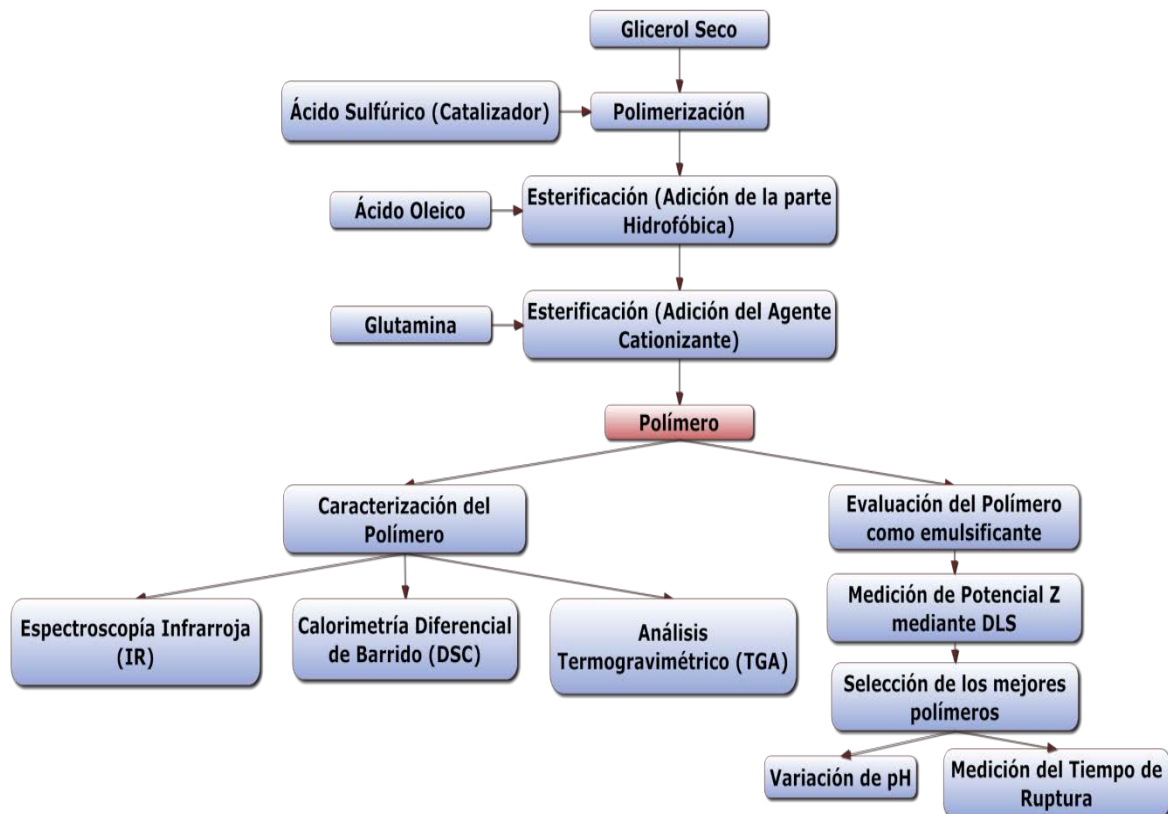


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización del polímero.

1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.3.1 Reacciones de polimerización y esterificación.

Durante toda la síntesis se empleó el mismo montaje (figura 4), tanto para la polimerización del glicerol, como para las posteriores esterificaciones. Este consta de un reactor de vidrio con una capacidad de 50 ml, el cual dispone de tres entradas superiores y se mantiene en un baño de aceite sobre una plancha de calentamiento. Una entrada para el ingreso del nitrógeno a través del burbujeador, con el fin de mantener una atmósfera inerte y además, asegurar un constante mezclado; otra entrada para el termómetro de manera que se pueda verificar la temperatura regularmente; por último, una boquilla para la adición del catalizador.

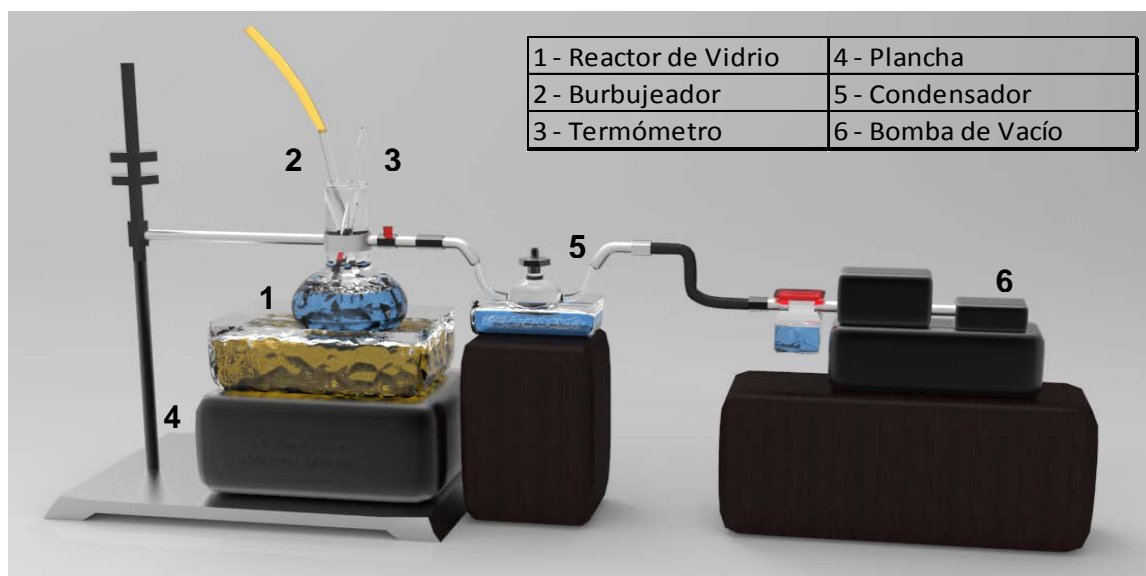


Figura 4. Montaje para la polimerización y esterificación del glicerol.

Asimismo, el reactor consta de una salida lateral acoplada a un condensador, y este a su vez conectado a una bomba de vacío con trampa, para que el vapor de

agua sea extraído del reactor y se favorezca la generación de productos durante las reacciones.

Las condiciones para las reacciones, junto con el protocolo a seguir se encuentran explicadas en el anexo A. El cálculo para determinar las cantidades a usar de cada reactivo se encuentran en el anexo B. El tiempo necesario para cada reacción varía de acuerdo al reactivo y a la relación molar, y puede encontrarse en el anexo C.

1.3.2 Diseño de experimentos.

Con el fin de evaluar el efecto de la composición del polímero (cantidad de ácido oleico y glutamina) en la estabilidad de las emulsiones, se plantea un diseño experimental 3^2 (tabla 1). Al combinar los factores del diseño, se obtienen 9 muestras experimentales, en las que cada una tendrá su respectiva réplica. Los niveles de los factores del diseño fueron seleccionados de acuerdo a experimentación preliminar en donde se concluyó que a relaciones molares mayores a 1:0,8 tanto de ácido oleico, como de glutamina, el proceso de síntesis no se daría satisfactoriamente.

Tabla 1. Diseño de experimentos a seguir durante la síntesis.

Factores \ Niveles	Bajo	Medio	Alto
Relación OH:COOH	1:0,2	1:0,5	1:0,8
Relación OH:NH₂	1:0,2	1:0,5	1:0,8

1.4 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO OBTENIDO

1.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los polímeros obtenidos fueron analizados en el espectrómetro Nicolet iS50 en donde se manejaron dos rangos espectrales, un rango de infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) para conocer la composición de los polímeros obtenidos y un rango de infrarrojo cercano ($7500-4000\text{ cm}^{-1}$) para confirmar la presencia del grupo amina.

1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Con el fin de identificar la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y cristalización se realizan análisis DSC mediante el equipo Discovery Series TA Q20 y una tecnología de sensor Tzero. El método utilizado consiste en proceso de calentamiento y enfriamiento que se efectúa en una atmósfera de nitrógeno, que es alimentado a 50 ml/min. El primer calentamiento va desde -80 °C hasta 200 °C a razón de 5 °C/min , luego la temperatura baja hasta -90 °C a una tasa de 10 °C/min y finalmente se calienta hasta 400 °C con la misma razón del primero.

1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

Por medio de este análisis se registra de manera continua el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura. El equipo empleado es un TGA Discovery, TA Instruments, Inc., realizando la prueba en un rango de temperatura que va desde 30 a 600 °C a una velocidad constante de 10 °C/min , bajo una atmósfera controlada, la cual está compuesta de nitrógeno (50 ml/min) con el fin de evitar la degradación termo oxidativa.

1.5 EVALUACIÓN DEL POLÍMERO COMO EMULSIFICANTE

1.5.1 Preparación de emulsiones.

Para determinar los factores que más influían en la estabilidad de las emulsiones, se planteó un diseño de experimentos 3^3 en donde se tuvo en cuenta la relación OH:COOH, la relación OH:NH₂ y la proporción volumétrica de las fases agua/aceite. Las emulsiones preparadas (anexo D) fueron luego analizadas mediante el potencial zeta.

1.5.2 Potencial zeta mediante dispersión de luz dinámica (DLS).

La medición del potencial zeta representa un análisis importante a la hora de evaluar la estabilidad de las emulsiones midiendo la fuerza de repulsión entre las moléculas. El equipo empleado fue el DLS Zetasizer nano ZS 90 Malvern con celdas de poliestireno. Se realizaron diluciones 1:30 en agua con las emulsiones. El índice de refracción y el valor de absorbancia de cada dilución es necesario para llevar a cabo la medición del potencial zeta, por lo que cada muestra se analizó en un refractómetro y luego en un espectrofotómetro UV-2401 PC.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO

2.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 5 se presentan tanto el espectro infrarrojo medio de la matriz de Poliglicerol (PG) como los espectros obtenidos al analizar las muestras con una relación de ácido oleico (AO) de 1:0,8 a diferentes relaciones molares de glutamina (GLN).

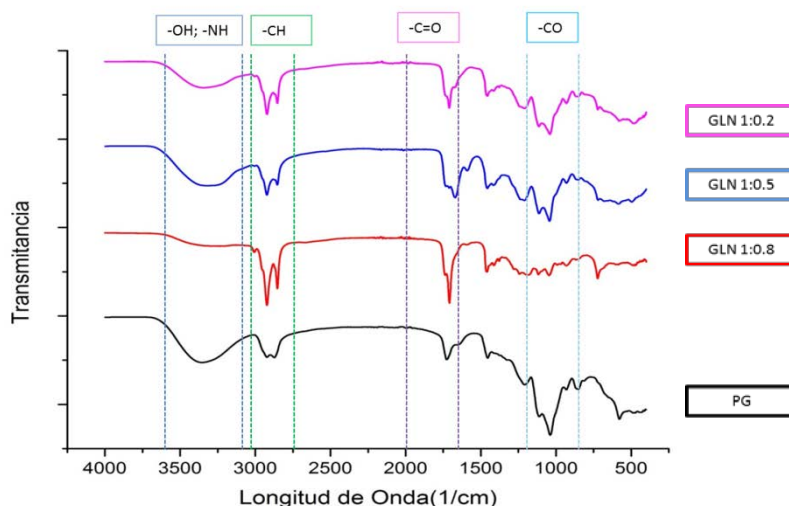


Figura 5. Espectros de infrarrojo medio del PG y los polímeros esterificados con AO a una relación 1:0,8.

En la región comprendida entre 3640 y 3000 cm^{-1} se puede apreciar la banda correspondiente al grupo hidroxilo OH presente en el poliglicerol, además de la banda de los grupos CO comprendida en el rango de 1160-900 cm^{-1} que indica los enlaces éter por las reacciones de esterificación. Otra banda a tener cuenta es la de los grupos C-H de las cadenas carbonadas del ácido oleico y la glutamina, la cual se encuentra en el rango de 3000-2810 cm^{-1} ; donde el pico de menor tamaño corresponde a la insaturación presente en el ácido oleico. En el pico asociado a

una longitud de onda de 1735 cm^{-1} se encuentra el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ presente en los enlaces éster formados por la reacción de los grupos hidroxilos y los ácidos carboxílicos.

La última banda a analizar corresponde a la del grupo amino presente en la glutamina. Sin embargo, este grupo genera confusión ya que presenta dos bandas: la primera se encuentra en un rango de $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, que es donde también se encuentra la banda del grupo hidroxilo OH , y la segunda banda se encuentra en el rango de $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ y como se puede apreciar en la figura 5, en este rango se pueden encontrar también el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$. Debido al posible solapamiento de las bandas correspondientes al grupo amina, se realizó una medición de infrarrojo cercano con el fin de verificar la presencia de dicho grupo funcional.

En la figura 6 se presenta el espectro de infrarrojo cercano obtenido para la muestra de glutamina y los espectros de los polímeros esterificados a una relación $\text{OH}:\text{COOH}$ de $1:0,8$ con ácido oleico.

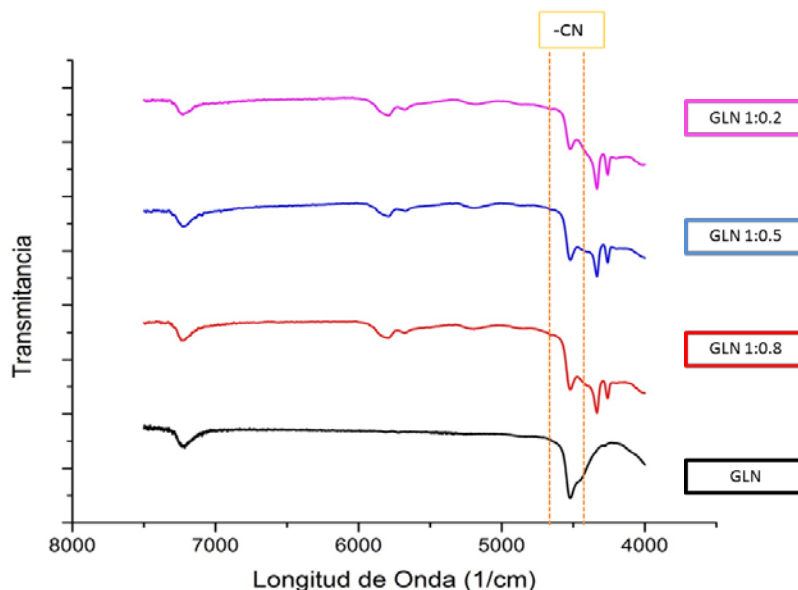


Figura 6. Espectros de infrarrojo cercano de la GLN y los polímeros esterificados con AO a una relación $1:0,8$.

De acuerdo a la literatura [25] y como puede ser apreciado en el espectro de la glutamina, el pico del grupo amina se encuentra en el rango de longitud de onda de 4630-4530 cm^{-1} ; este hecho permite corroborar la presencia de los grupos amina en los polímeros sintetizados.

El proceso de esterificación que se llevó a cabo en la matriz de poliglicerol se refleja al comparar las bandas de los grupos C=O, C-H y OH en los distintos espectros. La reacción de esterificación hace que la intensidad de la banda del grupo hidroxilo disminuya ya que este grupo es sustituido por enlaces éster, permitiendo que se añadan las cadenas del ácido oleico y glutamina. Por tal motivo, la intensidad de las bandas de los grupos C=O y C-H aumentan.

Para el caso de los espectros de las muestras esterificadas con ácido oleico a una relación molar 1:0,2 y 1:0,5 (ver anexo F), se puede notar un crecimiento en la intensidad de la banda de los grupos C=O y C-H a medida que el porcentaje de esterificación aumenta, caso contrario a lo que sucede con la intensidad de la banda OH, ya que su intensidad disminuye.

Según lo observado en los espectros, se puede concluir que las reacciones de esterificación culminaron adecuadamente. La dualidad polar-apolar se puede confirmar por la unión de la molécula de ácido oleico a la matriz de poliglicerol, siendo la parte hidrófoba del compuesto; por otro lado, la parte hidrofílica estaría conformada por los grupos OH libres y los grupos amina presentes en las cadenas de glutamina que hayan esterificado.

2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los termogramas de los polímeros sintetizados con glutamina fueron comparados con una muestra de poliglicerol esterificado a una relación 1:0,8 de ácido oleico, el cual se representa en la figura 7A. Para el primero calentamiento, se observa que la temperatura de transición vítrea es de 41,7°C. A medida que avanza el

calentamiento, el agua comienza a evaporarse alrededor de 30 °C provocando un cambio endotérmico en el termograma. Debido al fuerte vínculo entre los grupos hidroxilo del poliglicerol y el agua, se dificulta la difusión de esta a través del poliglicerol, lo que resulta en un cambio endotérmico en la curva de calentamiento que subió a 150 °C. Después de enfriar, durante el segundo calentamiento la temperatura de transición vítrea aumenta y el cambio endotérmico en la curva desaparece.

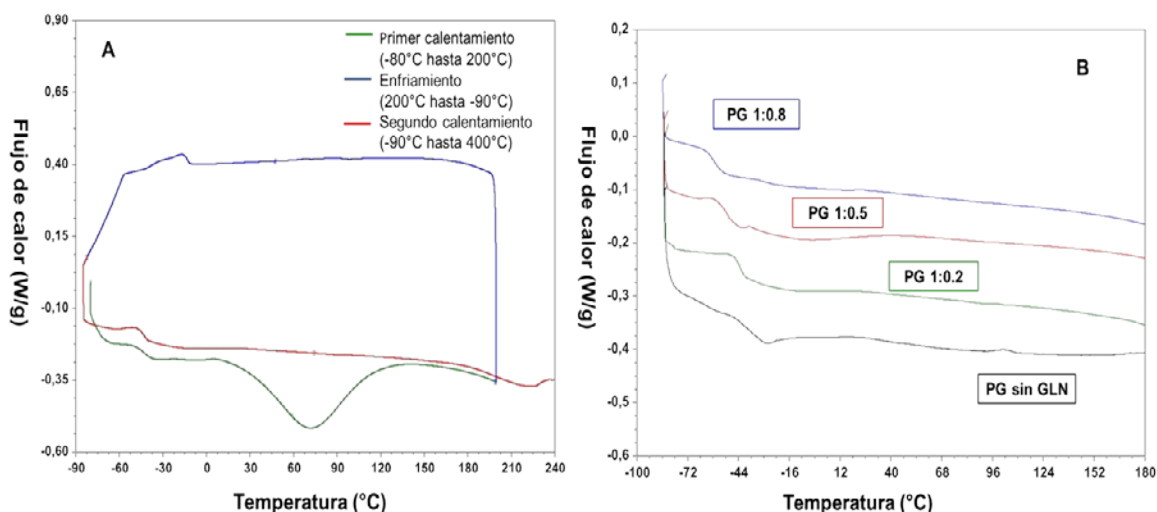


Figura 7. A Resultados DSC del primer calentamiento y segundo calentamiento para el PG con relación molar OH:COOH de 1:0,8 y OH:NH₂ 1:0,5. **B** Temperatura de transición vítrea para el PGE sin glutamina y los polímeros sintetizados con relación molar OH:COOH de 1:0,8 y OH:NH₂ 1:0,2, 1:0,5 y 1:0,8.

La figura 7B representa los termogramas correspondientes al segundo calentamiento de los polímeros esterificados con diferentes relaciones OH:NH₂ a una relación molar OH:COOH de 1:0,8. Se puede observar que las temperaturas de transición vítrea son inferiores a la presentada por la muestra sin glutamina. Se ha reportado que la transición vítrea de materiales altamente funcionales y polares, tal como el poliglicerol y PG-esterificado con glutamina, depende de dos factores: la estructura ramificada del polímero y la cantidad de grupos polares. Un

aumento en la ramificación de polímeros dado por la adición de cadenas hidrocarbonadas lleva una restricción de la movilidad segmentaria que aumenta la temperatura de transición vítrea [26]. Del mismo modo, los grupos hidrófilos en la estructura química de polímeros, como los grupos OH y NH₂, capaces de formar enlace de hidrógeno, afectan la temperatura de transición vítrea [27].

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede suponer que la disminución de la temperatura de transición vítrea de los polímeros esterificados con glutamina se da debido a los enlaces formados entre los grupos polares OH y NH₂ tal como puentes de hidrógeno [28].

En la tabla 2 se presentan las transiciones vítreas encontradas para todos los polímeros sintetizados. Se observa que a medida que la relación molar OH:COOH disminuye, la temperatura de transición vítrea disminuye.

Tabla 2. Temperaturas de transición vítreas para los polímeros sintetizados.

Temperatura de transición vítrea (°C)			
Relación OH/COOH	Relación OH/NH₂		
	1:0.2	1:0.5	1:0.8
1:0.8	-39,01	-40,2	-41,74
1:0.5	-43,03	-44,28	-49,32
1:0.2	-50,74	-55,46	-56,5

Con el fin de llevar a cabo un mejor análisis de los resultados obtenidos mediante DSC, se realizó un análisis ANOVA (tabla 3) con los datos de la tabla 2, siendo la transición vítrea la variable de respuesta.

Tabla 3. Efectos de los factores en la transición vítrea.

FACTORES	VALOR P
Modelo	0,0018
A - Relación OH:COOH	0,0008
B - Relación OH:NH ₂	0,0348

Como se puede observar, ambos factores son significativos, siendo la relación OH:COOH el más significativo. Este hecho deja ver que los puentes de hidrógeno de los grupos OH, al tener mayor fuerza que aquellos propios de los grupos NH₂ [28], tienen mayor efecto en el cambio de la transición vítrea de los polímeros sintetizados. Este comportamiento fue reportado también por Ardila [8].

2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

En la figura 8 se muestran los termogramas para el PGE sintetizado a una relación molar OH:COOH de 1:0,8. Asumiendo que la temperatura de trabajo máxima es aquella donde el material ha perdido el 10% de su peso [29], se puede concluir que la temperatura de operación es proporcional a la cantidad de glutamina esterificada en el polímero, siendo así que la muestra $P_{AO_{1:0.8}GLN_{1:0.8}}$ puede trabajar 55°C por encima de la registrada para la muestra $P_{AO_{1:0.8}GLN_{1:0.2}}$, significando que la glutamina proporciona estabilidad térmica al nuevo material, resultados similares fueron reportados por Ávila y González [30].

En el análisis de la figura 8B, se distinguen dos regiones de pérdida de peso, denotadas por los cambios de pendiente que presentan las curvas. La primera pérdida de peso I, es probablemente consecuencia de la evaporación de agua y de material que no reaccionó (ácido graso y/o poliglicerol). La región II corresponde a la degradación del material, en donde se puede observar que alrededor de los 300 °C ($T_{b,glicerol} = 290^{\circ}C$) los polímeros $P_{AO_{1:0.8}GLN_{1:0.5}}$ (rojo) y

$P_{AO_{1:0.8}GLN_{1:0.2}}$ (verde) tienden a degradarse más rápido que $P_{AO_{1:0.8}GLN_{1:0.8}}$ (azul), posiblemente debido a la menor proporción de glutamina en su estructura, siendo esta la sustancia presente de mayor punto de ebullición ($T_{b,glutamina} = 445^{\circ}C$).

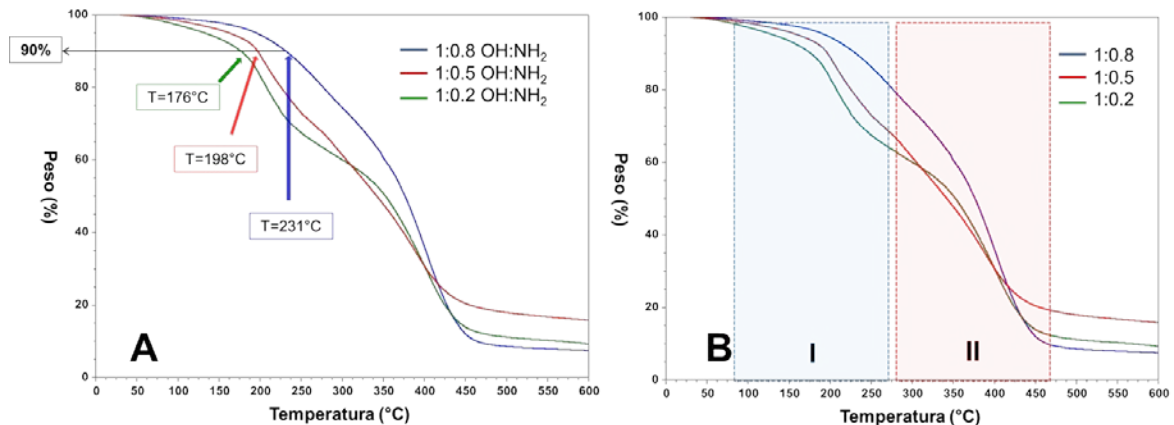


Figura 8. A Termograma obtenido mediante TGA para los PG esterificados con ácido oleico a una relación molar de 1:0.8 y las respectivas temperaturas de trabajo. **B** Termograma de las dos regiones de pérdida de masa de los polímeros con relación molar OH/COOH 1:0.8.

2.2 EVALUACIÓN DEL POLÍMERO COMO EMULSIFICANTE

2.2.1 Estabilización de emulsiones.

Existen diversas interacciones que influyen en la estabilidad de las dispersiones tales como las fuerzas de Van de Waals, repulsión electrostática, impedimentos estéricos entre otras, sin embargo, son las dos últimas las que retardan la ruptura del coloide [31]. La primera interacción es el impedimento estérico, donde los polímeros agregados al sistema se adsorben sobre la superficie de las partículas y previenen que éstas entren en contacto cercano [32,33]. Este fenómeno se presenta de dos formas: por repulsión osmótica, originada por el aumento de concentración del polímero cuando las gotas se acercan, generando un flujo de

solvente entre las superficies para compensar dicha variación; y segundo, por repulsión a la interpenetración de las cadenas poliméricas. Por último, tenemos la interacción electrostática, la cual es producida por la presencia de cargas en la superficie de las partículas, que generan una doble capa de campos eléctricos [31]. Dichos campos evitan que las gotas cargadas entren en contacto, aumentando así la estabilidad.

Una variable útil para cuantificar estos fenómenos es el potencial zeta, parámetro electrostático importante de las partículas suspendidas en un medio acuoso, como un índice de medida que evalúa la estabilidad de las dispersiones [34]. Si todas las partículas en suspensión tienen potencial zeta más negativo que -30 mV o más positivo que +30 mV, entonces tienden a repelerse entre sí y las partículas no se unen. Sin embargo, si las partículas tienen valores de potencial zeta bajos, en el rango de -30 y + 30 mV, no hay fuerza para impedir que las partículas se unan y por lo tanto van a flocular o coagular [32]. En este caso, esta medición se toma como base para determinar la estabilidad de las emulsiones.

2.2.2 Análisis estadístico del potencial zeta.

Las emulsiones preparadas de acuerdo al diseño experimental 3^3 (ver anexo D) son evaluadas a través de la medición del potencial zeta para luego llevar a cabo un análisis estadístico que permita ver el efecto de la relación molar OH:COOH, la relación molar OH:NH₂ y la proporción volumétrica de la mezcla agua/aceite.

La significancia obtenida para cada factor es mostrada en la tabla 3 generada mediante un análisis de varianza ANOVA, de un modelo lineal multinivel categórico, obtenido usando el software Design Expert 9.0.4. Según el análisis ANOVA, el factor más significativo es la relación molar OH:COOH, en donde los valores más negativos de potencial zeta se obtienen en polímeros esterificados a una relación 1:0,8 con AO de acuerdo a los datos (ver anexo I). Se encontró que la

relación OH:NH₂ (valor-p 0,0431) presenta un nivel de significancia menor, sin embargo tiene efecto sobre la variable de respuesta.

Tabla 4. Efectos de los factores en los resultados de potencial zeta.

FACTORES	VALOR P
Modelo	< 0,0001
A - Relación OH:COOH	< 0,0001
B - Relación OH:NH ₂	0,0431
C - Relación W/O	0,1047
AB	0,0559

Finalmente se observa que la relación W/O , no tiene un efecto significativo sobre el potencial z (valor-p 0,1047), sin embargo es importante analizar con cual proporción se pueden obtener emulsiones más estables.

La figura 9 presenta las gráficas con los resultados de potencial zeta para las diferentes emulsiones. Se puede observar que los valores de potencial zeta son más negativos a medida que la proporción de ácido oleico aumenta, efecto que es más significativo a medida que la fracción de aceite aumenta. Esto es debido probablemente a que el balance entre el carácter polar y apolar se equilibra, además que el efecto estérico que aportan las cadenas hidrocarbonadas del ácido graso dificulta la floculación de las gotas de la fase dispersa [35,36].

También se observa qué en las emulsiones con relación molar OH:COOH de 1:0,2, el potencial zeta aumenta con la relación molar OH:NH₂, alcanzando valores positivos para la relación molar OH:NH₂ de 1:0.8, lo que concuerda con los resultados obtenidos por Hernandez y Rojas [12]. Sin embargo, al tener valores de potencial zeta entre - 30 mV y + 30 mV, dan lugar emulsiones inestables. Dicha inestabilidad puede ser causada por el exceso de cargas dada por la alta relación molar OH:NH₂, tal y como lo reporta Kowacz y colaboradores [36]. Para las emulsiones preparadas con relación molar OH:COOH de 1:0,8 se presenta el

comportamiento contrario, a medida que aumenta la relación molar OH:NH₂, el potencial zeta disminuye, causado posiblemente porque las cargas de los grupos amina presentes en el polímero no son suficientes para aumentar el valor del potencial zeta, además de que el balance de los grupos polar/apolar a dichas relaciones molares favorecen la estabilidad de las emulsiones.

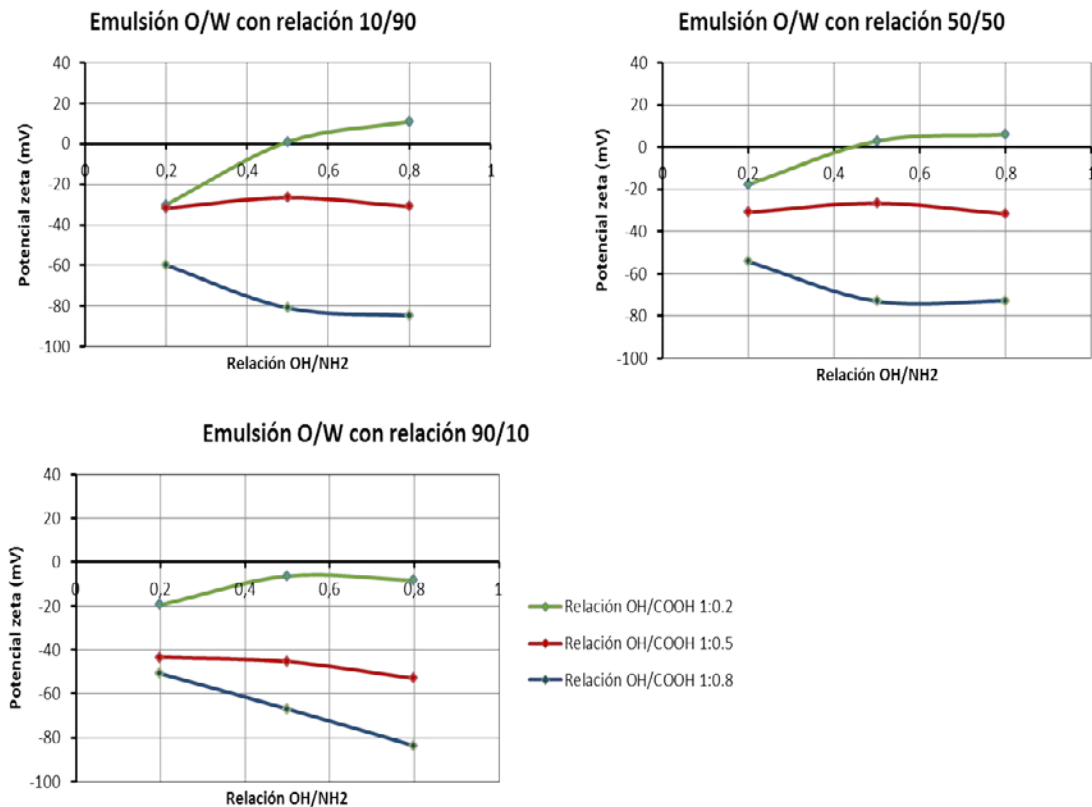


Figura 9. Resultados del potencial zeta para las diferentes emulsiones

2.2.3 Prueba de tiempo de ruptura

En la tabla 5 se muestran los tiempos de ruptura de las emulsiones preparadas con los polímeros esterificados a una relación molar de 1:0,8 con ácido oleico, junto con sus respectivas relaciones OH:NH₂.

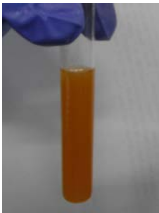
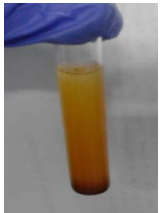





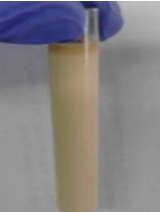
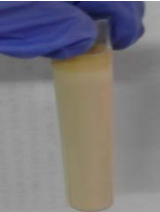
Tabla 5. Tiempos de ruptura de las emulsiones preparadas con los polímeros esterificados con AO a una relación de 1:0,8.

Relación O/W	Relación OH/NH ₂	Tiempo de ruptura (min)
10/90	1:0.8	60
10/90	1:0.5	60
10/90	1:0.2	80
50/50	1:0.8	60
50/50	1:0.5	10
50/50	1:0.2	20
90/10	1:0.8	50
90/10	1:0.5	45
90/10	1:0.2	40
Promedio de tiempo de ruptura:		47,2

El tiempo de ruptura promedio de los polímeros con relaciones de ácido oleico de 1:0,2 y 1:0,5 (17,2 y 40,1 min respectivamente) es menor que el de los polímeros esterificados con una relación molar 1:0,8.

La tabla 5 presenta un registro fotográfico de los cambios presentados por algunas emulsiones a través del tiempo, junto con su respectivo valor obtenido en el análisis del potencial zeta. El principal factor a comparar en esta tabla es la relación molar OH:COOH al ser el factor más significativo según el análisis ANOVA.

Tabla 6. Registro fotográfico de la ruptura de las emulsiones.

EMULSIÓN	Tiempo de Ruptura			Potencial zeta (mV)
	Inicial	Intermedio	Final	
<p>OH:COOH = 1,02 OH:NH2 = 1:0,5 Relación W/O = 90/10</p>	 0 min	 11 min	 20 min	0,633
<p>OH:COOH = 1,05 OH:NH2 = 1:0,5 Relación W/O = 90/10</p>	 0 min	 25 min	 45 min	-20,2
<p>OH:COOH = 1,08 OH:NH2 = 1:0,2 Relación W/O = 90/10</p>	 0 min	 30 min	 80 min	-50,8

La primera fila corresponde a una emulsión preparada con el polímero $P_{AO_{1:0.2}GLN_{1:0.5}}$. Se observa que es de apariencia translúcida y poco viscosa en comparación las demás emulsiones. El tiempo de ruptura promedio de estas emulsiones fue de 20 minutos, siendo el más bajo de todos. Al cabo de 11 minutos se observa en el fondo una capa oscura compuesta posiblemente por agua y algo de polímero, en este momento se dice que ya no está estable.

La segunda fila muestra la emulsión preparada con el polímero $P_{AO_{1:0.5}GLN_{1:0.2}}$, a diferencia de la emulsión mostrada en la primera fila, esta presenta mayor viscosidad y un color claro. El tiempo de ruptura promedio para las emulsiones

preparadas a esta relación molar OH:COOH de 1:0,5 fue de 40,1 minutos. Después de 25 minutos en la emulsión se van aglomerando gotas de aceite en la parte superior, formando finalmente una capa más oscura hasta su ruptura.

La última fila corresponde a una emulsión preparada con el polímero $P_{AO_{1:0,8}GLN_{1:0,2}}$. Los polímeros esterificados a una relación molar OH:COOH de 1:0,8 formaron emulsiones caracterizadas por su viscosidad y color blanco, con un tiempo de ruptura promedio igual a 47,2 minutos. Al cabo de 30 minutos se empieza a formar una capa más oscura en la parte superior de la emulsión, y luego de 80 minutos se tiene una capa mayor, en este momento se dice que la emulsión ya no es estable.

Asimismo se advierte que el potencial zeta disminuye levemente en las emulsiones que tienen como fase continua al aceite, es decir, las preparadas con una relación volumétrica O/W de 90/10. Esto sucede porque el aceite, al tener mayor viscosidad que el agua, provoca que mecanismos de ruptura como el “creaming” se den con mayor lentitud [38].

Para finalizar, se puede observar que hay una relación directa entre el potencial zeta y la estabilidad, ya que las emulsiones que más tiempo tardaron en romperse, fueron aquellas con valores de potencial zeta más negativos.

2.2.4 Análisis del efecto del pH en el potencial zeta.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la medición del potencial zeta, se escogieron 3 polímeros a los cuales se les analizó su estabilidad en función del pH de las emulsiones.

La selección de los polímeros a evaluar se fundamenta en dos criterios: como primera medida, se escogieron las emulsiones que presentaran los valores de potencial zeta más negativos, estos valores fueron arrojados por los polímeros

esterificados una relación de 1:0,8 con AO; como segunda medida, es importante analizar la variación de la estabilidad de la emulsión para distintas relaciones molares de esterificación con GLN, de manera que se pueda comprobar que a diferentes valores de pH, los grupos amina de la glutamina se protonen.

La figura 10 muestra como varia el potencial zeta en función del pH de la emulsión. A medida que el pH disminuye, los valores del potencial zeta disminuyen también. Comparando los distintos emulsificantes, entre más glutamina presente el polímero, el potencial zeta será menor a pH iguales a 7 y 10.

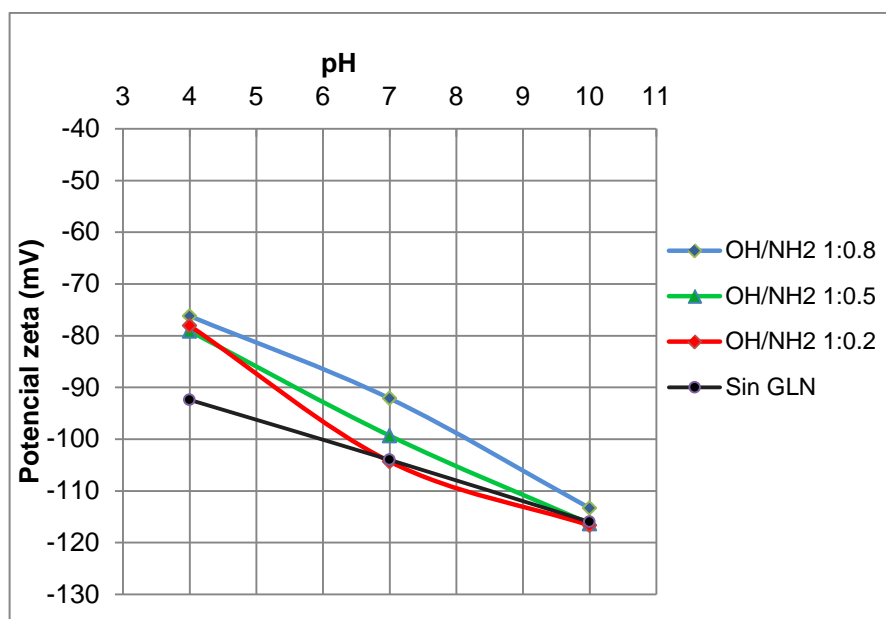


Figura 10. Resultados de potencial zeta en función del pH de la emulsión.

En un pH igual a 4 se observa que el potencial zeta de las emulsiones preparadas con los polímeros esterificados con glutamina, es menor al de la emulsión sin glutamina, este resultado se puede atribuir a la ionización de los grupos polares, en este caso el grupo amina, ya que a valores bajos de pH la concentración de iones H^+ aumenta, haciendo los grupos amina se protonen [16]. Este

comportamiento confirmaría la cationización de los grupos amina, obteniendo entonces una molécula anfífila de carácter catiónico.

Teniendo en cuenta lo anterior, probablemente altas relaciones OH:NH₂ no sean necesarias para causar el efecto de cationización del políglicerol éster.

3. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron nuevos conocimientos sobre la modificación del poliglicerol por medio de la esterificación ácido oleico y glutamina obteniendo así materiales anfílicos de carácter catiónico capaces de estabilizar sistemas aceite/agua, lo cual se pudo confirmar por medio de la banda de los grupos C-H,OH y NH₂ en los espectros infrarrojo.
- La presencia de glutamina en el nuevo material causa una disminución de la temperatura de transición vítrea debido probablemente a la interacción de los grupos polares. Además se pudo concluir que la presencia de este favorece la obtención de un material térmicamente más estable.
- Mediante el análisis de potencial zeta y el tiempo de ruptura de las emulsiones se concluyó que a mayor proporción de glutamina esterificada se obtienen emulsiones menos estables dentro del rango estudiado. Esto puede ser debido a que el exceso de cargas catiónicas impide que se genere un balance hidrofílico-lipofílico adecuado.

4. RECOMENDACIONES

- Evaluar si la estabilidad de las emulsiones se ve afectada por variables como: la cantidad de emulsificante añadido a la mezcla, la temperatura de mezclado, la agitación mecánica y el orden de agregación.
- Se aconseja evaluar las propiedades químicas, térmicas y de emulsificación del poliglicerol esterificado con relaciones OH:NH₂ menores.
- Es recomendable evaluar el efecto de la temperatura de preparación de las emulsiones en la estabilidad de las mismas.

BIBLIOGRAFÍA

[1] QUISPE, Cesar. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. En: Renewable and sustainable energy reviews. Vol 27 (Nov. 2013); p. 475-493.

[2] CIRIMINNA, Rosaria; KATRYNIOK, Benjamin; et al. Understanding the glycerol market. En: European Journal of Lipid Science and Technology. Vol 116, (Jul. 2014); p. 1432-1439.

[3] POSADA, Alexander; CARDONA, Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. En: Ingeniería y universidad. Vol 14, (Jun. 2010); p. 9-28.

[4] GHOLAMI, Zahra; ZUHAIRI, Ahmad. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol 39, (Nov. 2014); p. 327-341.

[5] SALEHPOUR, Somaieh; DUBÉ, Marc. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular journals, Macromolecular Chemistry And Physics. Vol 212, (Abr. 2011); p. 1284-1293.

[6] Ethers of polyglycerols. Inventor: B. HARRIS. Fecha de solicitud: 25, Agosto, 1938. Estados Unidos. Patente de investigación US 2258892 A, 14, Octubre, 1941.

[7] SALEHPOUR, Somaieh. Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol. Ottawa, Canada, 2012, 261p. Trabajo de investigación (Doctor Of Philosophy In Chemical Engineering). University Of Ottawa. Department Of Chemical and Biological Engineering.

[8] ARDILA SUÁREZ, Carolina. Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels. Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2014.

[9] SILVA, Sandra; TORRES, Carlos. Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol. Bucaramanga, Colombia, 2014, 65p. Trabajo de investigación (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Grupo De Investigación En Polímeros.

[10] SOLANO, Leidy; BRAVO, Cesar Augusto. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Bucaramanga, Colombia, 2014, 76p. Trabajo de investigación (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Grupo De Investigación En Polímeros.

[11] CRUZ, Jessica; CALDERON, Genny. Síntesis y caracterización de una espuma rígida de poliuretano a partir de glicerol crudo y estudio de la influencia de las variables de síntesis sobre sus propiedades. Bucaramanga, Colombia, 2014, 56p. Trabajo de investigación (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Grupo De Investigación En Polímeros.

[12] HERNÁNDEZ, Yuly; ROJAS, Silvia. Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos. Bucaramanga, Colombia, 2014, 67p. Trabajo de investigación (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Grupo De Investigación En Polímeros.

[13] ARÉVALO, Carolina; SANCHEZ, Marleny. Estudio del efecto de la longitud de cadena del ácido graso en las características anfifílicas del poliglicerol ester. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia, 2015, 60p. Trabajo

de investigación (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisico-químicas. Grupo De Investigación En Polímeros.

[14] SALAGER, Jean Louis. Surfactantes: Tipos y usos. Mérida, 2002, 53p. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química.

[15] SALAGER, Jean Louis. Surfactantes catiónicos. Mérida, 2004, 32p. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química.

[16] DAAOU, Mortada; BENDEDOUCH, Dalila. Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. En: Journal of Saudi Chemical Society. Vol 16, (May. 2012); p. 333-337.

[17] CARMONA, Ana; DIAS, Leticia. Cationic antimicrobial polymers and their assemblies. En: International Journal of Molecular Sciences. Vol 14, (May. 2013); p. 9906-9946.

[18] QUAGLIOTTO, Perluigi; et al. Characterization of monomeric and gemini cationic amphiphilic molecules by fluorescence intensity and anisotropy. En: Dyes and pigments. Vol 82, (Dic. 2008); p. 124-129.

[19] MADUNIĆ, Dubravka; et al. Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor. En: Talanta. Vol 76, (Jul. 2008); p. 259-264.

[20] MAGHRABY, A.A. ; SOROR, T. Y. Efficient Cationic Surfactant as Corrosion inhibitor For Carbon Steel in Hydrochloric acid Solutions. En: Advances in applied science research. Vol 2, (2010); p. 156-168.

[21] FANG, Xiaoliang; et al. A cationic surfactant assisted elective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. En: Nanoscale. Vol 4, (Feb. 2011); p. 1632-1639.

[22] WILK, Kazimiera; et al. Antistatic and wetting properties of chemodegradable cationic surfactants containing 1,3-dioxolane moiety. En: Journal of surfactants and detergents. Vol 3, (Abr. 2000); p. 207-211.

[23] POIRIER, J.E.; et al. Asphalt emulsions: experimental study of the cationic surfactant adsorption at the asphalt-water interface. En: Progress in colloid & polymer science. Vol 79, (Dic. 2007); p. 106-111.

[24] MCMURRY, John. Biomoléculas: aminoácidos, péptidos y proteínas. En: Química Orgánica. Octava Edición. Cengage Learning; p. 1045-1079.

[25] RILEY, Mark; et al. Simultaneous Measurement of Glucose and Glutamine in Insect Cell Culture Media by Near Infrared Spectroscopy. En: Biotechnology and bioengineering. Vol 55, (Jul. 1997); p. 11-15.

[26] QI ZHU, J. W.; et al. Role of Branching Architecture on the Glass Transition of Hyperbranched Polyethers. En: The journal of physical chemistry. Vol 113, (2009); p. 5777-5780.

[27] KHALYAVINA, A.; HÄUßLER, L.; LEDERER, A. Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. En: Polymer. Vol 53, (2012); p. 1049-1053.

[28] MCMURRY, John. Enlaces covalentes polares: ácidos y bases. En: Química Orgánica. Octava Edición. Cengage Learning; p. 34-65.

[29] KRZYSZFOF, Pielichowski; JAMES, Njuguna. Polymers, copolymers and blends. En: Thermal degradation of polymers materials. United Kingdom: Rapra Technology Limited; p. 41-82.

[30] ÁVILA, Cindy; GONZALEZ, Claudia. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido glutámico como agente entrecruzante. Bucaramanga, Colombia, 2015. Trabajo de investigación

(Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Grupo De Investigación En Polímeros.

[31] FERNÁNDEZ, Alejandro. Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. Granada, 2006, 443 p. Trabajo de investigación (Doctor en ingeniería Química). Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química.

[32] MORFESIS, Ana. Paint formulations and the need for zeta potential. Malvern Instruments Inc., Westborough, MA. 2010.

[33] CURSCHELLAS, Corina; NAGY, Kornél; et al. Characteristics of polyglycerol ester and its different fractions. En: Elsevier. (Nov. 2012); p. 182-191.

[34] BETANCUR, Bibiana; JIMÉNEZ, David; et al. Potencial zeta (ζ) como criterio de optimización de dosificación de coagulante en planta de tratamiento de agua potable. En: Dyna. Vol 175, (Oct. 2012); p. 166-172.

[35] SALAGER, Jean-Louis. El mundo de los surfactantes. Mérida, 1992, 37p. Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química.

[36] PEREDO, H.A.; JIMÉNEZ M. T. Mecanismos de inestabilidad y métodos de estabilización de emulsiones múltiples. México, 2012. Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y ambiental, Universidad de las Américas Puebla.

[37] KOWACZ, Magdalena; ESPERANCA, José; REBELO, Luis. Spontaneous emulsification in ionic liquid/water systems and its use for templating of solids. En: Royal society of chemistry. Vol 10, (Feb. 2014); p. 3798-3805.

[38] CHANAMAI, Ratjika, McCLEMENTS Julian. Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 172 (2000) p.79–86.

ANEXOS

Anexo A. Polimerización de glicerol y esterificaciones del poliglicerol

Tabla A1. Condiciones de reacción durante la síntesis del polímero

Factor	Cantidad
Glicerol	10 ml
Temperatura	150 °C
Presión de vacío	22 in Hg
Catalizador	5,20 %

Polimerización de glicerol

1. Se ubica el reactor en el baño de aceite, el cual se calienta hasta alcanzar una temperatura de 170°C para proceder a agregar 10 ml de glicerol seco.
2. Cuando el glicerol dentro del reactor haya alcanzado una temperatura alrededor de 160°C, se abre la válvula de nitrógeno y se enciende la bomba de vacío a una presión de 22 inHg, con el fin de retirar el vapor de agua y favorecer la producción de productos en la polimerización.
3. Al alcanzarse una temperatura de 150°C dentro del reactor, se agrega el catalizador (ácido sulfúrico a 5,2% p/p) para luego dejar que transcurra la reacción durante 10 minutos antes de que el poliglicerol llegue al punto de gel.

Esterificación del poliglicerol con ácido oleico

4. Después de los 10 minutos establecidos para obtener el poliglicerol, se agrega la cantidad necesaria de ácido oleico acorde al porcentaje de esterificación.

Esterificación del poliglicerol éster con glutamina

5. Luego de transcurrido el tiempo de esterificación con ácido oleico, se añade la cantidad de glutamina requerida según la relación molar. Esta masa de glutamina es previamente disuelta en agua.
6. La diferencia de temperatura del agua con el Poliglicerol éster, hace que la temperatura dentro del reactor descienda al adicionarla, por lo cual se deja que el agua se evapore hasta que la temperatura sea de nuevo la requerida (150°C), para así contabilizar el tiempo de reacción necesario (ver tabla C2).
7. Cuando transcurra el tiempo necesario para que la glutamina esterifique se procede a envasar y rotular el polímero obtenido.

Anexo B. Cálculo de la cantidad de los reactivos

Cantidad de ácido oleico requerido

Para proporcionar el carácter hidrofóbico al emulsificante, se optó por esterificar el poliglicerol con ácido oleico, con relaciones molares de 1:0.8, 1:0.5 y 1:0.2, es decir, 80%, 50% y 20% del total de grupos hidroxilos.

Para la síntesis del polímero, fueron realizados varios ensayos a partir de 10 mL de glicerol y se registró la masa de cada una para luego calcular el peso promedio del poliglicerol. El grupo de investigación de polímeros de la UIS previamente había indagado respecto al número de hidroxilos presentes en el poliglicerol a las condiciones de temperatura y porcentaje de catalizador empleados, el cual se estimó en aproximadamente 390 mg KOH/g de muestra. Además, el GIP ha determinado que, en promedio, se obtiene 4,36 g de PG a partir de 10 mL de glicerol.

El número de moles hidroxilo se puede determinar de la siguiente manera

$$\#moles\ hidroxilo = \frac{g\ de\ poliglicerol * indice\ de\ hidroxilo \left(\frac{mg\ KOH}{g\ muestra} \right)}{1000 * 56,1 \left(\frac{g\ KOH}{mol} \right)}$$

$$\#moles\ hidroxilo = \frac{4,36g * 390 \frac{mgKOH}{g}}{1000 * 56,1 \frac{gKOH}{mol}} = 0,0377\ moles$$

Para determinar el número de moles del AO se aplica la siguiente relación

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

Donde:

- El %*esterificación* presenta valores de 80%, 50% y 20%.
- La funcionalidad es 1 ya que el AO sólo posee un grupo carboxilo.

Ahora que los moles de AO se conocen, se calcula la masa de la siguiente manera

$$g\ de\ AO = \# moles\ de\ AO * Peso\ molecular\ del\ AO$$

Donde el peso molecular es 282,4614 g/mol. Finalmente se halla el volumen:

$$ml\ de\ AO = \frac{\# moles\ de\ AO}{densidad}$$

La fracción de AO empleado para esterificar depende del porcentaje de esterificación establecido para cada muestra de emulsificante. En la tabla C1 se registra el volumen usado en cada prueba.

Tabla B1. Cantidad de AO adicionado a cada muestra.

Masa de AO			
Relación molar OH:COOH	RM OH:NH ₂ 1:0,8	RM OH:NH ₂ 1:0,5	RM OH:NH ₂ 1:0,2
1:0,2	2,45 mL	2,45 mL	2,45 mL
1:0,5	6,14 mL	6,14 mL	6,147 mL
1:0,8	9,84 mL	9,84 mL	9,84 mL

Cantidad de glutamina requerida

Luego de establecer la fracción de grupos hidroxilo que se esterifican con AO, se procede a establecer la relación de OH restantes que serán reemplazados por ésteres de glutamina. La siguiente figura expone la distribución de los grupos polares y apolares en el emulsificante.

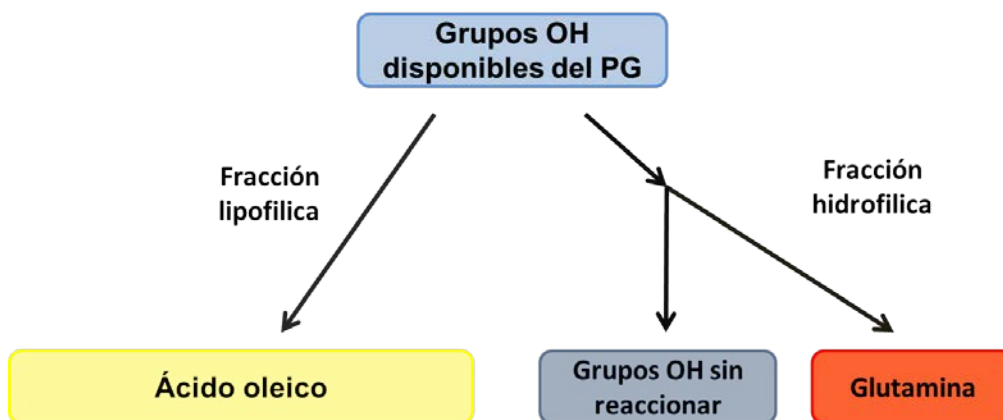


Figura B2. Grupos polares y apolares presentes en el polímeros

Fueron establecidas tres relaciones OH:NH₂ para la fracción hidrofílica: 1:0,8, 1:0,5 y 1:0,2. Conociendo la estimación del número de moles de OH (ver anexo B) se determinó la masa necesaria de glutamina a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\# \text{ moles GLU} = \frac{\# \text{ moles hidroxilo} * \% \text{ esterificación} * \% \text{ fracción hidrofílica}}{\text{funcionalidad}}$$

Dónde:

- %esterificación: porcentaje de los grupos hidroxilo que reaccionan con la glutamina.
- %Fracción hidrofílica: representa los OH que teóricamente quedan libres luego de que el AO se esterifica. Se calcula de la siguiente forma:

$$\% \text{ fracción hidrofílica} = 100 - \% \text{ esterificación AO}$$

- Funcionalidad: cantidad de grupos carboxilo en la glutamina. Para esta sustancia es igual a 1.

Por último, calculamos la masa a partir de los moles y peso molecular del dicho aminoácido.

$$\text{g de GLU} = \# \text{ moles de GLU} * \text{Peso molecular del GLU}$$

Donde el peso molecular es igual a 146,14 g/mol

Tabla B3. Masa de glutamina usada para cada reacción.

Cantidad de glutamina			
OH:NH₂ OH:COOH	1:0,8	1:0,5	1:0,2
1:0,2	3,644 g	2,28 g	0,911 g
1:0,5	2,28 g	1,423 g	0,57 g
1:0,8	0,911 g	0,57 g	0,228 g

Anexo C. Tiempos de reacción de esterificación

A continuación se muestran los tiempos de esterificación tanto del ácido oleico como de la glutamina.

Tabla C1. Tiempos de reacción del ácido oleico.

Ensayo Relación	A [min]	B [min]	C [min]	Promedio [min]
1:0,8	10	8	9	9
1:0,5	7,5	7	8,16	7,55
1:0,2	4,3	5,1	4	4,47

Tabla C2. Tiempos de reacción de la glutamina en minutos.

OH:COOH OH:NH₂	1:0,2	1:0,5	1:0,8
1:0,8	52	29	35
1:0,5	40	25	32
1:0,2	38	40	31

Anexo D. Protocolo para la preparación de emulsiones

1. Se establece un volumen total de 10 ml, en donde la proporción volumétrica agua/aceite varía en 90/10, 50/50 y 10/90. La concentración de emulsificante a adicionar es de 10% (m/v).
2. Los polímeros con relaciones de esterificación con AO de 1:0,2 y 1:0,5 se disuelven primero en la fase acuosa debido a que cuentan con mayor afinidad hacia las sustancias polares; el carácter hidrofílico de estos polímeros es otorgado por la presencia de los grupos funcionales OH y NH₂. Los polímeros esterificados con AO a una relación molar de 1:0,8 se disuelven primero en la fase oleosa.
3. Después de que la mezcla esté completa, se agita mecánicamente a 1500 rpm durante 15 minutos.
4. Pasados los quince minutos se detiene la agitación y se observan los cambios ocurridos hasta la separación de las fases.

Preparación de emulsiones a distintos valores de pH

1. Con los polímeros previamente seleccionados se preparan emulsiones de 10 ml con una concentración volumétrica agua/aceite de 90/10.
2. De acuerdo a la norma [1] los valores de pH de la emulsión dependen del pH de la fase acuosa; dicho esto, se ajusta el pH del agua destilada en valores de 4, 7 y 10 usando NaOH y HCl.

3. Después de que la mezcla esté completa, se agita mecánicamente a 1500 rpm durante 15 minutos.
4. Pasados los quince minutos se detiene la agitación y se observan los cambios ocurridos hasta la separación de las fases.

Tabla D1. Diseño experimental para la preparación de las emulsiones preliminares

Niveles Factores	Bajo	Medio	Alto
Relación OH:COOH	1:0,2	1:0,5	1:0,8
Relación W/O	(10/90)	50/50	90/10
Relación OH:NH₂	1:0,2	1:0,5	1:0,8

Anexo E. Índice de refracción y porcentaje de absorbancia de las emulsiones preliminares

Tabla E1. Índice de refracción y porcentaje de absorbancia.

RM OH: NH ₂	RELACIÓN OH/AO	RELACIÓN AGUA/ACEITE		
		(10/90)	(50/50)	(90/10)
1:0,8	1:0,2	1,577	1,577	1,577
	1:0,5	1,971	1,931	1,710
	1:0,8	3,480	3,480	3,480
1:0,5	1:0,2	2,118	1,577	2,118
	1:0,5	1,931	1,914	1,914
	1:0,8	3,528	1,645	1,645
1:0,2	1:0,2	1,531	1,531	1,531
	1:0,5	1,683	1,683	1,683
	1:0,8	3,104	3,104	3,104
Índice de refracción : 1,332				

Anexo F. Espectros infrarrojos de los polímeros esterificados a una relación de 1:0,2 y 1:0,5 con AO

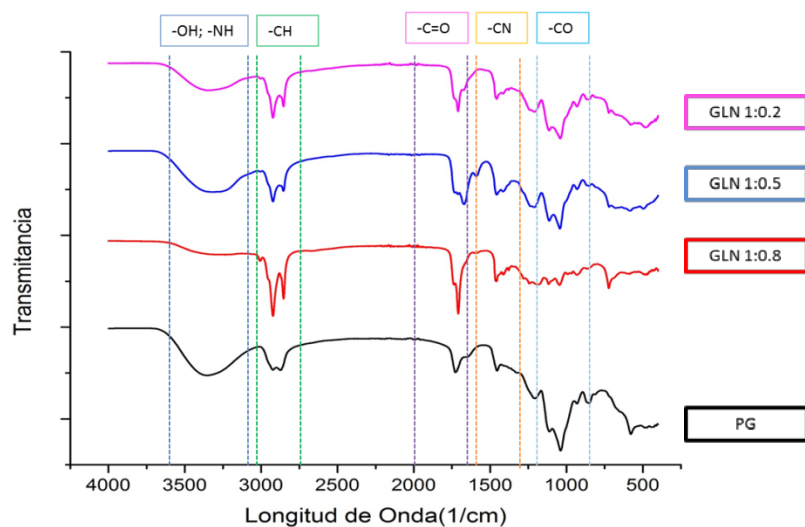


Figura F1. Espectros de infrarrojo medio los polímeros esterificados a una relación de 1:0,2 con AO.

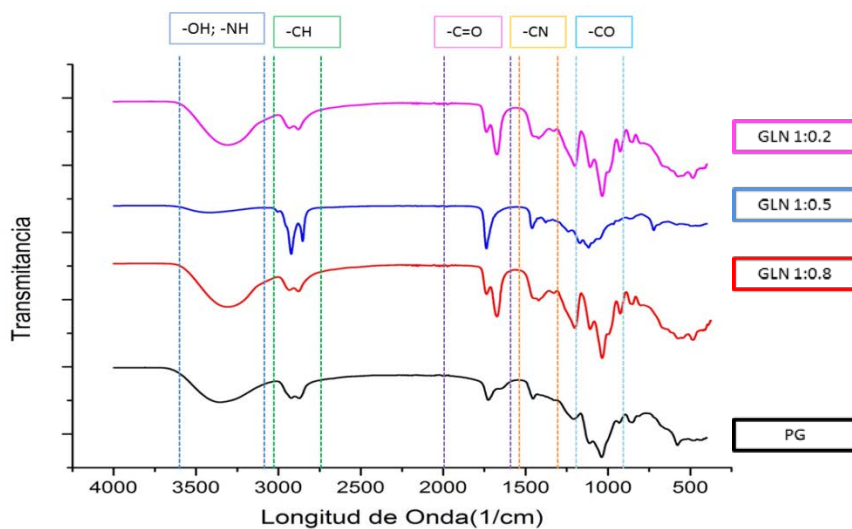


Figura F2. Espectros de infrarrojo medio los polímeros esterificados a una relación de 1:0,5 con AO.

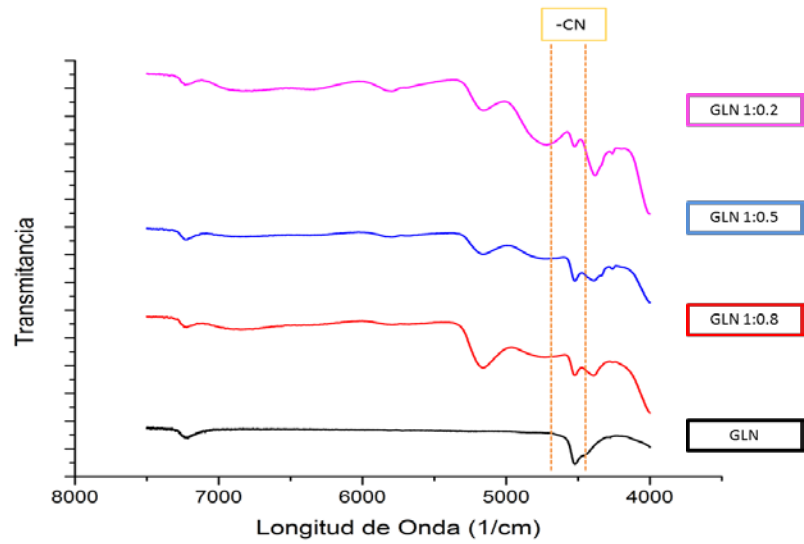


Figura F3. Espectros de infrarrojo cercano de los polímeros esterificados a una relación de 1:0,2 con AO.

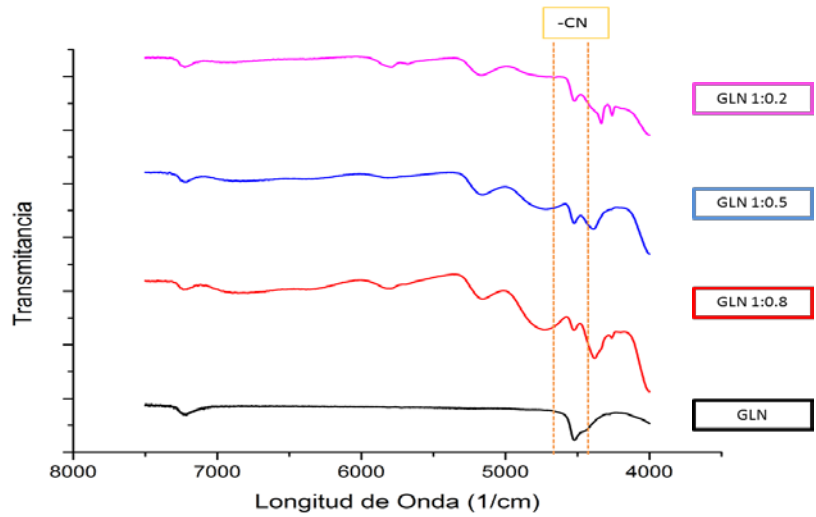


Figura F4. Espectros de infrarrojo cercano de los polímeros esterificados a una relación de 1:0,5 con AO.

Anexo G. Termogramas DSC, obtenidos de los PGE sintetizados con las diferentes proporciones de ácido oleico y glutamina

En las figuras G1 e G2 se observan las temperaturas de transición vítrea, las cuales son inferiores a la del blanco de PG esterificado solo con ácido oleico (T_g : $37,47^\circ\text{C}$) y no revelan picos asociados a la temperatura de cristalización, por lo que se tratan probablemente de polímeros amorfos.

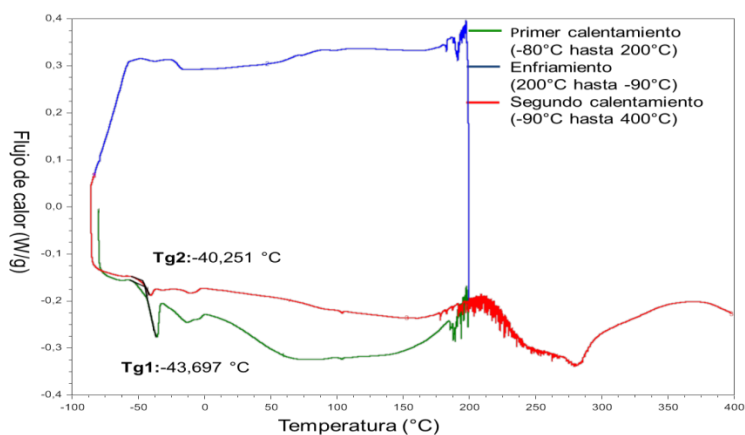


Figura G1. Termograma del PGE sintetizado con relación molar OH/COOH de 1:0,8 y OH/NH₂ de 1:0,5.

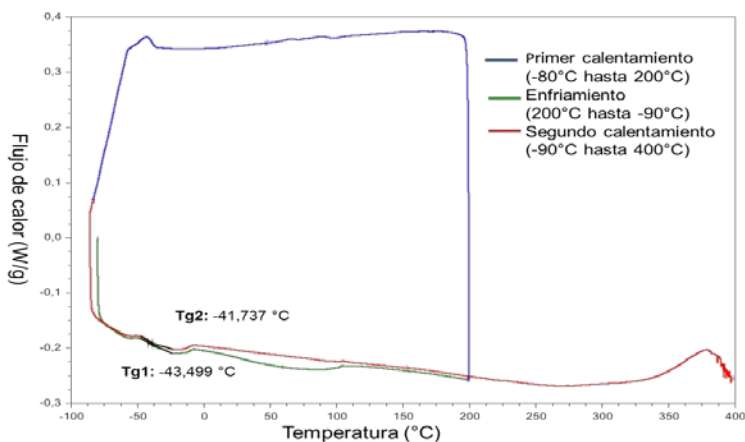


Figura G2. Termograma del PGE sintetizado con relación molar OH/COOH de 1:0.8 y OH/NH₂ de 1:0.2.

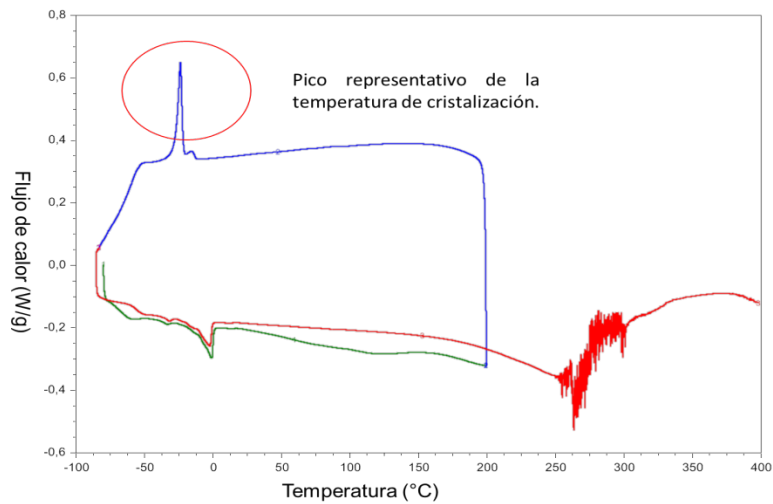


Figura G3. Termograma del PGE sintetizado con relación molar OH/COOH de 1:0,2 y OH/NH₂ de 1:0,8.

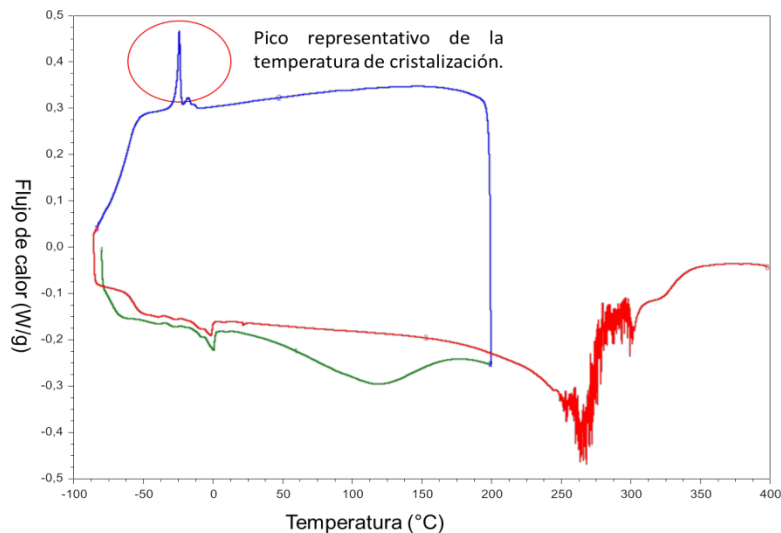


Figura G4. Termograma del PGE sintetizado con relación molar OH/COOH de 1:0,2 y OH/NH₂ de 1:0,5.

Las muestras que fueron sintetizadas con altas proporciones de glutamina como los PGE con relación OH/COOH de 1:0,2 y relación OH/NH₂ de 1:0,8 y 1:0,5 presentaron temperatura de cristalización, lo cual es ocasionado probablemente por la naturaleza cristalina del aminoácido. En las figuras G3 y G4 se observa lo dicho con mayor detalle.

Anexo H. Termogramas TGA, obtenidos de los polímeros esterificados a una relación de 1:0,2 y 1:0,5 con AO

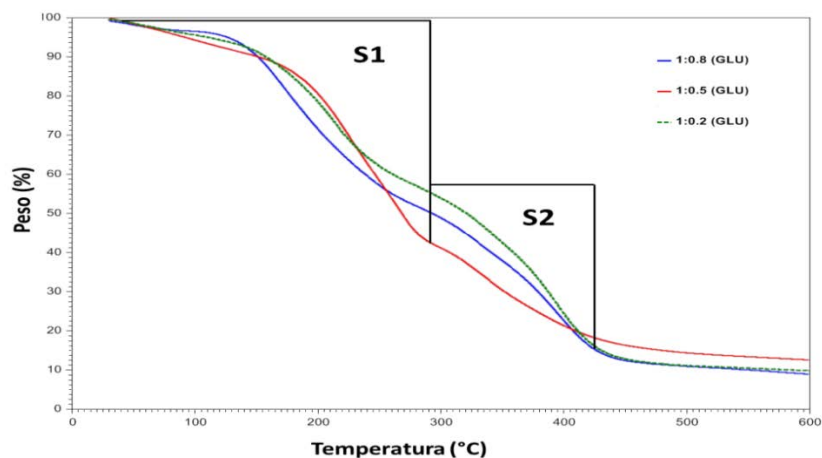


Figura H1. Termograma obtenido mediante TGA para los PGE esterificados a una relación de 1:0,5 con AO.

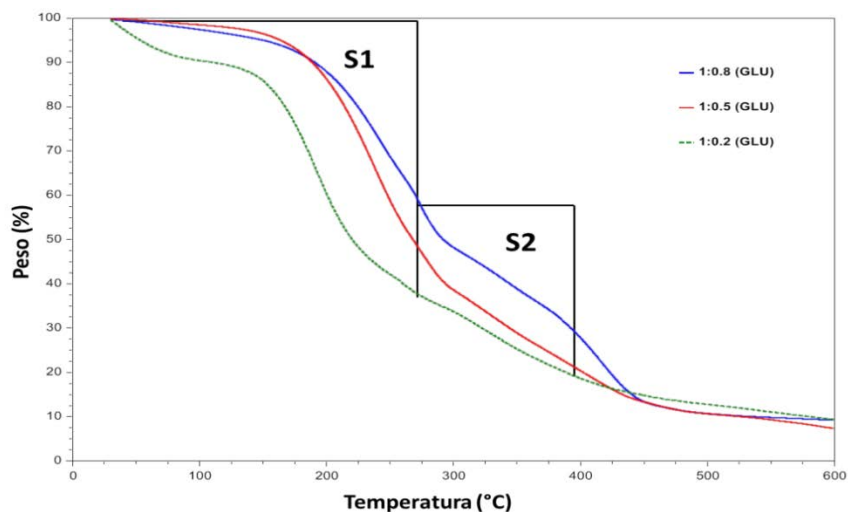


Figura H2. Termograma obtenido mediante TGA para los esterificados a una relación de 1:0,2 con AO.

En la figura H1 se observa que las variaciones de masa entre las temperaturas de 25°C y 300 °C presentan pendientes relativamente diferentes, debido

probablemente a una mayor presencia de reactivos y agua en la muestra 6 ($P_{AO_{1:0.5}GLU_{1:0.2}}$), por lo cual pierde masa rápidamente entre el punto de ebullición del agua y del glicerol ($T_{b,glicerol} = 290^{\circ}C, T_{b,agua} = 100^{\circ}$). Sin embargo, el efecto de la glutamina en la estructura de los emulsificantes es apreciable en la segunda sección de pérdida de peso (S2), ya que las muestras con mayor presencia del aminoácido se degradan con menor rapidez.

Finalmente en la figura H2 podemos ver que la velocidad de disminución de peso es menor a medida que aumenta la relación OH:NH₂ en ambos sectores de pérdida de peso hasta que alcanzan el punto de ebullición de la glutamina ($T_{b,glutamina} = 445^{\circ}C$), momento en el cual todas las muestras alcanzan el mismo porcentaje de masa.

Anexo I. Potencial zeta para las emulsiones preliminares

Tabla I1. Potenciales zeta para las emulsiones preliminares.

Potencial zeta (mV)				
RELACIÓN OH/COOH	RELACIÓN OH/NH ₂	RELACIÓN AGUA/ACEITE		
		(10/90)	(50/50)	(90/10)
1:0,2	1:0,2	-30	-17.7	-29.8
	1:0,5	0.933	2.92	0.633
	1:0,8	11	-0.605	-8.35
1:0,5	1:0,2	-31.7	-19.1	-63.2
	1:0,5	-26.5	-17.8	-20.2
	1:0,8	-30.9	-38.7	-53
1:0,8	1:0,2	-59.8	-54.3	-50.8
	1:0,5	-80.9	-12.8	-66.9
	1:0,8	-84.7	-83.1	-83.7

Anexo J. Tiempo de ruptura de las emulsiones preliminares

Tabla J1. Tiempos de ruptura de las emulsiones preparadas con los polímeros esterificados con AO a una relación de 1:0,2.

Relación O/W	Relación OH/NH2	Tiempo de ruptura (min)
10/90	1:0.8	3
10/90	1:0.5	3
10/90	1:0.2	20
50/50	1:0.8	3
50/50	1:0.5	3
50/50	1:0.2	3
90/10	1:0.8	40
90/10	1:0.5	60
90/10	1:0.2	20
Promedio de tiempo de ruptura :		17,2

Tabla J2. Tiempos de ruptura de las emulsiones preparadas con los polímeros esterificados con AO a una relación de 1:0,5.

Relación O/W	Relación OH/NH2	Tiempo de ruptura (min)
10/90	1:0.8	60
10/90	1:0.5	60
10/90	1:0.2	80
50/50	1:0.8	5
50/50	1:0.5	3
50/50	1:0.2	3
90/10	1:0.8	20
90/10	1:0.5	60
90/10	1:0.2	70
Promedio de tiempo de ruptura :		40,1

Anexo K. Potencial zeta para las nuevas emulsiones preliminares

Tabla K1. Potenciales zeta para las emulsiones hechas con 80% con ácido oleico

RELACIÓN OH/NH ₂	pH		
	4	7	10
1:0,2	-85.9	-81.4	-80.7
1:0,5	-98.4	-89.4	-86.5
1:0,8	-96.5	-94.8	-91.6