

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN OILGEL A PARTIR DE  
POLIGLICEROL POR EL MÉTODO DE MICROEMULSIÓN**

**PAOLA ANDREA CASTELLANOS HERNÁNDEZ**

**LILIBET GÓMEZ LEÓN**

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

**2014**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN OILGEL A PARTIR DE  
POLIGLICEROL POR EL MÉTODO DE MICROEMULSIÓN**

**PAOLA ANDREA CASTELLANOS HERNÁNDEZ**

**LILIBET GÓMEZ LEÓN**

**Trabajo presentado como requisito para  
optar al título de Ingeniero Químico.**

**Director**

**Gustavo Emilio Ramírez Caballero**

**Ingeniero Químico Ph. D**

**Codirector**

**Carolina Ardila Suárez**

**Ingeniera Química**

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

**2014**

LILIBETH AGRADECE:

*A Dios por su infinito amor y misericordia, por bendecir mi camino y darme  
fuerza y sabiduría para culminar esta etapa.*

*A mis padres y a mi hermano, pilares fundamentales de mi vida, por su apoyo incondicional, su tenacidad y lucha insaciable, por enseñarme que desistir no es una opción, por guiarme siempre con amor y comprensión.*

*A mi compañera de tesis por transmitirme sus conocimientos, su paciencia, constancia y apoyo, por luchar conmigo para alcanzar este sueño que hoy se  
hace realidad.*

*A mis amigos por su confianza, su cariño y amor, por tantos maravillosos momentos y largas jornadas de estudio, por construir juntos esta unión que hoy nos lleva a terminar el paso por la universidad, pero sobretodo porque estoy más  
que segura que esta amistad perdurara por siempre.*

*Gracias a la vida, gracias a ustedes por creerme en mi.*

PAOLA AGRADECE:

Primeramente a Dios grande y soberano; porque en su infinita misericordia me guió a lo largo de este camino y ha hecho posible este triunfo no por mi fuerza, sino por su amor.

A mis Padres Jairo Castellanos y Marlen Hernández, que siempre me apoyaron y vivieron en este sueño como suyo, sin importar los obstáculos. Doy gracias al todopoderoso por darme los mejores padres del mundo. A una persona muy especial a mi tía Fanny Castellanos, gracias por sus oraciones, por las palabras de aliento y por enseñarme a confiar cada día más en Dios. A mis hermanos Carolina, Jairo y Jorge que siempre creyeron en mí y demás familia y amigos que de muchas formas me han brindado su apoyo, siempre los llevo en mi corazón.

A esa amiga y compañera de tesis que me soportó a pesar de los despistes.

A Lilibeth que siempre encontró la manera de animarme a enfrentar los retos.

Bendiciones para ti y tu familia. A todos esos amigos que no alcanzaría el espacio para nombrar, pero que hicieron que estos años universitarios se inmortalizaran en mis recuerdos. Deseo que Dios les ilumine en el camino y les guíe de triunfo en triunfo. Colegas.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>13</b>
<b>1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>20</b>
<b>1.1 REACTIVOS Y MATERIALES</b>	<b>20</b>
<b>1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO</b>	<b>21</b>
<b>1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
1.3.1 Polimerización de glicerol y esterificación del poliglicerol	22
1.3.2 Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)	23
1.3.3 Lavado y secado del poliglicerol éster	23
1.3.4 Entrecruzamiento por microemulsión	24
<b>1.4 CARACTERIZACIÓN DEL OILGEL OBTENIDO</b>	<b>25</b>
1.4.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)	25
1.4.2 Dispersión de luz dinámica (DLS)	25
1.4.3 Pruebas de absorción	26
1.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	26
1.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	26
1.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
<b>2. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS</b>	<b>27</b>
<b>2.1 REACCIONES DE ENTRECRUZAMIENTO</b>	<b>27</b>
<b>2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</b>	<b>28</b>
<b>2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO</b>	<b>29</b>
<b>2.4 PRUEBAS DE ABSORCIÓN</b>	<b>32</b>
2.4.1 Absorción en tolueno	32
2.4.2 Absorción en solución de crudo-tolueno 10% p/p	33
<b>2.5 PROPIEDADES TÉRMICAS</b>	<b>35</b>
2.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	35
2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
<b>2.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)</b>	<b>37</b>

<b>3. CONCLUSIONES</b>	<b>38</b>
<b>4. RECOMENDACIONES</b>	<b>39</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>40</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>47</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Descomposición del peróxido de benzoílo .....	16
<b>Figura 2.</b> Formación de un nuevo enlace químico con el fragmento del iniciador	16
<b>Figura 3.</b> Polimerización típica en una microemulsión O/W, por medio de un iniciador soluble en la fase dispersa. ....	17
<b>Figura 4.</b> Secuencia del trabajo realizado para la polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol .....	21
<b>Figura 5.</b> Proceso realizado para el entrecruzamiento por el método de microemulsión.....	22
<b>Figura 6.</b> Representación de la estructura química del oilgel final.....	27
<b>Figura 7.</b> Espectros FTIR.....	28
<b>Figura 8.</b> Distribuciones de tamaño para el emulsificante SDS .....	29
<b>Figura 9.</b> Distribuciones de tamaño para el emulsificante T80/S80 7:3.....	29
<b>Figura 10.</b> Distribuciones de tamaño para el emulsificante T80/S80 3:2.....	30
<b>Figura 11.</b> Efecto de la interacción de variables de diseño en el tamaño de la partícula promedio .....	32
<b>Figura 12.</b> Comportamiento de las pruebas que presentaron mayor absorción de tolueno. ....	33
<b>Figura 13.</b> Comportamiento del experimento SDS 10/90 60*CMC en la absorción de tolueno y soluciones de crudo pesado y liviano en tolueno al 10%. ....	35
<b>Figura 14.</b> Termogramas obtenidos por DSC para analizar temperaturas de transición vítrea. ....	36
<b>Figura 16.</b> Micrografías obtenidas por SEM .....	37
<b>Figura 15.</b> Termogramas obtenidos por TGA para analizar pérdida de peso con respecto a la temperatura .....	65

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composiciones de Aceite de palma y Ácido oleico .....	20
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de síntesis para la polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol. ....	23
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de reacción para el entrecruzamiento por microemulsión. .	24
<b>Tabla 4.</b> Niveles y variables del diseño factorial de experimentos .....	25
<b>Tabla 5.</b> Resultados del análisis ANOVA.....	31

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo a.</b> Polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol.....	47
<b>Anexo b.</b> Cálculo de la humedad retirada del glicerol .....	49
<b>Anexo c.</b> Cálculo de la cantidad de ácido oleico requerido .....	50
<b>Anexo d.</b> Grafica de la concentración micelar crítica.....	51
<b>Anexo e.</b> Protocolo de entrecruzamiento.....	52
<b>Anexo f.</b> Protocolo de desestabilización de la microemulsión y recuperación del Oilgel.....	53
<b>Anexo g.</b> Pruebas preliminares .....	54
<b>Anexo h.</b> Pruebas de absorción .....	56
<b>Anexo i.</b> Tabla de resultados .....	60
<b>Anexo j.</b> Estabilidad de las microemulsiones y recuperación del polímero. ....	61
<b>Anexo k.</b> Características del polímero obtenido. ....	62
<b>Anexo l.</b> Análisis termogravimétrico .....	64

# **TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE OILGEL A PARTIR DE POLIGLICEROL POR EL MÉTODO DE MICROEMULSIÓN\***

**AUTORES: PAOLA ANDREA CASTELLANOS HERNÁNDEZ\*\***

**LILIBET GÓMEZ LEÓN\*\***

**PALABRAS CLAVES:** Oilgel, glicerol, entrecruzamiento, microemulsión, emulsificante, tamaño de partícula.

## **RESUMEN**

El presente trabajo llevó a cabo la síntesis y caracterización de un material hidrofóbico absorbente (Oilgel), preparado por el método de micoemulsión aceite en agua (O/W).

Se estudió la eficiencia del método en la síntesis de nanopartículas funcionalizadas por copolimerización del poliglicerol éster y co-monomeros tales como divinilbenceno, estireno y aceite de palma, mediante la variación del tipo y la concentración de emulsificante así como la cantidad de fase dispersa. Este método de síntesis es atractivo debido a su versatilidad para modificar la morfología, para aumentar el área superficial, disminuir el tamaño de partícula, acelerar la velocidad de reacción logrando mayores conversiones, entre otras ventajas.

Se obtuvo un polímero final en forma de polvo, con un tamaño de partícula promedio que oscila entre 20 y 258 nm, con capacidades de absorción en tolueno puro de 4 a 25 veces su propio peso. Asimismo, se presentaron absorciones satisfactorias en soluciones de crudo pesado y liviano. Se comparó la capacidad de absorción del oilgel nanométrico con la reportada para los oilgel en masa, evidenciando que el método de microemulsión aumenta en 5 y 7 veces su capacidad de absorción. Los materiales sintetizados presentaron una única transición vítrea ( $T_g$ ) a temperaturas menores a 0°C, permitiendo absorber solventes no polares a temperatura ambiente. Se determinó que el tamaño de partícula se ve afectado principalmente por el tipo de emulsificante y que este puede disminuir al usar menor fase dispersa y mayor concentración de tensoactivo.

---

\* Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director:

PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Carolina Ardila Suárez.

**TÍTULO: SYNTHESIS AND CHARACTERIZACION OF OILGEL FROM POLYGLYCEROL BY METHOD OF MICROEMULSION\***

**AUTHORS: PAOLA ANDREA CASTELLANOS HERNÁNDEZ\*\***

**LILIBET GÓMEZ LEÓN\*\***

**KEY WORDS:** Oilgel, glycerol, crosslinked, microemulsion, emulsifier, particle size.

**ABSTRACT**

The present work develops the synthesis and characterization of hydrophobic absorbent material (Oilgel), prepared by the method of microemulsion oil in water (O / W).

The efficiency of the method was studied in the synthesis of nanoparticles functionalized by copolymerization of polyglycerol ester and co-monomers such as divinylbenzene, styrene and palm oil, This synthesis method is attractive due to its versatility to modify the morphology, to increase the surface area, reducing the particle size, the reaction rate accelerating achieving higher conversions, among other advantages.

The final polymer was obtained in powder form with an average particle size between 20 and 258 nm, with absorption capacities in pure toluene from 4 to 25 times its own weight. Likewise, absorptions satisfactory was presented in solutions heavy and light crude. The absorption capacity of nanometer oilgel with that reported for the mass oilgel compared, showing that the method of microemulsion increases by 5 to 7 times its absorption capacity. The synthesized materials showed a single glass transition temperature (tg) at temperatures below 0 ° C, allowing absorb nonpolar solvents at room temperature. It was determined that the particle size is mainly affected by the type of emulsifier and may decrease using lower dispersed phase and higher concentration surfactant.

---

\* Grade proyect

\*\* Faculty of physicochemical engineerings. Department of chemical engineering.  
Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Carolina Ardila Suárez.

## ABREVIATURAS

<b>DVB</b>	Divinilbenceno
<b>PGE</b>	Poliglicerol éster
<b>T80</b>	Tween 80
<b>S80</b>	Span 80
<b>SDS</b>	Dodecilsulfato de sodio
<b>O/W</b>	Fase dispersa/ fase continua
<b>CMC</b>	Concentración micelar crítica
<b>IR</b>	Espectroscopía Infrarroja
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>Tg</b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico

## INTRODUCCIÓN

Investigaciones actuales están enfocadas en la síntesis de polímeros biodegradables a partir de monómeros renovables como el glicerol [1, 2]. El glicerol, monómero amigable con el medio ambiente, es un subproducto que representa el 10% del peso total de la producción de biodiesel que se obtiene por la transesterificación de aceites vegetales [3]. El aprovechamiento de este producto en exceso permitiría transformarlo en productos de valor agregado como los hidrogeles y los oilgeles. Los hidrogeles son polímeros tridimensionales dotados con la capacidad de hincharse en el agua u otros solventes polares [4], mientras que los Oilgeles son estructuras poliméricas entrecruzadas y ramificadas, que no se disuelve en solventes no polares, sino que tiene la capacidad de absorberlos en sus espacios intersticiales [5, 6].

En el caso particular de los oilgeles, el grupo de investigación de Polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha dedicado esfuerzos enfocados hacia la síntesis de estos materiales a partir del políglicerol, polímero sintetizado directamente de la polimerización por etapas del glicerol [7]. El políglicerol está conformado por una columna principal de poliéter y abundante número de grupos hidroxilos terminales [8]. La alta reactividad de sus grupos hidroxilo permite la funcionalización del políglicerol hacia polímeros con carácter hidrofóbico que, mediante reacciones de entrecruzamiento posteriores pueden formar estructuras ramificadas y entrecruzadas capaces de absorber solventes no polares.

Los oilgeles son importantes en la investigación por su carácter oleófilo e hidrofóbico, que le confiere una amplia gama de aplicaciones como la absorción de aceites, solventes orgánicos ó petróleo [9], en procesos de separación y purificación [10], en cromatografía analítica [11], en la recuperación de proteínas y enzimas, entre otras [12]. Sin embargo, hasta el conocimiento de los autores, no existen

investigaciones enfocadas hacia el desarrollo de oilgeles poliméricos de tamaño nanométrico.

Desarrollar un oilgel por el método de microemulsión, le confiere posiblemente propiedades diferentes a las que exhibe a macroescala, como alta área superficial, altos pesos moleculares, menor contaminación del producto, tamaño de partícula menor a 100 nm y distribuciones de tamaño estrechas; además permitiría el control de propiedades como la geometría, morfología, homogeneidad y superficie. Dichas características podrían reorientar el uso de estas estructuras, hacia aplicaciones específicas y propias de la nanotecnología tales como fabricación de catalizadores, dispositivos microelectrónicos, aplicaciones en pinturas, en la industria textil, revestimientos de papel y aplicaciones biomédicas para sistemas de liberación de fármacos [13, 14].

Una microemulsión es una solución coloidal, transparente, termodinámicamente estable, isotrópica y macroscópicamente homogénea, en la que puede coexistir cantidades equivalentes de líquidos no miscibles, debido a que son estabilizadas por compuestos anfifílicos con un balance hidrófilo-lipófilo adecuado [15, 16]. Esta técnica presenta ventajas considerables frente a las emulsiones y otros sistemas coloidales, entre las cuales se pueden destacar la estabilidad, buena disipación del calor en especial cuándo la fase continua es agua, baja tensión interfacial, alta capacidad de solubilización, alta área interfacial, facilidad de preparación, entre otras [16, 17].

Una microemulsión es descrita generalmente como micelas de aceite hinchadas y dispersas en una fase acuosa (O/W) o micelas de agua hinchadas y dispersas en una fase oleosa (inversas W/O), estas micelas son agregados esféricos, comprendidas entre 50 y 100 moléculas de tensoactivo, su tamaño es fijo y definido y depende del tipo y la concentración de tensoactivo [18]. Las microemulsiones constan de tres componentes: una fase continua, una fase dispersa y un surfactante y pueden ser usadas en reacciones bioquímicas, electroquímicas, electrocatalíticas

y orgánicas. Además para la síntesis de partículas magnéticas, superconductores, materiales fotocatalíticos, y nanopartículas de polímero [14].

Los surfactantes ayudan a aumentar la solubilidad entre dos sustancias inmiscibles reduciendo la tensión interfacial existente y estabilizando el sistema por la formación de micelas. La naturaleza de los emulsificantes se puede expresar en términos de la escala HLB que mide la tendencia a ser más lipofílico o hidrofílico según su bajo o alto valor, respectivamente. Una microemulsión puede ser del tipo agua en aceite (W/O) ó aceite en agua (O/W) dependiendo si el surfactante tiene un valor HLB entre 3 a 6 ó 8 a 18, respectivamente [21, 22].

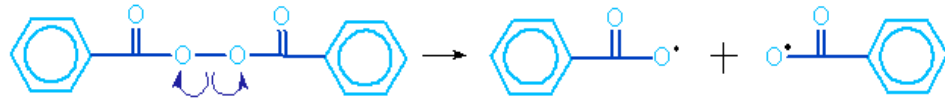
Si la cantidad de agente tensoactivo es baja, la formación de micelas se puede dar en la interfase agua aire, es decir, sobre la superficie, por el contrario si es mayor a un valor conocido como concentración micelar crítica (CMC), las moléculas de emulsificante se ubican en la interfase aceite agua, garantizando la estabilidad de la emulsión [19].

La mezcla de surfactantes de alto y bajo valor HLB son comunes debido a que reducen aún más la tensión interfacial entre la fase oleosa y acuosa, además la adición de un emulsificante no iónico permite disminuir el valor CMC, lo que conlleva a utilizar menor cantidad de tensoactivo para estabilizar la emulsión [23].

Las micelas son consideradas pequeños nanoreactores que se distribuyen a lo largo de la fase continua, que al entrar en contacto con la fase dispersa, se hinchan según la solubilidad del monómero y es allí donde se llevan a cabo las reacciones de copolimerización en cadena. Este tipo de polimerización presenta tres etapas distintas y definidas: iniciación, propagación y terminación.

- **Iniciación:** La forma más común de comenzar la reacción es por medio de agentes químicos llamados iniciadores que pueden ser inorgánicos como persulfato de potasio (KPS) que es soluble en agua u orgánicos como peróxido de benzoilo que es soluble en la fase oleosa. Mediante el método de activación térmica a condiciones suaves de temperatura ( $T$  activación  $<100^{\circ}\text{C}$ ), estos iniciadores se

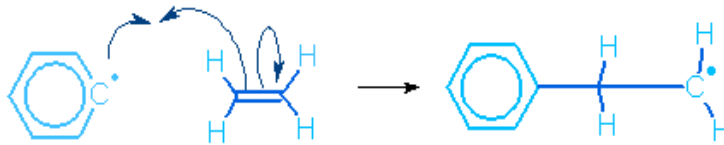
descomponen homolíticamente generando radicales libres. Para el caso de los iniciadores solubles en la fase oleosa (no iónicos), la fragmentación del iniciador ocurre en las micelas hinchadas.



**Figura 1.** Descomposición del peróxido de benzoílo

Fuente: Autores

Los electrones desapareados del iniciador provocan la partición del monómero al tratar de aparearse con otro electrón si lo encuentran o con un doble enlace C=C debido a que es más susceptible a ser atacado; forma así un nuevo enlace químico y genera un nuevo radical libre.



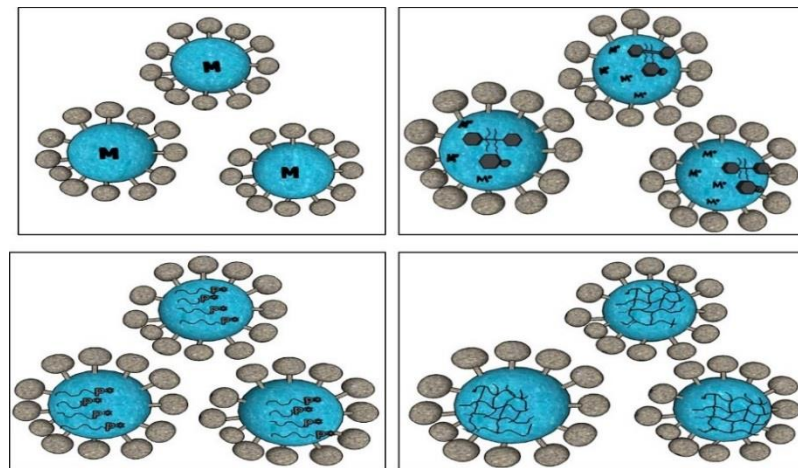
**Figura 2.** Formación de un nuevo enlace químico con el fragmento del iniciador

Fuente: Autores

- Propagación: En esta etapa ocurre la adición de más y más moléculas monoméricas a las cadenas de crecimiento. A medida que disminuyen los dobles enlaces, disminuye la probabilidad de seguir entrecruzando; sin embargo, si el iniciador es soluble en agua, la propagación puede continuar por los radicales que van a micelas que no han sido iniciadas hasta que el monómero es completamente consumido. En este caso, el látex final puede consistir de material estabilizado con surfactante, de solo polímero y de un exceso de micelas [24]. Para iniciadores solubles en aceite, la absorción continua de monómeros y algunos oligómeros

hidrofóbicos por las partículas de polímero podrían generar baja estabilidad durante la polimerización, sin embargo permiten alcanzar mayor conversión en menor tiempo; El látex final puede consistir de material estabilizado con surfactante y micelas vacías. [25].

- Terminación: Existen tres posibilidades de finalizar el crecimiento:
  1. Al encontrarse dos cadenas en crecimiento, sus dos macrorradicales correspondientes se acoplan entre sí, uniéndolas.
  2. Si ocurre la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena al radical libre de la otra cadena en crecimiento. Quedando uno de los polímeros “muerto” con un extremo insaturado.
  3. En el caso en que el electrón desapareado se aparee con un electrón de un enlace carbono- hidrógeno de la otra cadena polimérica, dejando un electrón desapareado en medio de la cadena que no puede formar un doble enlace por sí solo, sino que reacciona con una molécula monomérica, dando lugar a un polímero ramificado. [21]



**Figura 3.** Polimerización típica en una microemulsión O/W, por medio de un iniciador soluble en la fase dispersa.

Fuente. Autores

Figura 3. Reporta 1. Micelas hinchadas de monómero (M). 2. Fragmentación del iniciador, para formar radicales monoméricos (M\*) 3. Micela hinchada de polímero en crecimiento. 4. Cadenas de polímero final estabilizado por surfactante.

La literatura reporta algunos estudios de la síntesis y caracterización de copolímeros parcialmente solubles en agua por el método de microemulsión O/W, donde se busca establecer las condiciones iniciales de preparación para favorecer la cinética de reacción y el tamaño de partícula final del polímero, por ejemplo: *Gan et al.*, [26] demostró por RMN que las relaciones de reactividad, es decir las relaciones de la constante de velocidad de un radical para la adición de su propio monómero a otro, medidos en copolimerizaciones de microemulsión de estireno y metacrilato de metilo se desvían significativamente y son mayores a los medidos en las polimerizaciones en masa. *Chantal Larpent et al.*, [27] Describen un procedimiento general de síntesis en dos etapas, para la funcionalización de nanopartículas de estireno. La primera etapa consta de una polimerización en microemulsión mediante co-monómeros como vinylbenzylchloride (VBC), N-acryloyloxysuccinimide (CNS), ácido metacrílico (MA) y vinilpiridina (VP), estabilizados por una mezcla de surfactante no iónico (NPn) con uno aniónico (SDS). La segunda etapa consta de reacciones de superficie con los grupos activos en la superficie de las nanopartículas. El estudio demostró que la microemulsión inicial es el factor que limita la copolimerización y que el nivel de funcionalidad en la superficie, está directamente relacionado con la posición del iniciador y que por lo tanto depende de la elección apropiada del mismo.

Por otra parte se ha examinado el efecto que tiene solubilidad relativa de los monómeros y la variación de la relación molar, en la cinética de reacción, para la copolimerización en microemulsión de estireno y acrilonitrilo (SAN) con cetyltrimethylammonium (CTAB) y n-butanol como surfactante y cosurfactante, respectivamente [28]. Otro estudio, también utiliza una mezcla de tensoactivos aniónicos y no iónicos (SDS/Brij-35), en la copolimerización de acetato de vinilo y acrilato de butilo. El estudio concluye que la estabilidad de las partículas se ve afectada por la cantidad y tipo de tensoactivos y el pH del medio de

dispersión y que el tamaño de partícula del polímero incrementa con la concentración de monómero [21].

Estos estudios no han sido enfocados en evaluar las propiedades absorbentes del polímero si no en valorar la eficacia del método de microemulsión.

El objetivo de la presente investigación es estudiar cómo las condiciones de síntesis de un oilgel mediante el método de microemulsión aceite en agua (O/W), afectan las propiedades finales de los materiales poliméricos obtenidos, tales como absorción, tamaño de partícula, distribución de tamaño, comportamiento de descomposición, morfología y temperatura de transición vítrea. Para esto, se plantea un diseño factorial de experimentos  $3^3$ , en el cual los factores a estudiar son el tipo y concentración de emulsificante así como también la relación entre la fase dispersa y continua, manteniendo constante la temperatura, tiempo de síntesis y los porcentajes máxicos de los monómeros e iniciador.

Las microemulsiones planteadas en el presente trabajo, constan de una fase dispersa oleosa y una fase continua acuosa. La fase dispersa se compone de poliglicerol éster sintetizado preliminarmente mediante reacciones de eterificación y esterificación, aceite de palma, y estireno como segmentos suaves y rígidos adicionados a la red respectivamente. Los monómeros anteriormente mencionados forman reticulaciones debido a la adición de divinilbenceno como agente entrecruzante. El peróxido de benzoilo es empleado como iniciador de la polimerización. Los porcentajes de la fase dispersa se basan en un estudio anterior realizado por el Grupo de Investigación de Polímeros UIS [29] y la fase continua que está compuesta por agua. Para estabilizar las microemulsiones se utilizan emulsificantes como Dodecilsulfato de sodio (SDS) y mezclas de Tween 80 y Span 80 en proporciones 7:3 y 3:2 en peso, seleccionados por su alto valor HLB de 18, 11.8 y 10.7, respectivamente.

# 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 1.1 REACTIVOS Y MATERIALES

Para la primera etapa experimental del presente trabajo, utilizó glicerol al 85% v/v (Merck), ácido sulfúrico al 95% de pureza (Merck) como catalizador y ácido oleico comercial (Laboratorios León). Para la segunda etapa se usó aceite de palma comercial, peróxido de benzoilo al 75% de pureza (Merck) como iniciador, divinilbenceno y estirero (Merck) y emulsificantes tales como Polioxietileno sorbitan monooleato -Tween 80-, Sorbitan monooleato -Span 80- y dodecilsulfato de sodio – SDS- al 94%. (Sigma-Aldrich).

La composición del aceite de palma y ácido oleico utilizados se presenta en la tabla 1.

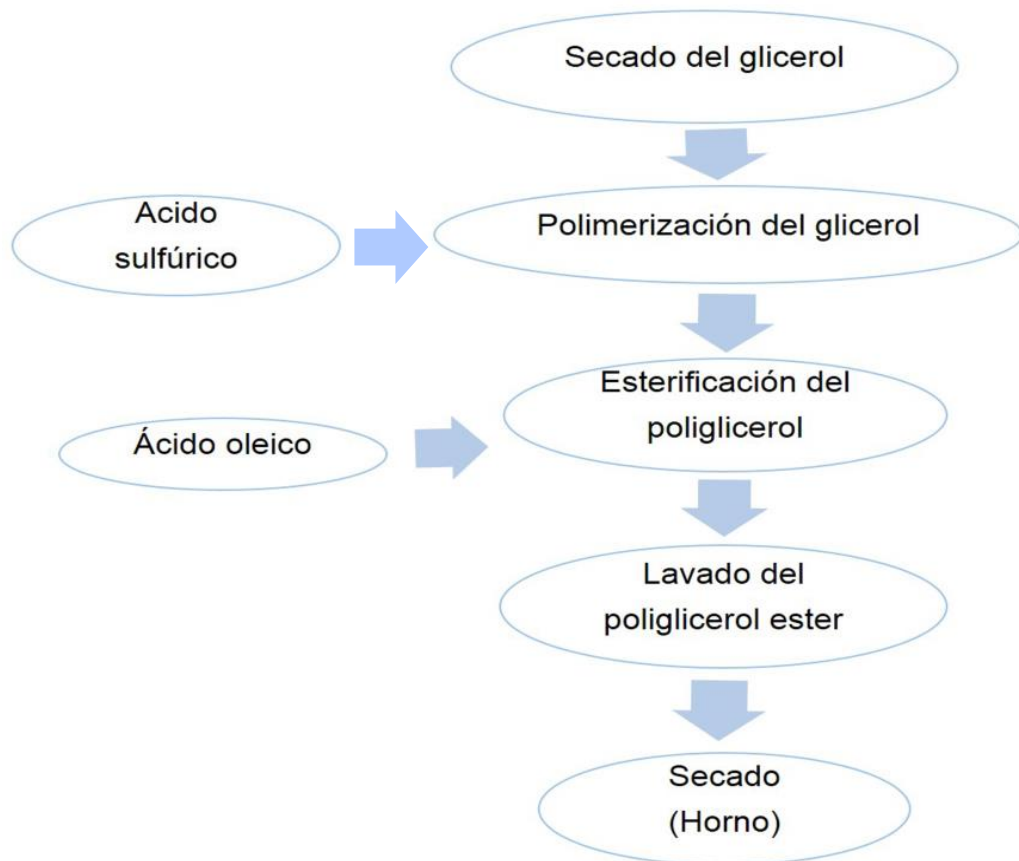
**Tabla 1.** Composiciones de Aceite de palma y Ácido oleico

Las caracterización fue realizada usando un sistema de cromatografía de gas (Agilent Technologies 6890 series), acoplado a un detector FID, usando una columna Agilent DB23 y SUPELCO 38 FAMES como estándares

ACIDO GRASO	ACEITE DE PALMA PORCENTAJE %	ACIDO OLEICO PORCENTAJE %
Palmitico (C16:0)	9.7037	9.0828
Estearico (C18:0)	3.8958	8.1245
Oleico (C18:1n9c)	27.9593	32.1425
Linoleico (C18:2n6c)	40.7422	36.3093
Linolenico (C18:3n3)	2.4006	3.5647
Eicosanoico (C20:1)	0.5608	4.0572
Otros	14.7376	6.719

## 1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

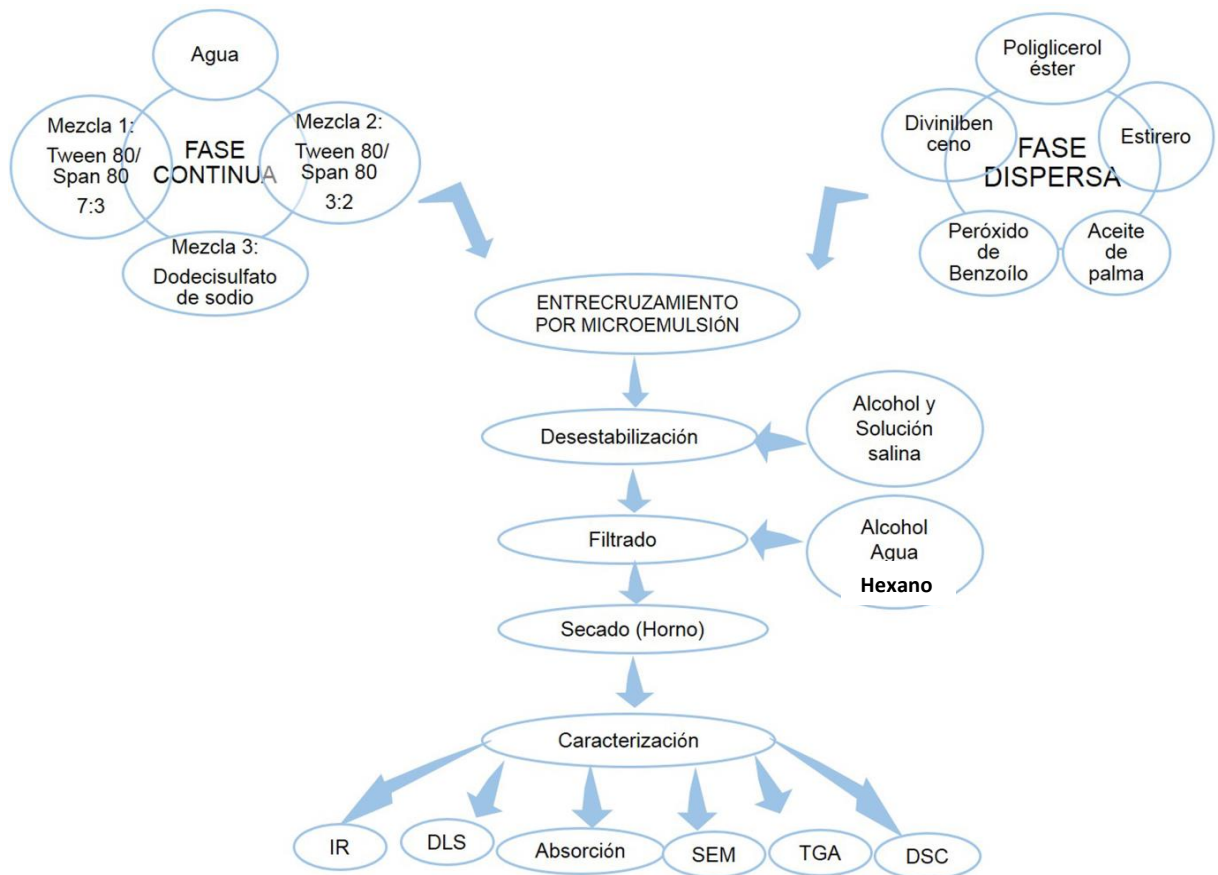
### Primera etapa:



**Figura 4.** Secuencia del trabajo realizado para la polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol

Fuente: Autores

## Segunda fase:



**Figura 5.** Proceso realizado para el entrecruzamiento por el método de microemulsión

Fuente. Autores

## **1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **1.3.1 Polimerización de glicerol y esterificación del poliglicerol**

El montaje que se utiliza para la obtención de poliglicerol éster, consta de un reactor de 50 ml el cual tiene tres bocas: entrada de nitrógeno, control de temperatura e ingreso de reactivos. También presenta una salida lateral que conecta a un condensador y este a su vez a una bomba de vacío, con el fin de eliminar los subproductos y así favorecer la formación de productos. El reactor se ubica sobre un baño termostataado. (Anexo A).

Se llevan a cabo las reacciones de polimerización del glicerol seco (anexo B) y esterificación del poliglicerol, usando ácido sulfúrico como catalizador para ambas, en las condiciones determinadas según la revisión bibliográfica [8].

**Tabla 2.** Condiciones de síntesis para la polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol.

CONDICIÓN	VALOR
Temperatura (°C)	160
Presión de Vacío (in Hg)	22
Glicerol (mL)	10
Catalizador (%p/p)	4.8%
ácido oleico (mL)	11.9 *
Tiempo de polimerización (min)	12
Tiempo de esterificación (min)	36

\*Anexo C

El protocolo y montaje se explican paso a paso en el anexo A

### 1.3.2 Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)

Es la concentración mínima de emulsificante a la cual comienzan a formarse pequeñas moléculas llamadas micelas y es único para cada surfactante. Para conocer el valor CMC de la mezcla 7:3 y 3:2 en peso de tween 80 y span 80 se prepararon diferentes soluciones acuosas desde una concentración de 0,001 g/l hasta 5 g/l. Se midió la tensión superficial 3 veces por muestra con ayuda de un *tensiómetro Fisher*. Se graficó la tensión superficial en función de la concentración de emulsificante y se tomó como valor CMC el punto donde se estabiliza (anexo D). El valor CMC del dodecilsulfato de sodio se encontró en la literatura [30].

### 1.3.3 Lavado y secado del poliglicerol éster

Se realiza un lavado con agua desionizada con el fin de eliminar el ácido sulfúrico (catalizador) y partes que no reaccionaron. El proceso dura 48 horas y cada 24 horas se debe cambiar el agua, una vez cumplido el lavado, se lleva la muestra al horno durante 24 horas a una temperatura de 80°C.

### 1.3.4 Entrecruzamiento por microemulsión

La síntesis del oilgel, se lleva a cabo mediante una copolimerización del poliglicerol éster con diferentes monómeros, por medio de la técnica de microemulsión aceite en agua (O/W) estabilizada con emulsificantes tales como dodecilsulfato de sodio, tween 80 y span 80 e iniciada con peróxido de benzoílo el cual es soluble en la fase oleosa. El protocolo y esquema del entrecruzamiento se presenta en el anexo E y la técnica para recuperar el polímero obtenido en el anexo F. Las concentraciones de los monómeros, las mezclas de emulsificante, las relaciones de la fase continua y dispersa y las demás condiciones de reacción se eligen por parámetros típicos para microemulsiones O/W, según revisión bibliográfica [29, 31, 32].

**Tabla 3.** Condiciones de reacción para el entrecruzamiento por microemulsión.

CONDICIÓN	VALOR
Relación fase oleosa/ fase acuosa (O/W)	Variable
Tipo de emulsificante	Variable
Concentración emulsificante (g/L)	Variable
Tiempo de síntesis (h)	4
Temperatura (°C)	80
Iniciador (Peróxido de Benzoílo)	1% en peso de la fase dispersa.
Poliglicerol Ester PGE (%p/p)	75%
Divinilbenceno DVB (%p/p)	10%
Estireno (%p/p)	10%
Aceite de palma (%p/p)	5%

Se propone establecer un diseño de experimentos en donde se quiere observar la influencia de la relación entre la fase oleosa y la fase acuosa, el tipo y la concentración de emulsificante, en la síntesis del oilgel a escala nanométrica, teniendo como variable de respuesta el tamaño de partícula promedio medido por dispersión de luz dinámica (DLS). De acuerdo a las pruebas preliminares (anexo G) se concluye que la concentración o cantidad de emulsificante depende de la concentración micelar crítica (CMC) y se evalúa en un rango en el cual las microemulsiones son estables y permiten la recuperación del polímero.

**Tabla 4.** Niveles y variables del diseño factorial de experimentos

FACTORES	NIVEL BAJO	NIVEL MEDIO	NIVEL ALTO
TIPO DE EMULSIFICANTE	Dodecilsulfato de sodio (SDS)	Tween80/ span 80 7:3	Tween80/ span 80 3:2
CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE	40*CMC	50*CMC	60*CMC
RELACIÓN O/W (% W/W)	5/95	10/90	20/80

Es un diseño factorial  $3^3$ , en donde se realizan las diferentes combinaciones de los factores, dando como resultado 27 pruebas con el fin de estudiar cómo se ve afectada la variable de respuesta. Todas las pruebas se realizan por duplicado.

## 1.4 CARACTERIZACIÓN DEL OILGEL OBTENIDO

### 1.4.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)

El material recuperado se analiza en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR Tensor - Bruker con el fin de estudiar si están presentes en el polímero los grupos funcionales correspondientes a las reacciones de polimerización y entrecruzamiento para la obtención del oilgel.

### 1.4.2 Dispersión de luz dinámica (DLS)

Este método es utilizado con el fin de medir el tamaño de las nanopartículas de polímero, se mide por medio de dispersión de luz Dinámica en el DLS Malvern Zetasizer ZS90; a 25°C con un ángulo de dispersión constante de 90 °. Las microemulsiones obtenidas se diluyeron 100 veces con el fin de eliminar las interacciones entre las partículas de polímero, se dispusieron en cubetas plásticas se realizó la medición a las dos réplicas de cada tratamiento del diseño de experimentos. El valor final se registró como diámetro de partícula promedio ( $\bar{D}_p$ ) con desviación estándar.

### **1.4.3 Pruebas de absorción**

Esta técnica pone a prueba directamente la capacidad de hinchamiento y funcionalidad del oilgel sintetizado. Se miden las propiedades de absorción de las muestras que se lograron recuperar en Tolueno, un hidrocarburo aromático volátil y apolar. El protocolo de las pruebas de absorción se registra en el anexo H.

### **1.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Se utiliza para determinar las propiedades térmicas de las partículas nanométricas, realizando un seguimiento de la pérdida de peso en función de la temperatura. Se llevó a cabo en un equipo TGA Discovery, TA Instruments, Inc., en un rango de temperaturas de 25 a 600 °C a una velocidad constante de 5°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno (50 ml / min) con el fin de evitar la degradación termo oxidativa.

### **1.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Por medio de esta técnica se puede determinar las transiciones vítreas del material (T<sub>g</sub>) propias de las estructuras poliméricas. La muestra se pasa por un equipo DSC Discovery, TA Instruments, Inc. La temperatura se programa en un método de calentamiento desde 25°C a 80°C, a continuación se realiza un enfriamiento desde 80°C a -90°C y finalmente un calentamiento de -90°C hasta 400°C, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

### **1.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

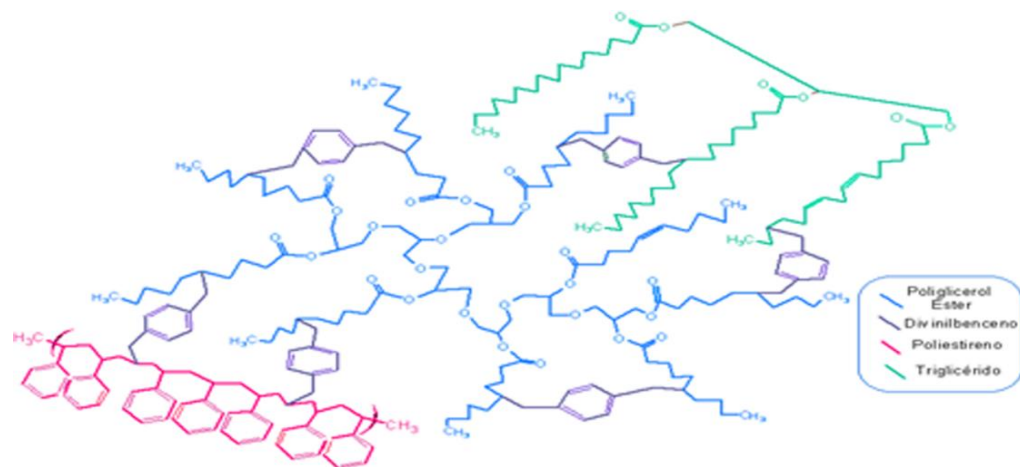
La microscopia electrónica de barrido se realizó en un equipo Quanta FEG 650, permite mediante la creación de un campo magnético enfocar rayos catódicos (electrones) y así obtener una imagen de la muestra, para el reconocimiento de la superficie de estructura del polímero, además de la morfología de los polímeros sintetizados.

## 2. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

### 2.1 REACCIONES DE ENTRECruzAMIENTO

Las reacciones de entrecruzamiento se llevaron a cabo por copolimerización en microemulsión entre diferentes monómeros como aceite de palma, poliglicerol éster (PGE), estireno y divinilbenceno. Dichas reacciones pueden ocurrir al azar es decir, que no presentan un orden determinado en la unión de sus cadenas. El divinilbenceno actúa como agente entrecruzante, que gracias a las dos insaturaciones que posee su estructura química tiene la capacidad de unir cadenas carbonadas presentes en el sistema por medio de la inestabilidad de los dobles enlaces procedentes ya sea del estireno, aceite de palma o PGE.

La reacción en cadena comienza con la ayuda del peróxido de benzoilo (iniciador), el cual puede iniciar la polimerización del estireno y generar radicales libres ayudando al DVB a atacar tanto las insaturaciones del poliglicerol éster, como las del aceite vegetal y unirlas a las cadenas crecientes de poliestireno, aumentando así los volúmenes libres en donde se pueden albergar sustancias. En la figura 6 se muestra una posible representación de la red polimérica final correspondiente al oilgel sintetizado.

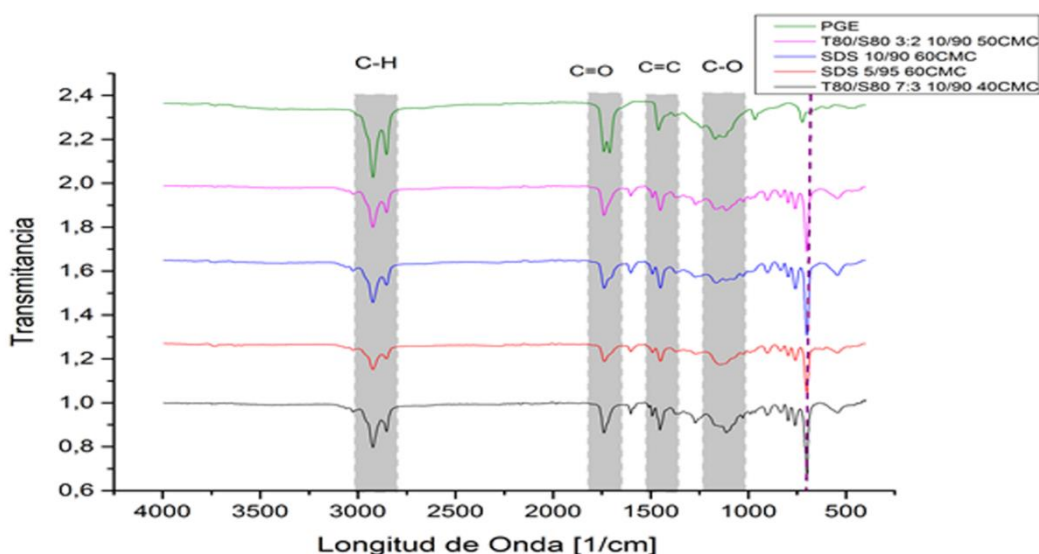


**Figura 6.** Representación de la estructura química del oilgel final.

Fuente. Autores

## 2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se realizó la caracterización de las muestras de polímero obtenido, con el fin de observar su estructura química y definir si las reacciones esperadas ocurrieron. En la figura 7 se muestran los siguientes experimentos: Tween 80/ Span 80 3:2 10/90 50CMC, SDS 10/90 60CMC, SDS 5/95 60CMC, Tween 80/Span 80 7:3 10/90 40CMC y se comparan con el espectro del poliglicerol éster (PGE) el cual es el compuesto base del oilgel.



**Figura 7.** Espectros FTIR

Todos los espectros presentan señales similares en las bandas  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  que representan los grupos C-H alcanos propios de las cadenas carbonadas como lo son aceite de palma y poliglicerol éster. También se registran picos en  $1732\text{ cm}^{-1}$  que refleja la presencia de esteres (C=O) debido a la reacción que se da entre los grupos carboxilo del ácido oleico y los grupos hidroxilo del poliglicerol para la formación del poliglicerol éster. En la banda  $1100\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las transmitancias propias de los grupos éteres (C-O) aportados por las cadenas de poliglicerol, y  $1450\text{ cm}^{-1}$  representa el grupo C=C posiblemente de cadenas carbonadas de PGE o aceite de palma que no lograron reticularse satisfactoriamente en el oilgel.

El pico  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los anillos aromáticos, que se intensifican para los espectros de oilgeles debido a la presencia de poliestireno y divinilbenceno.

### 2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se realizó la medición de tamaño de partícula de las 27 muestras por duplicado del diseño de experimentos por dispersión de luz dinámica. En

la figura 8, 9 y 10 se muestran las distribuciones de tamaño para los diferentes emulsificantes cuando la concentración es 60 veces la concentración micelar crítica (CMC) en término del número de partículas presentes. Los tamaños para los demás experimentos se encuentran en el anexo I.

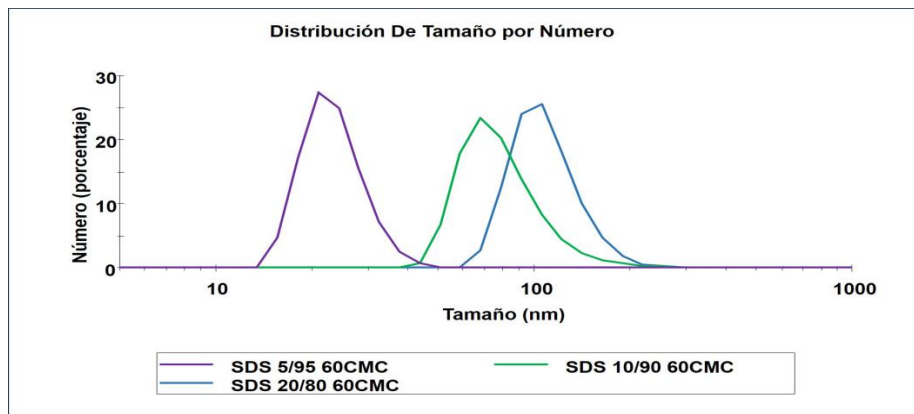


Figura 8. Distribuciones de tamaño para el emulsificante SDS

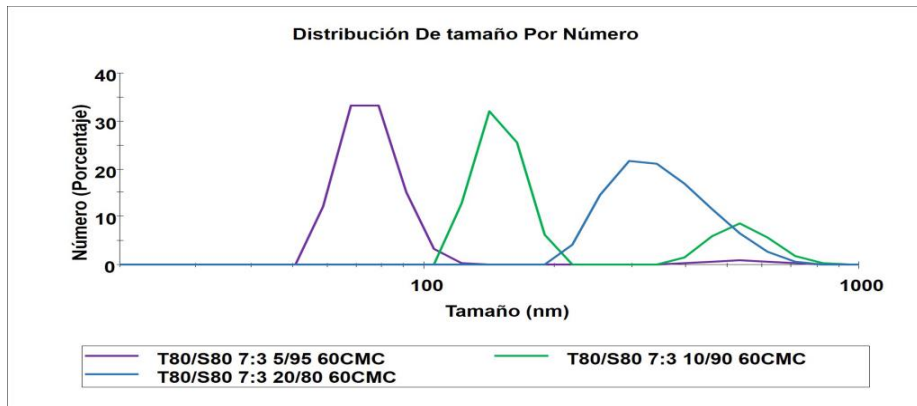
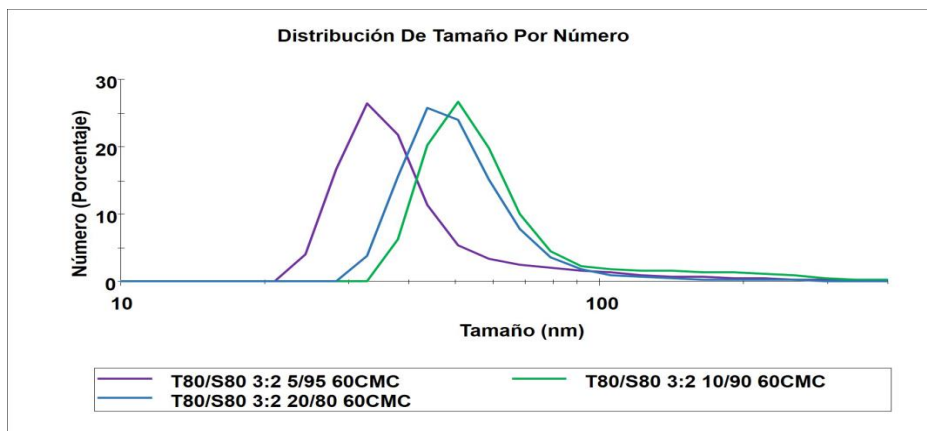


Figura 9. Distribuciones de tamaño para el emulsificante T80/S80 7:3



**Figura 10.** Distribuciones de tamaño para el emulsificante T80/S80 3:2

Se puede observar según las gráficas anteriores que existen distribuciones de tamaño relativamente estrechas y definidas, de lo cual se infiere que las microemulsiones presentaron una estructura homogénea en sus sitios de polimerización. Adicionalmente las curvas de distribución correspondientes al emulsificante SDS se ubican más hacia la parte izquierda de la gráfica, lo que indica la presencia de partículas con menor tamaño, todo lo contrario ocurre con las muestras de emulsificante tween80/Span80 7:3. Las muestras correspondientes a tween80/Span80 3:2 presentan distribuciones de tamaño intermedias. Por otra parte existe un aumento proporcional entre la distribución de tamaño y la relación O/W, es decir que, a mayor relación entre las fases se obtienen tamaños superiores, debido a que la cantidad de emulsificante no es suficiente para estabilizar alta cantidad de monómero, sin embargo, no se presenta una diferencia significativa en relaciones 10/90 y 20/80 para las mezclas tween80/Span80 3:2.

Los resultados del tamaño promedio obtenidos por dispersión de luz dinámica (DLS) se estudian mediante un análisis estadístico ANOVA realizado por el software Design Expert 9.0, que permite determinar los efectos más significativos.

**Tabla 5.** Resultados del análisis ANOVA

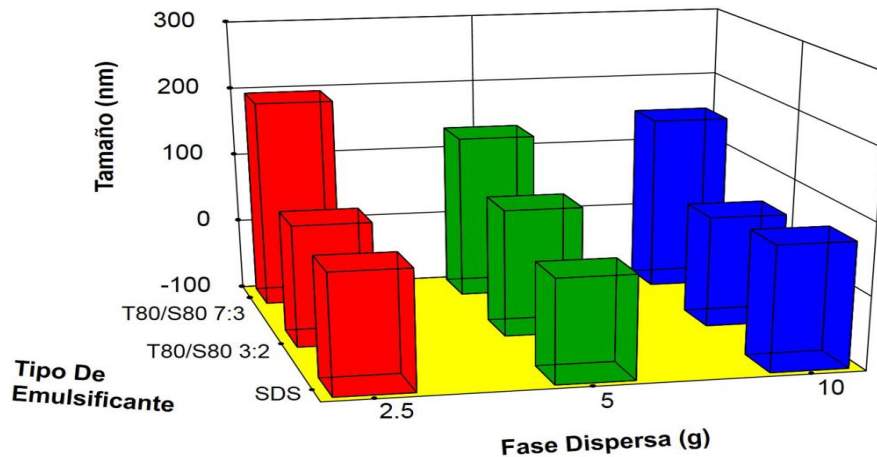
FACTORES	VALOR P
Tipo de emulsificante (A)	< 0.0001*
ABC	0.0129*

Valores de P menores a 0.05 son significativos.

Donde se observa el efecto de la variable e interacción más significativa. A es el tipo de emulsificante, B es la relación O/W y C es la concentración de emulsificante.

El análisis estadístico muestra que el factor determinante en el tamaño de partícula es el tipo de emulsificante, seguido por la interacción entre las diferentes variables del diseño de experimentos (Tipo de emulsificante, relación O/W, concentración de emulsificante). Las demás combinaciones no presentan significancia.

El tamaño de partícula promedio, debido a la interacción entre el tipo de emulsificante y la cantidad de fase dispersa (O/W), tomando un promedio para la cantidad de emulsificante, se presenta en la figura 11 de forma generalizada. Se puede observar que para el emulsificante SDS se obtienen tamaños de partícula menores, posiblemente porque su alta tendencia hidrofílica le permite dispersarse mejor en la fase acuosa, formando un mayor número de micelas. La mezcla de emulsificantes Tween 80/ Span 80 3:2 permite obtener menores tamaños de partícula en comparación con las de Tween 80/ Span 80 7:3. Para explicar este comportamiento se hace necesario estudiar la naturaleza de cada emulsificante y su aporte a la estabilidad de la microemulsión. El surfactante Tween 80 común para microemulsiones O/W, presenta una tendencia hidrofílica que le confiere buena distribución de micelas en la fase acuosa, mientras que el Span 80 es atractivo para microemulsiones W/O por su tendencia hidrofóbica. Un aumento en la concentración del Span 80 garantiza mejor solubilidad del monómero, una disminución en el tamaño de la micela para lograr aumentar los sitios posibles de reacción y un aumento de la viscosidad. [33]. Por consiguiente se obtiene un menor tamaño de partícula del polímero final al aumentar la concentración Span en la mezcla de surfactantes (Tween 80/ Span 80 3:2).



**Figura 11.** Efecto de la interacción de variables de diseño en el tamaño de la partícula promedio

Las cantidades de fase dispersa 2.5, 5 y 10 corresponden a las relaciones entre la fase oleosa y la fase continua 5/95, 10/90 y 20/80, respectivamente.

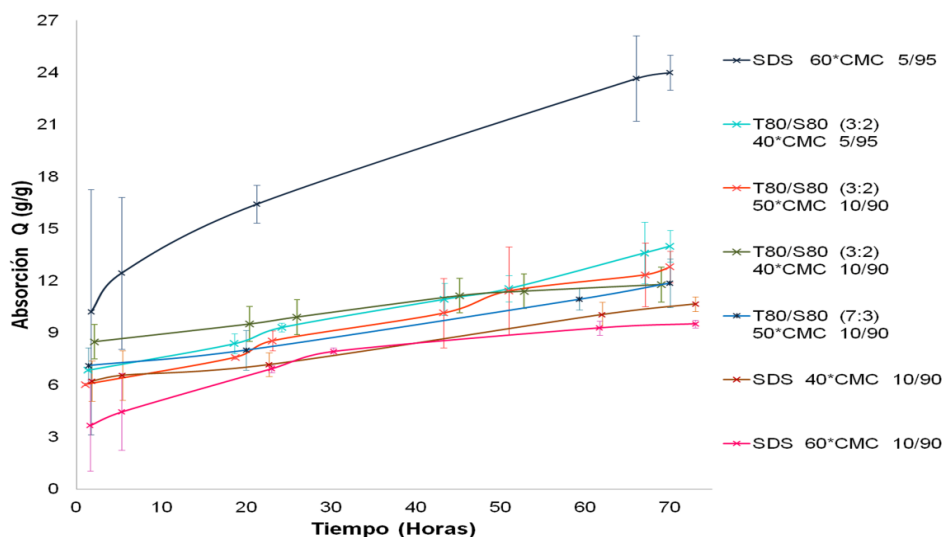
## 2.4 PRUEBAS DE ABSORCIÓN

### 2.4.1 Absorción en tolueno

De las 27 pruebas del diseño de experimentos se lograron recuperar 19 muestras de polímero final, mediante un proceso de desestabilización, filtrado y secado. Un análisis sobre la estabilidad de las microemulsiones y la facilidad para recuperar el polímero se encuentra en el anexo J. El polímero obtenido es un polvo con las características mencionadas en el anexo K. Posteriormente se someten a un proceso de absorción por inmersión en tolueno según el protocolo descrito en el anexo H.

Los oilgeles en general presentaron datos de absorción satisfactorios para la absorción de solventes no polares como tolueno (anexo H). La figura 12 presenta el comportamiento de los oilgeles sintetizados que presentaron mayor absorción de tolueno hasta un tiempo donde el peso absorbido no cambia significativamente. Es de resaltar que el experimento SDS 5/95 60\*CMC, presentó una absorción de hasta 25 veces su propio peso en 70 horas, posiblemente porque la combinación de el

nivel más bajo en la relación O/W (5/95) y el nivel más alto en la concentración de emulsificante ( $60 \times \text{CMC}$ ), proporciona la mayor formación de micelas, lo cual garantiza una mejor distribución del monómero en la fase acuosa, así como la síntesis de un polímero con mayor área superficial y un menor tamaño promedio, para el experimento fue aproximadamente de 30,44 nm. (anexo I). Adicionalmente se puede observar que cinco de los siete experimentos de mayor absorción, sintetizados a partir de los diferentes tipos de surfactantes, coinciden con una relación O/W 10/90, sin embargo solo tres de estos presentan tamaños menores a 100 nm. Estos corresponden a las pruebas T80/S80 3:2 10/90  $50 \times \text{CMC}$ , SDS 10/90  $40 \times \text{CMC}$  y SDS 10/90  $60 \times \text{CMC}$ , con tamaños de 78,82 nm, 79,67 nm y 39,88 nm respectivamente. Por tal razón se puede inferir que los emulsificantes tween 80 y span 80 en relación 3:2 y SDS, son apropiados para sintetizar un oilgel nanométrico con buenas propiedades absorbentes, cuando la relación entre las fases es equivalente a 10/90.



**Figura 12.** Comportamiento de las pruebas que presentaron mayor absorción de tolueno.

#### 2.4.2 Absorción en solución de crudo-tolueno 10% p/p

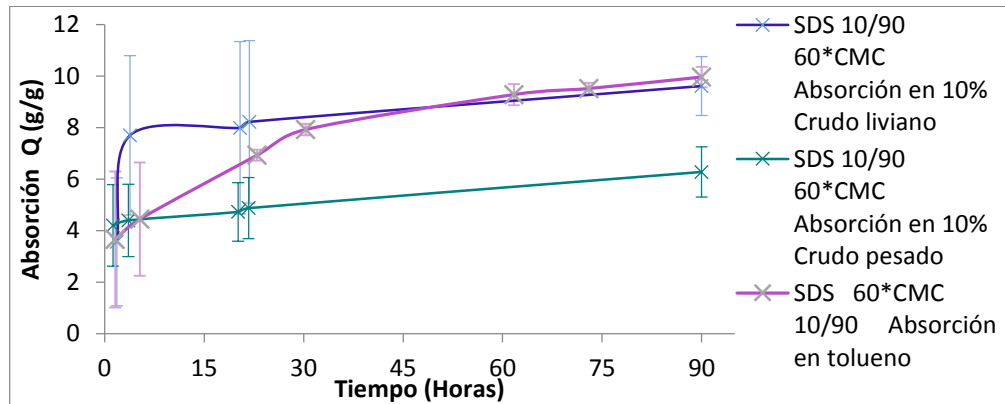
Una de las desventajas del método de microemulsión es la obtención de bajas concentraciones de polímero, empleando altas cantidades de surfactante.

Por lo anterior, la utilización de estos polímeros sintetizados con altas cantidades de emulsificantes en aplicaciones industriales como por ejemplo la recuperación terciaria de petróleo, sería inviable [34]. El experimento SDS 5/95 60\*CMC, el cual presenta el mejor comportamiento de absorción de tolueno, a su vez, emplea para su síntesis gran cantidad de SDS; por tanto, se hace necesario elegir un experimento que permita utilizar mayor cantidad de monómero y que no presente cambios significativos en el tamaño de partícula. Una alternativa es la muestra SDS 10/90 60\*CMC, que presentó un tamaño de partícula promedio de 39,88 nm y una absorción en tolueno de aproximadamente 10 veces su peso en 90 horas.

Se evalúa la efectividad de la prueba seleccionada en la absorción de soluciones de crudo pesado y liviano en tolueno al 10%, durante 90 horas. Las condiciones se eligen según análisis hechos para oilgeles sintetizados por polimerización en masa [35]. La figura 13 presenta el comportamiento de absorción de la muestra, por inmersión del oilgel en tolueno y soluciones de crudo liviano y pesado.

Se puede observar que la capacidad de absorción promedio de la muestra en crudo liviano, no presentó un cambio significativo con respecto a la de tolueno a las 90 horas, ya que pasó de absorber 9,8 veces su peso a 9,6 veces su propio peso. Sin embargo, se hace notable la diferencia con la absorción promedio en crudo pesado que fue de 6,3 veces. Esto puede deberse a una menor difusión en las cadenas del oilgel, ya que el crudo pesado (API = 5.8) contiene moléculas más grandes, es más viscoso y más denso que el crudo liviano (API > 21).

Es posible evaluar la efectividad del oilgel sintetizado por el método de microemulsión comparado con el sintetizado por polimerización en masa por el Grupo de Investigación en Polímeros UIS [7]. Este último reporta datos de absorción de 2,2 veces y 1,6 veces en soluciones crudo liviano y pesado, respectivamente, mientras que la absorción del oilgel por microemulsión fue de 9,6 y 6,3 veces. Estos resultados confirmarían que el método de microemulsión utilizado para la síntesis del oil gel, mejora las propiedades absorbentes debido al aumento del área superficial.



**Figura 13.** Comportamiento del experimento SDS 10/90 60\*CMC en la absorción de tolueno y soluciones de crudo pesado y liviano en tolueno al 10%.

## 2.5 PROPIEDADES TÉRMICAS

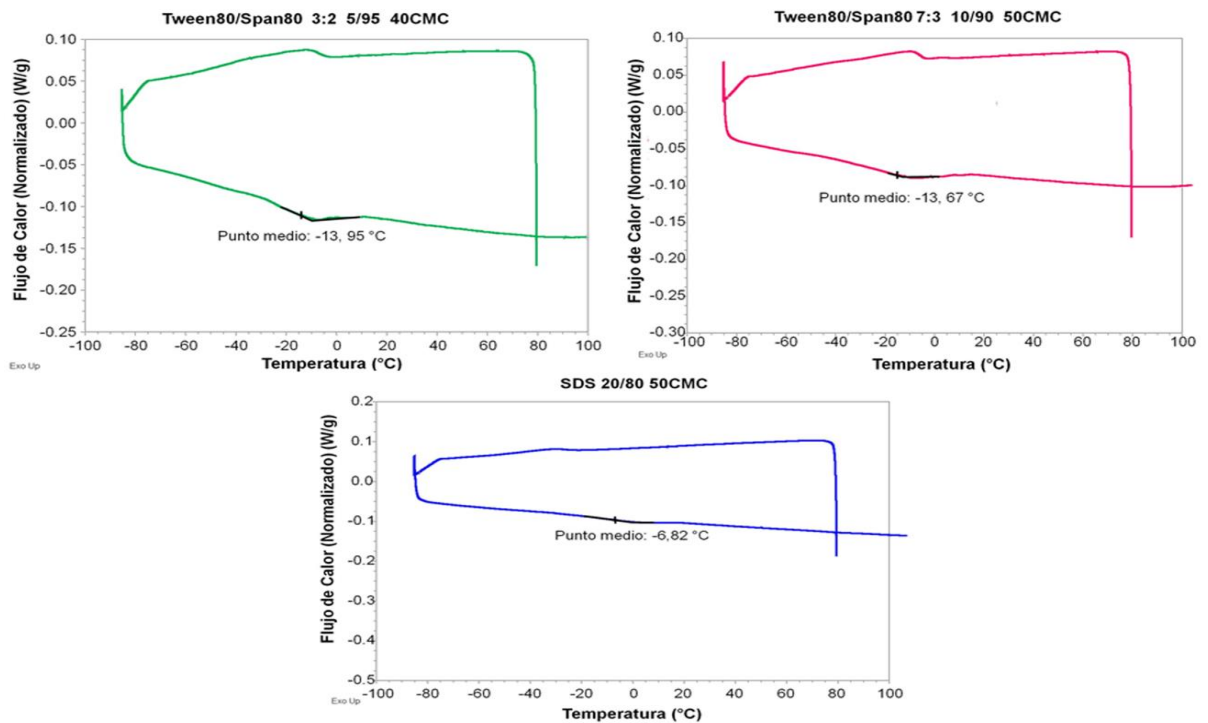
### 2.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se seleccionaron pruebas para los diferentes tipos de emulsificantes, donde se identifican las pérdidas de peso y calcinación completa de las muestras en función de la temperatura, como se presenta en los termogramas analizados en el anexo L.

### 2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las muestras analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son las correspondientes a los oilgeles Tween80/Span80 3:2 5/95 40CMC, Tween80/Span80 7:3 10/90 50CMC y SDS 20/80 50CMC. Las muestras tienen en común una única transición vítrea en un rango de temperaturas entre  $-14^{\circ}\text{C}$  y  $-6^{\circ}\text{C}$ . Estos materiales sintetizados por microemulsión difieren de los materiales sintetizados en masa, los cuales presentan más de una transición vítrea [7]. Probablemente, el método de polimerización por microemulsión proporciona microreactores que mejora la miscibilidad de los monómeros empleados, reflejándose en una única transición vítrea de los materiales estudiados. Las temperaturas de transición vítreas observadas en la gráfica 14 se encuentran por debajo de  $0^{\circ}\text{C}$ , lo

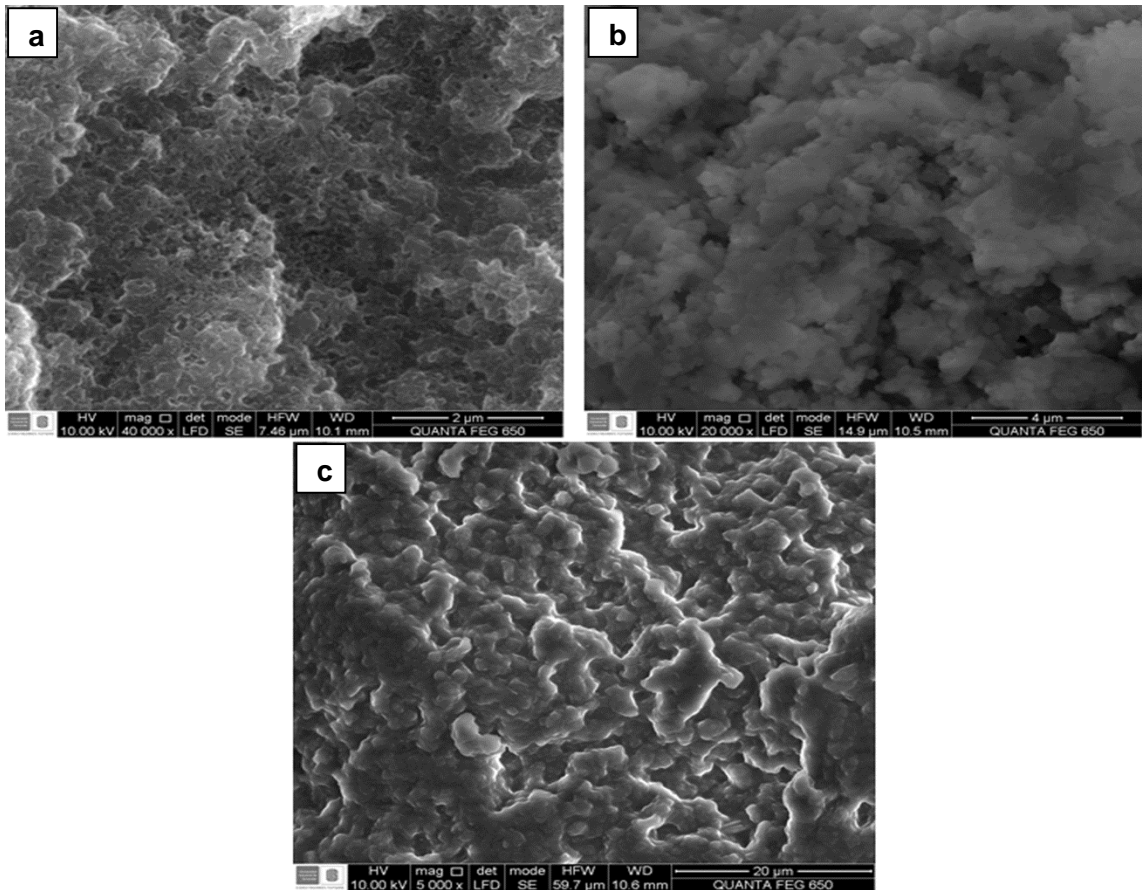
cual quiere decir que a temperatura ambiente (por encima de la temperatura vítrea) las moléculas de los oilgeles presentan una característica elástica, que facilita la absorción de los solventes no polares en sus espacios intersticiales. Se puede observar que el tipo de emulsificante influye en las propiedades térmicas del oilgel, ya que la muestra que contienen SDS presenta mayor temperatura de transición con respecto a la registrada para las mezclas de Tween 80 y Span 80, posiblemente porque proporciona un medio más eficiente para llevar a cabo un mayor porcentaje de entrecruzamiento, de esta manera obtener un polímero más rígido.



**Figura 14.** Termogramas obtenidos por DSC para analizar temperaturas de transición vítrea.

## 2.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías de la figura 16 muestran la morfología correspondiente a los oilgeles T80/S80 3:2 10/90 50CMC, SDS 10/90 60CMC y SDS 5/95 60CMC respectivamente. Se observa que la morfología de su superficie es irregular con una textura rugosa, porosa y es diferente según las condiciones de la microemulsión planteada.



**Figura 15.** Micrografías obtenidas por SEM

Las micrografías corresponden a los experimentos: **a.** T80/S80 3:2 10/90 50CMC, **b.** SDS 10/90 60CMC y **c.** SDS 5/95 60CMC.

### 3. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó un nuevo material polimérico, nanométrico e hidrofóbico, con capacidades absorbentes de sustancias no polares (Oilgel) por medio de reacciones de entrecruzamiento entre monómeros tales como poliglicerol éster, estireno y aceite de palma por el método de microemulsión aceite en agua. Su estructura química fue confirmada por espectroscopia infrarroja (IR), sus propiedades térmicas se estudiaron por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además, se logró detallar la morfología del oilgel por microscopia electrónica de barrido (SEM), así como también se analizó el tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica (DLS).

Igualmente se determinó la dependencia del tamaño de partícula con respecto al tipo de emulsificante utilizado y con la interacción entre los tres factores estudiados en el diseño de experimentos; dichas variaciones afectan de forma positiva la capacidad de absorción que se encuentran estrechamente relacionada con un aumento en el área superficial.

#### 4. RECOMENDACIONES

- Estudiar diferentes métodos de desestabilización y recuperación del polímero, como ultracentrifugación, cambios de pH, cambios en el solvente, entre otros en especial aquellos que requieran bajo consumo de energía y menor contaminación del producto.
- Realizar un estudio del efecto del tiempo de adición de los monómeros y la velocidad de agitación, sobre el tamaño de partícula del polímero final.
- Analizar la cinética de copolimerización por microemulsión para monómeros hidrofóbicos, con el fin de predecir propiedades como la velocidad de reacción, el tamaño de partícula, el peso molecular y la conversión, teniendo en cuenta fenómenos como el de nucleación micelar.
- Sintetizar materiales con modificaciones químicas, mediante reacciones de superficie en las nanopartículas obtenidas por microemulsión, para obtener polímeros más funcionalizados.
- Estudiar por el método de microemulsión, la síntesis de estructuras de red de PGE con injertos de poliestireno (poli-HIPE), sistema de emulsión de alta fase interna (HIPE), en la que la fase continua es hidrofóbica compuesta de poliestireno y un agente reticulante y la fase dispersa es acuosa compuesta de poliglicerol éster. A fin de analizar la polimerización simultánea en ambas fases, para obtener materiales altamente porosos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Li, Y., et al., *Synthesis, characterization and properties of biocompatible poly(glycerol sebacate) pre-polymer and gel*. Polymer International, 2013. **62**(4): p. 534-547.
2. Piszczyk, Ł., et al., *Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol*. European Polymer Journal, 2014. **57**: p. 143-150.
3. Ayoub, M. and A.Z. Abdullah, *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2671-2686.
4. Salehpour, S., C.J. Zuliani, and M.A. Dubé, *Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2012. **114**(1): p. 92-99.
5. Bo Wu, M.Z. and D. Lu, *Studies on Swelling Behaviour, Compressive Properties, and Network Parameters of EPDM/4-tert-Butylstyrene Oil Gels*. Iranian polymer journal, 2006. **15**(12): p. 989-995.
6. Wu, D., et al., *Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup*. Mar Pollut Bull, 2014. **84**(1-2): p. 263-7.
7. TORRES, C.M. and S.L. SILVA, *Sintesis y caracterizacion de un oilgel a partir de poliglicerol*, in *Ingenierias Fisico-Quimicas*. 2014, Universidad Industrial de Santander. p. 58.
8. Salehpour, S. and M.A. Dubé, *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. **212**(12): p. 1284-1293.
9. R. Asadpour, N.B.S., Z. Z. Tuan, H. Jusoh, A. Riahi, O. K. Uka, *Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review*. Caspian Journal of Applied Sciences Research, 2013. **2**(2): p. 46-58.
10. Daniela Peronia, D.V., Francisco Vilaplanaa, Peter Schoenmakersa, and H.-G.J. Sjaak de Koningb, *Hydrophobic polymer monoliths as novel phase separators: Application in continuous liquid-liquid extraction systems*. analytica chimica acta, 2012. **720**: p. 63-70.
11. Junjie Ou, L.H., Ligang Hu, Xin Li, Hanfa Zou, *Determination of phenolic compounds in river water withon-line coupling bisphenol A imprinted monolithic precolumn with high performance liquid chromatography*. Talanta, 2006. **69**: p. 1001-1006.
12. Deng, S., *Sorbent Technology*, in *Encyclopedia of Chemical Processing*. 2006.
13. Kumares S. Soppimath , T.M.A., Anandrao R. Kulkarni, Walter E. Rudzinski, *Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices*. Controlled Release, 2001. **70**: p. 1-20.

14. V. Chhabra, M.L.F., P. K. Kang and D.O.S. S. E. Truesdail, *Microemulsions as an emerging technology*. Tenside, surfactants, detergents, 1997. **34**.
15. Lissant, K.J., *Emulsions and emulsion technology in Surfactant science series*, C.P.E. III, Editor. 1974. p. 1-7.
16. Yong, C.P. and L.M. Gan, *Microemulsion Polymerizations and Reactions*. Adv. Polym. Sci., 2005. **175**: p. 257-298.
17. MENDIZÁBAL, E., *nanomateriales poliméricos preparados mediante polimerización en microemulsion*, in *Ingeniería Química*. 2008.
18. Malik, M.A., M.Y. Wani, and M.A. Hashim, *Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials*. Arabian Journal of Chemistry, 2012. **5**(4): p. 397-417.
19. I. Aranberri, B.P.B. and P.D.I.F. J.H. Clint, *Elaboracion y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos*. Revista Iberoamericana de Polímeros 2006. **7**(3): p. 211-231.
20. A. A. McLachlan, D.G.M., *Interactions between zwitterionic and conventional anionic and cationic surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **295**: p. 243-248.
21. Constantinides, P.P., *Microemulsiones del tipo agua en aceite.*, B.E.d. patentes, Editor. 1996: España. p. 19.
22. Ricardo C. Pasquali , M.P.T., Carlos Bregni, *Some considerations about the hydrophilic–lipophilic balance system*. International Journal of Pharmaceutics, 2008. **356**: p. 44-51.
23. Ovando-Medina, V.M., et al., *Microemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using a mixture of anionic and non-ionic surfactants*. Polymer Bulletin, 2010. **66**(1): p. 133-146.
24. O'Donnell, J. and E.W. Kaler, *Microstructure, Kinetics, and Transport in Oil-in-Water Microemulsion Polymerizations*. Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(14): p. 1445-1454.
25. Capek, I., *On the role of oil-soluble initiators in the radical polymerization of micellar systems*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **91**: p. 295-334.
26. L. M. Gan, K.C.L., S.C.N. C.H. Chew, and L.H. Gan, *Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Ternary Oil-in-Water Microemulsions: Monomer Reactivity Ratios and Microstructures by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR*. Macromolecules, 1994. **27**: p. 6335-6340.
27. Chantal Larpent, E.B. and S.V. Joel Richard, *Synthesis of functionalized nanoparticles via copolymerization in microemulsions and surface reactions*. Reactive & Functional Polymers, 1997. **33**: p. 49-59.
28. YUANCHANG SHI, Y.W., JINGCHENG HAO, GANZUO LI, *Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile with n-Butanol as the Cosurfactant*. Polymer Science, 2005. **43**: p. 203-216.
29. Sanchez, R., *Sintesis y caracterizacion de microparticulas a base de acrilamida y metacrilato de 2-Hidroxi-etileno obtenidas en emulsion inversa con Span 80 y 85* in *Ingeniería Química* 2006, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo p. 115.

30. Fuguet, E., et al., *Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems*. *Analytica Chimica Acta*, 2005. **548**(1-2): p. 95-100.
31. Silva, A.E., et al., *Development of oil-in-water microemulsions for the oral delivery of amphotericin B*. *Int J Pharm*, 2013. **454**(2): p. 641-8.
32. Wang, H., Q. Pan, and G.L. Rempel, *Micellar nucleation differential microemulsion polymerization*. *European Polymer Journal*, 2011. **47**(5): p. 973-980.
33. Guojun Lv, F.W., Wangfeng Cai, Xubin Zhang, *Characterization of the addition of lipophilic Span 80 to the hydrophilic Tween 80-stabilized emulsions*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014. **447**: p. 8-13.
34. Bunthita Suppaibulsuk, P.P.a.G.L.R., *Factorial design of nanosized polyisoprene synthesis via differential microemulsion polymerization*. *Polymers advanced technologies*, 2010. **21**: p. 467–475.
35. Reem K. Farag, S.M.E.-S., *Synthesis and Characterization of Oil Sorbers Based on Docosanyl Acrylate and Methacrylates Copolymers*. *Applied Polymer Science*, 2008. **109**: p. 3704–3713.
36. Chaiwat Norakankorn, Q.P., Garry L. Rempel, Suda Kiatkamjonwong, *Synthesis of core/shell structure of glycidyl-functionalized poly(methyl methacrylate) latex nanoparticles via differential microemulsion polymerization*. *European Polymer Journal*, 2009. **45**: p. 2977–2986.
37. Chantal Larpent, E.B., Joel Richard, Sophie Vaslin, *Synthesis of functionalized nanoparticles via copolymerization in microemulsions and surface reactions*. *Reactive & Functional Polymers*, 1997. **33**: p. 49-59.

## BIBLIOGRAFÍA

A. A. McLachlan, D.G.M., *Interactions between zwitterionic and conventional anionic and cationic surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **295**: p. 243-248.

Ayoub, M. and A.Z. Abdullah, *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2671-2686.

Bo Wu, M.Z. and D. Lu, *Studies on Swelling Behaviour, Compressive Properties, and Network Parameters of EPDM/4-tert-Butylstyrene Oil Gels*. Iranian polymer journal, 2006. **15**(12): p. 989-995.

Bunthita Suppaibulsuk, P.P.a.G.L.R., *Factorial design of nanosized polyisoprene synthesis via differential microemulsion polymerization*. Polymers advanced technologies, 2010. **21**: p. 467–475.

Capek, I., *On the role of oil-soluble initiators in the radical polymerization of micellar systems*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **91**: p. 295-334.

Chaiwat Norakankorn, Q.P., Garry L. Rempel, Suda Kiatkamjonwong, *Synthesis of core/shell structure of glycidyl-functionalized poly(methyl methacrylate) latex nanoparticles via differential microemulsion polymerization*. European Polymer Journal, 2009. **45**: p. 2977–2986.

Chantal Larpent, E.B., Joel Richard, Sophie Vaslin, *Synthesis of functionalized nanoparticles via copolymerization in microemulsions and surface reactions*. Reactive & Functional Polymers, 1997. **33**: p. 49-59

Chantal Larpent, E.B. and S.V. Joel Richard, *Synthesis of functionalized nanoparticles via copolymerization in microemulsions and surface reactions*. Reactive & Functional Polymers, 1997. **33**: p. 49-59.

Constantinides, P.P., *Microemulsiones del tipo agua en aceite.*, B.E.d. patentes, Editor. 1996: España. p. 19.

Daniela Peronia, D.V., Francisco Vilaplanaa, Peter Schoenmakersa, and H.-G.J. Sjaak de Koningb, *Hydrophobic polymer monoliths as novel phase separators: Application in continuous liquid-liquid extraction systems*. analytica chimica acta, 2012. **720**: p. 63-70.

Deng, S., *Sorbent Technology*, in *Encyclopedia of Chemical Processing*. 2006.

Fuguet, E., et al., *Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems*. Analytica Chimica Acta, 2005. **548**(1-2): p. 95-100.

Guojun Lv, F.W., Wangfeng Cai, Xubin Zhang, *Characterization of the addition of lipophilic Span 80 to the hydrophilic Tween 80-stabilized emulsions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **447**: p. 8-13.

I.Aranberri, B.P.B. and P.D.I.F. J.H. Clint, *Elaboracion y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos*. Revista Iberoamericana de Polímeros 2006. **7**(3): p. 211-231.

Junjie Ou, L.H., Ligang Hu, Xin Li, Hanfa Zou, *Determination of phenolic compounds in river water withon-line coupling bisphenol A imprinted monolithic precolumn with high performance liquid chromatography*. Talanta, 2006. **69**: p. 1001-1006.

Kumares S. Soppimath , T.M.A., Anandrao R. Kulkarni, Walter E. Rudzinski, *Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices*. Controlled Release, 2001. **70**: p. 1-20

L. M. Gan, K.C.L., S.C.N. C.H. Chew, and L.H. Gan, *Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Ternary Oil-in-Water Microemulsions: Monomer Reactivity Ratios and Microstructures by 1H NMR and 13C NMR*. Macromolecules, 1994. **27**: p. 6335-6340.

Li, Y., et al., *Synthesis, characterization and properties of biocompatible poly(glycerol sebacate) pre-polymer and gel*. Polymer International, 2013. **62**(4): p. 534-547.

Lissant, K.J., *Emulsions and emulsion technology in Surfactant science series*, C.P.E. III, Editor. 1974. p. 1-7.

Malik, M.A., M.Y. Wani, and M.A. Hashim, *Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials*. Arabian Journal of Chemistry, 2012. **5**(4): p. 397-417.

MENDIZÁBAL, E., *nanomateriales poliméricos preparados mediante polimerización en microemulsion*, in *Ingenieria Quimica*. 2008.

O'Donnell, J. and E.W. Kaler, *Microstructure, Kinetics, and Transport in Oil-in-Water Microemulsion Polymerizations*. Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(14): p. 1445-1454.

Ovando-Medina, V.M., et al., *Microemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using a mixture of anionic and non-ionic surfactants*. Polymer Bulletin, 2010. **66**(1): p. 133-146.

Piszczyk, Ł., et al., *Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol*. European Polymer Journal, 2014. **57**: p. 143-150.

R. Asadpour, N.B.S., Z. Z. Tuan, H. Jusoh, A. Riahi, O. K. Uka, *Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review*. Caspian Journal of Applied Sciences Research, 2013. **2**(2): p. 46-58.

Ricardo C. Pasquali , M.P.T., Carlos Bregni, *Some considerations about the hydrophilic–lipophilic balance system*. International Journal of Pharmaceutics, 2008. **356**: p. 44-51.

Reem K. Farag, S.M.E.-S., *Synthesis and Characterization of Oil Sorbers Based on Docosanyl Acrylate and Methacrylates Copolymers*. Applied Polymer Science, 2008. **109**: p. 3704–3713

Salehpour, S. and M.A. Dubé, *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. **212**(12): p. 1284-1293.

Salehpour, S., C.J. Zuliani, and M.A. Dubé, *Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2012. **114**(1): p. 92-99

Sanchez, R., *Sintesis y caracterizacion de microparticulas a base de acrilamida y metacrilato de 2-Hidroxietileno obtenidas en emulsion inversa con Span 80 y 85* in *Ingenieria Quimica 2006*, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo p. 115.

Silva, A.E., et al., *Development of oil-in-water microemulsions for the oral delivery of amphotericin B*. Int J Pharm, 2013. **454**(2): p. 641-8.

TORRES, C.M. and S.L. SILVA, *Sintesis y caracterizacion de un oilgel a partir de poliglicerol*, in *Ingenierias Fisico-Quimicas*. 2014, Universidad Industrial de Santander. p. 58.

V. Chhabra, M.L.F., P. K. Kang and D.O.S. S. E. Truesdail, *Microemulsions as an emerging technology*. Tenside, surfactants, detergents, 1997. **34**.

Wang, H., Q. Pan, and G.L. Rempel, *Micellar nucleation differential microemulsion polymerization*. European Polymer Journal, 2011. **47**(5): p. 973-980.

Wu, D., et al., *Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup*. Mar Pollut Bull, 2014. **84**(1-2): p. 263-7.

Yong, C.P. and L.M. Gan, *Microemulsion Polymerizations and Reactions*. Adv. Polym. Sci., 2005. **175**: p. 257-298.

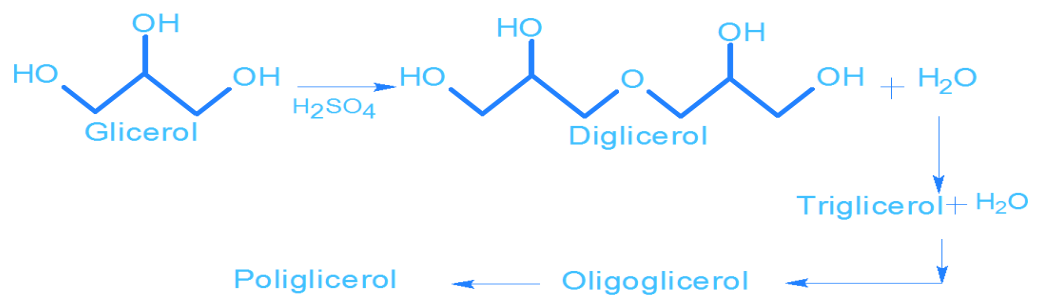
YUANCHANG SHI, Y.W., JINGCHENG HAO, GANZUO LI, *Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile with n-Butanol as the Cosurfactant*. Polymer Science, 2005. **43**: p. 203-216.

## ANEXOS

### Anexo a. Polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol.

#### Polimerización del glicerol:

1. El montaje se encuentra en la figura A1
2. El reactor contiene inicialmente 10 ml de glicerol, al cual se toma su peso previamente.
3. Se acondiciona un sistema inerte por medio de la entrada de nitrógeno, y un control de temperatura por medio del termómetro interno. Se enciende el flujo de nitrógeno y la bomba de vacío.
4. Cuando el sistema alcance la temperatura de reacción (160°C), se agrega el catalizador el cual es ácido sulfúrico, se deja reaccionar durante 12 minutos, obteniéndose así poliglicerol.

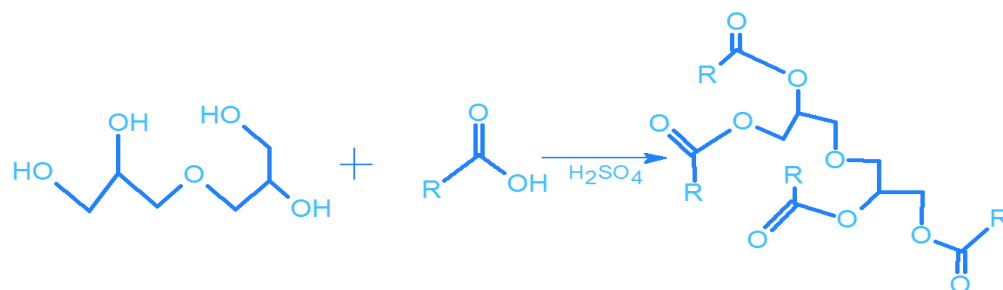


**Figura A2.** Reacción de polimerización del glicerol

Fuente: Autores

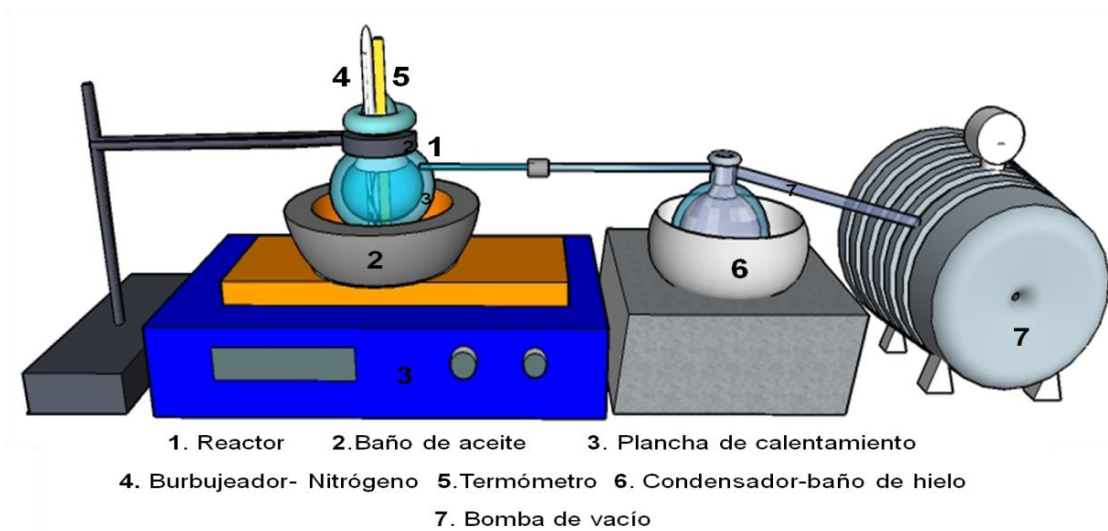
#### Esterificación del poliglicerol

5. Se adiciona 11,9 ml de ácido oleico y se lleva a cabo la reacción de esterificación durante 36 minutos.
6. Se obtiene poliglicerol éster listo para un proceso de lavado con agua desionizada.



**Figura A3.** Reacción de esterificación

Fuente: Autores



**Figura A1.** Montaje para la polimerización y esterificación del glicerol.

Fuente: Autores.

## **Anexo b. Cálculo de la humedad retirada del glicerol**

El glicerol comercial al 85% v/v se somete a un proceso de destilación al vacío mediante un rotoevaporador. A continuación se presentan los cálculos apróximados por duplicado de la humedad retirada del glicerol.

Peso balón del rotoevaporador = 270,26 g

- Prueba 1:

Peso glicerol inicial = 398,53 g

Peso balón más glicerol = 632,78 g

Peso glicerol seco = 362,52 g

Porcentaje de humedad retirada = 9 %

- Prueba 2:

Peso glicerol inicial = 428,05 g

Peso balón más glicerol = 662,45 g

Peso glicerol seco = 392,19 g

Porcentaje de humedad retirada = 8,4 %

### Anexo c. Cálculo de la cantidad de ácido oleico requerido

La relación molar entre el ácido oleico y el número de grupos OH presentes en el poliglicerol debe ser 1:1, con el fin de que al reaccionar se pueda eliminar todo el carácter hidrofílico que presenta la molécula. Se

inició con 10 mL de glicerol, el cual se polimerizó para obtener Poliglicerol. Su peso final fue de 4,36 g. El grupo de investigación de polímeros de la UIS previamente había investigado el número de hidroxilos presentes en el poliglicerol y el resultado estuvo entre 470 mg KOH/g de muestra y 500 mg KOH/g de muestra, promediando se trabajó con un índice de hidroxilo igual a 485 mg KOH/ g de muestra.

Se requiere conocer el número de moles de hidroxilo presentes en el poliglicerol de la siguiente manera:  $\#moles\ hidroxilo =$

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

$$\#moles\ hidroxilo = \frac{4,36g * 485\ \frac{mg\ KOH}{g}}{1000 * 56,1\ \frac{g\ KOH}{mol}} = 0,0377\ moles$$

Teniendo en cuenta que la relación entre el número de moles de OH y las moles de ácido oleico deben ser 1:1, se puede decir que:

$$\#moles\ de\ ácido\ oleico = \frac{g\ ácido\ oleico * funcionalidad}{peso\ molecular}$$

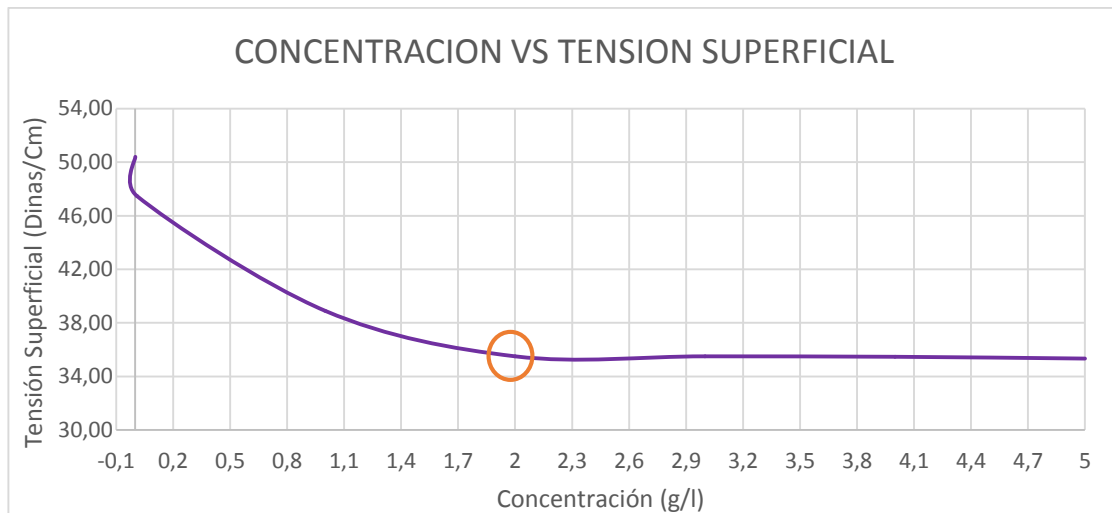
Conociendo que la funcionalidad del ácido oleico es 1 por que solo tiene un grupo funcional (COOH) y su peso molecular es 282,46 g/mol

$$\#moles\ de\ ácido\ oleico = \frac{0,0377moles * 1}{282,46\ \frac{g}{mol}} = 10,6487\ g$$

$$Volumen\ de\ ácido\ oleico = \frac{10,6487g}{0,895g/ml} = 11,8973\ ml$$

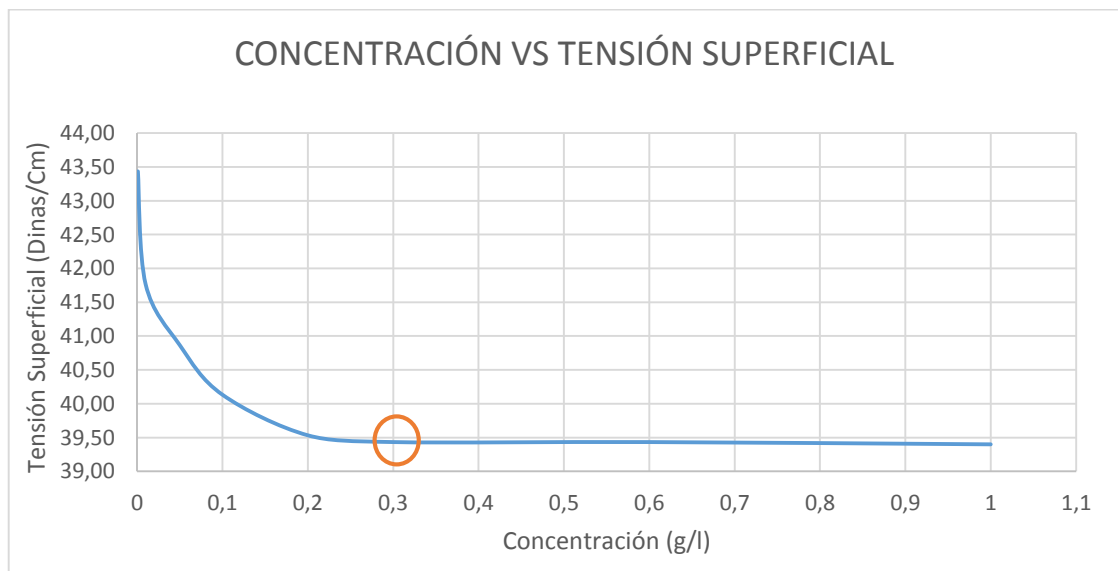
#### Anexo d. Grafica de la concentración micelar crítica.

El valor final tomado para la CMC de la mezcla 7:3 según la gráfica D1 es de 2 g/l



**Figura D1.** Gráfica de concentración micelar crítica para Tween 80 y Span 80 en relación 7:3

El valor final tomado para la CMC de la mezcla 3:2 según la gráfica D2 es de 0,3 g/l

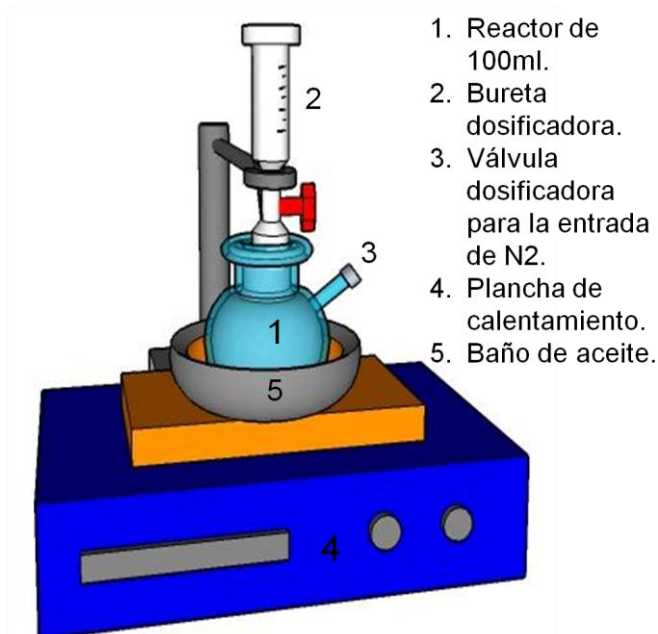


**Figura D2.** Gráfica de concentración micelar crítica para Tween 80 y Span 80 en relación 3:2

## Anexo e. Protocolo de entrecruzamiento

El protocolo de entrecruzamiento se lleva a cabo mediante el siguiente protocolo y según el montaje E1.

1. El reactor contiene inicialmente una cantidad determinada de agua y de emulsificante
2. La mezcla anterior se calienta en un baño termostático, hasta la temperatura de reacción y al mismo tiempo se somete a agitación mecánica.
3. Se realiza una purga de  $N_2$  durante 2 min, para eliminar el oxígeno presente en el reactor y evitar reacciones colaterales.
4. Se mezclan previamente el Peroxido de Benzoilo, el PGE, Divinilbenceno, Estireno y Aceite de palma y se agregan gota a gota al reactor.
5. Se deja reaccionar por 4 horas.
6. Se desestabiliza la microemulsión con etanol y se recupera el polímero final.



**Figura E1.** Montaje de microemulsión para las reacciones de entrecruzamiento.

Fuente. Autores.

## **Anexo f. Protocolo de desestabilización de la microemulsión y recuperación del Oilgel**

La recuperación del polímero se realiza según la literatura [36, 37] de acuerdo al siguiente protocolo:

1. Se pesa una cantidad determinada de microemulsión en un vaso de precipitado
2. se añade gota a gota Etanol frío en una cantidad equivalente a 6 veces el peso de la microemulsión y se somete a agitación.
3. Posteriormente se detiene la agitación y se adiciona un 1% del volumen total, de una solución acuosa de cloruro de sodio (2.5 % w/v).
4. Se espera un tiempo determinado hasta observar la precipitación del polímero (Desestabilización de la microemulsión).
5. Se realiza una filtración al vacío agregando poco a poco la solución y una cantidad adicional de agua y etanol
6. Posteriormente se realiza un lavado con hexano para eliminar lo que no reaccionó.
7. El material que permanece en el papel de filtro se seca en un horno a 70 °C por 16 horas, con el fin de obtener un polvo (Oil gel).

## Anexo g. Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares con el fin de encontrar la relación más adecuada para establecer valores de concentración de emulsificantes en los que todas las microemulsiones podrían ser estables y facilitar también la recuperación del polímero.

Inicialmente se planteó un diseño de experimentos en donde los emulsificantes eran los más apropiados y utilizados para microemulsiones Aceite/Agua debido a su alto valor hidrofílico-lipofílico (HLB) entre 8 y 18. La concentración de emulsificante se varió entre 10% y 15% en peso, respecto a la fase continua y las relaciones O/W se escogieron según la literatura [27].

**Tabla G1.** Diseño factorial 3<sup>3</sup> para las pruebas preliminares con la concentración de emulsificante en porcentaje respecto de la fase continua.

<b>Tipo de emulsificante</b>	SDS	Tween80/Span80 7:3	Tween80/Span80 3:2
<b>Concentración de emulsificante</b>	10%	12%	15%
<b>Relación Aceite/Agua (O/W)</b>	5/95	10/90	20/80

### Resultados:

Con dodecilsulfato de sodio (SDS) se obtuvo microemulsiones estables, traslucidas y poco viscosas lo que es un buen índice de la polimerización y tamaño de partícula, además tenían gran facilidad de desestabilización y recuperación del polímero.

Para las mezclas Tween80/Span80 7:3 y 3:2 se obtuvieron microemulsiones con alta viscosidad y lechosas, los cuales hacen de la recuperación del polímero un proceso más tedioso.

Según lo anterior no es recomendable tomar un porcentaje en base de la fase dispersa para la cantidad de emulsificante, aunque para el SDS la formulación sea apropiada, para las mezclas Tween 80 y Span 80 la preparación da microemulsiones muy estables y que pueden llevar a utilizar una cantidad excesiva de agente surfactante.

## Anexo h. Pruebas de absorción

### Protocolo de absorción

El montaje se realiza según la figura H1. Consta de un recipiente hermético, con el fin de controlar la volatilidad del tolueno y de una bolsita en tela de dacrón, similar a las de té, que contiene una pequeña cantidad del polímero que se recuperó.

1. Se adiciona 15 ml de tolueno y se pesa el montaje sin muestra teniendo en cuenta que al peso inicial se le debe restar el peso de tolueno que puede absorber la bolsa.
2. Se pesa la muestra y se introduce en la bolsita.
3. Se introduce la bolsa en el recipiente con tolueno y se tapa.
4. Cada determinado tiempo, se registra el cambio de peso del montaje sin muestra, ya que teóricamente, debe corresponder a la cantidad, en peso, de tolueno ganado por el oilgel.



**Figura H1.** Montaje de absorción para las pruebas de hinchamiento en tolueno puro y soluciones de crudo pesado y liviano.

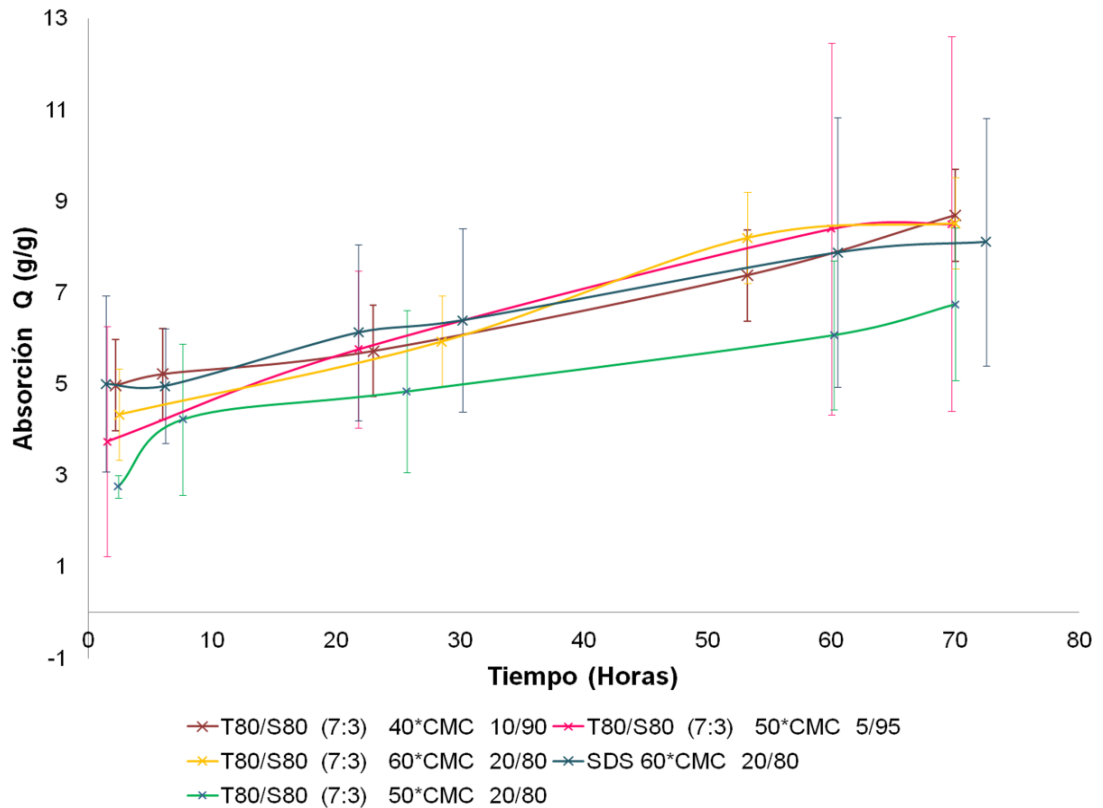
## Resultados

Los datos se registran aproximadamente cada 2,8, 24, 55 y alrededor de 70 horas, mediante la ecuación (H1) [5].  $Q$  corresponde a la cantidad en peso absorbido.

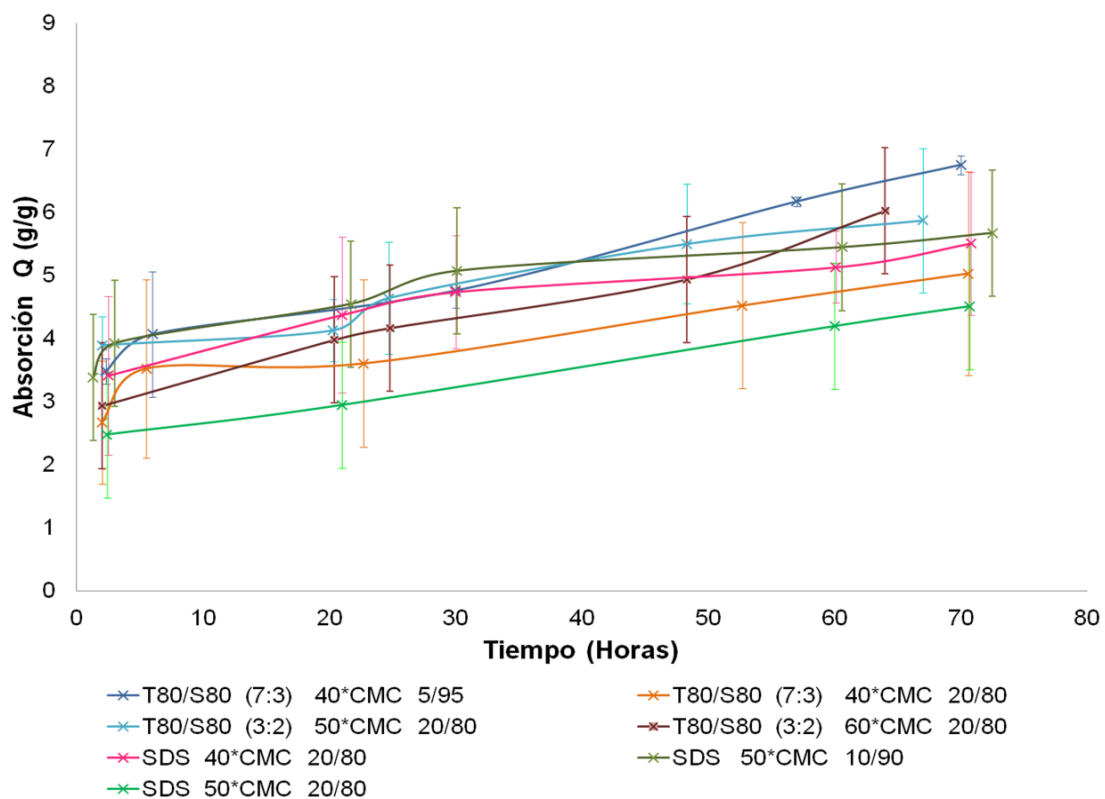
$$\text{Ecuación (H1)} \quad Q = \frac{(W_f - W_i)}{W_i} \left[ \frac{g}{g} \right]$$

$Q = \text{Absorción}$        $W_i = \text{Peso inicial}$        $W_f = \text{Peso final}$

Las siguientes figuras presentan el comportamiento de absorción en tolueno de las pruebas por duplicado, que presentaron mediano y bajo hinchamiento.









**Figura H2.** Comportamiento de las pruebas que presentaron absorción intermedia de tolueno.



**Figura H3.** Comportamiento de las pruebas que presentaron baja absorción de tolueno.

La tabla H1 presenta la apariencia de algunos oil geles antes y después del hinchamiento en tolueno puro.

**Tabla H1.** Apariencia de las muestras de oil gel obtenidas antes y después del hinchamiento en tolueno puro.

EXPERIMENTO	ANTES DEL HINCHAMIENTO	DESPUÉS DEL HINCHAMIENTO
<p><b>SDS</b>  <b>O/W 20/80</b>  <b>50*CMC</b></p>		
<p><b>T80/S80 7:3</b>  <b>O/W 20/80</b>  <b>50*CMC</b></p>		
<p><b>T80/S80 3:2</b>  <b>O/W 20/80</b>  <b>50*CMC</b></p>		

## Anexo i. Tabla de resultados

**Tabla I1.** Resultados del tamaño de partícula para la relación de las fases (o/w) 5/95

Tipo de emulsificante	concentración	Promedio Tamaño (nm)	Desviación
T80/S80 7:3	40 cmc	257,8	53,1
	50 cmc	205,2	21,3
	60 cmc	132,1	13,7
T80/S80 3:2	40 cmc	135,0	41,4
	50 cmc	48,3	14,8
	60 cmc	38,2	7,9
SDS	40 cmc	56,2	49,7
	50 cmc	91,3	0,0
	60 cmc	30,4	3,2

**Tabla I2.** Resultados del tamaño de partícula para la relación de las fases (o/w) 10/90

Tipo de emulsificante	concentración	Promedio Tamaño (nm)	Desviación
T80/S80 7:3	40 cmc	91,3	0,0
	50 cmc	177,2	18,3
	60 cmc	141,8	0,0
T80/S80 3:2	40 cmc	114,1	11,8
	50 cmc	78,8	0,0
	60 cmc	68,1	0,0
SDS	40 cmc	79,7	16,4
	50 cmc	20,9	10,4
	60 cmc	39,9	39,9

**Tabla I3.** Resultados del tamaño de partícula para la relación de las fases (o/w) 20/80

Tipo de emulsificante	concentración	Promedio Tamaño (nm)	Desviación
T80/S80 7:3	40 cmc	122,4	0,0
	50 cmc	135,0	41,4
	60 cmc	200,5	134,1
T80/S80 3:2	40 cmc	43,6	0,4
	50 cmc	91,3	0,0
	60 cmc	43,4	0,6
SDS	40 cmc	123,8	25,5
	50 cmc	59,6	65,2
	60 cmc	48,5	42,9

## **Anexo j. Estabilidad de las microemulsiones y recuperación del polímero.**

Las microemulsiones obtenidas usando dodecilsulfato sódico (SDS) son traslucidas, poco viscosas y algunas son homogéneas. Las muestras que tienen alta relación de fase dispersa/fase oleosa y baja concentración de emulsificante tienden a desestabilizarse con facilidad en los primeros días, mientras que las que contienen alta cantidad de emulsificante son estables por un periodo mayor a tres meses aproximadamente.



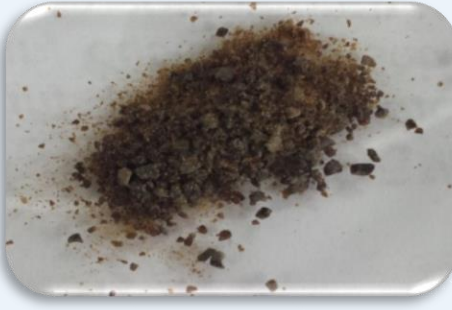
Cuando se utilizan mezclas de Tween 80 y Span 80 las microemulsiones son más estables pero lechosas y viscosas por la naturaleza lipofílica del Span.




Las muestras de polímero que se lograron recuperar, corresponden en su mayoría a las preparadas con los emulsificantes SDS y Tween80/Span80 7:3, debido a que por su alto valor hidrofílico, estos emulsificantes se disuelven con mayor facilidad en el etanol, permitiendo así la desestabilización de la microemulsión y recuperación del polímero. El caso contrario ocurre con las preparadas por el emulsificante Tween80/Span80 3:2, ya que una mayor concentración de Span la mezcla de surfactantes tiende a ser más lipofílica, haciendo que la microemulsión sea más estable y el método de desestabilización no sea muy eficiente.

## Anexo k. Características del polímero obtenido.

El polímero recuperado es un polvo que varía en el color según el tipo de emulsificante y la cantidad de monómero, cómo se muestra en la tablita I1.

**Tabla K1.** Apariencia de las muestras de oilgel obtenidas para la relación 20/80 y 10/90 con 50\*CMC y 40\*CMC para los tres tipos de surfactantes.

EXPERIMENTO	CARACTERISTICAS	IMAGEN
T80/S80 7:3 O/W 20/80 50*CMC	Polvo fino aunque con algunas partículas gruesas y de color beige oscuro.	
T80/S80 3:2 O/W 20/80 50*CMC	Polvo fino y uniforme, con poca humedad y de color beige.	
SDS O/W 20/80 50*CMC	Polvo con partículas gruesas, de color café oscuro	

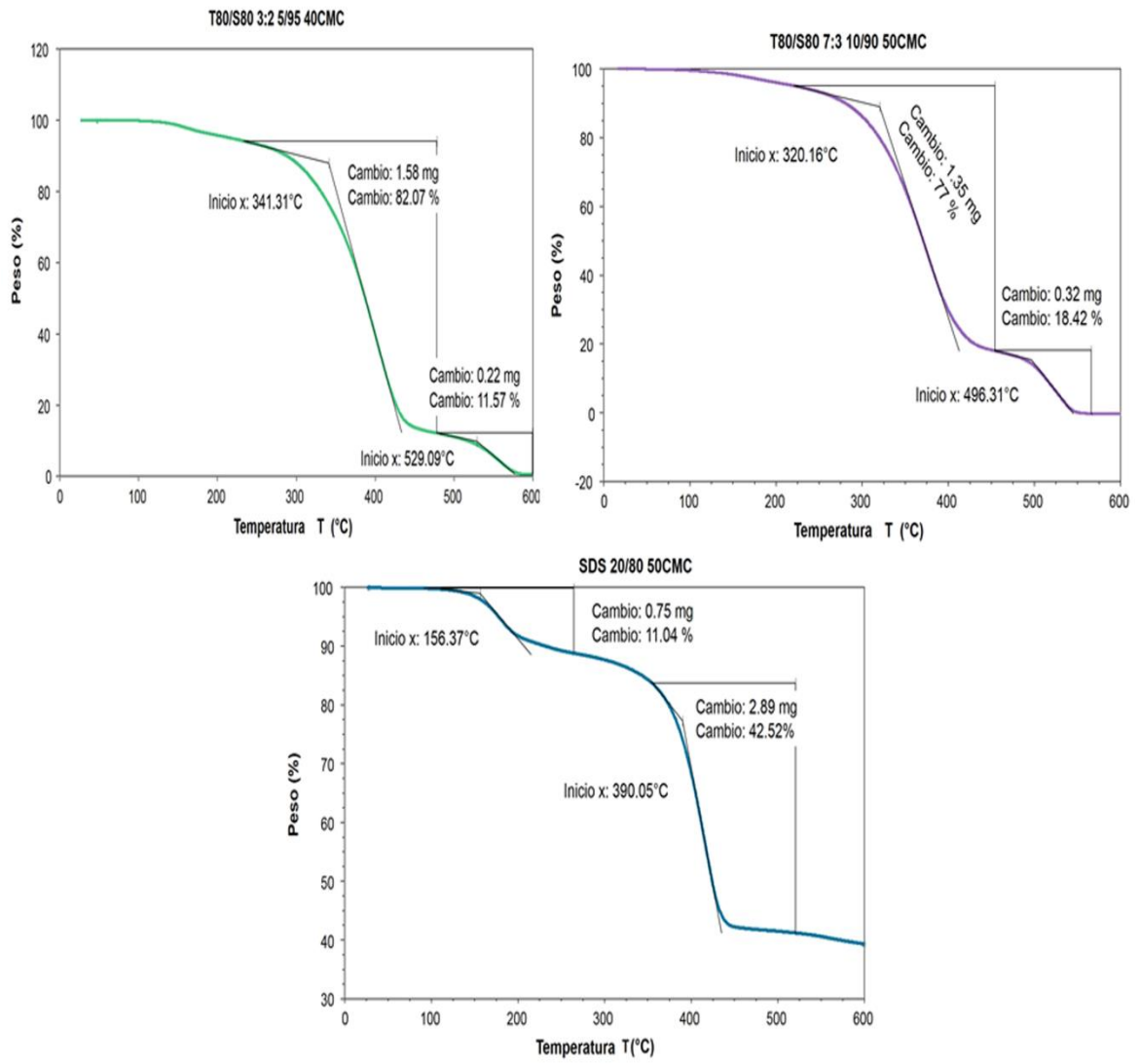
<p>T80/S80 7:3 O/W 10/90 40*CMC</p>	<p>Polvo semifino con aglomeraciones, de color beige claro.</p>	
<p>T80/S80 3:2 O/W 10/90 40*CMC</p>	<p>Polvo fino, suelto y de color beige claro.</p>	
<p>SDS O/W 10/90 40*CMC</p>	<p>Polvo fino sin aglomeraciones, de color beige oscuro.</p>	

## **Anexo I. Análisis termogravimétrico**

En la gráfica 15 se observan tres termogramas obtenidos por TGA, correspondientes a las muestras Tween80/Span80 3:2 5/95 40CMC, Tween80/Span80 7:3 10/90 50CMC y SDS 20/80 50CMC.

Para el oilgel a partir de SDS se distinguen dos pérdidas de peso, la primera de 11% a 156°C, la segunda de 42,5% a 390°C y su calcinación ocurre a 480°C aproximadamente. La primera caída posiblemente es consecuencia de una pequeña parte del polímero que tuvo un bajo entrecruzamiento ya que la cantidad de fase dispersa es alta y la concentración de emulsificante no alcanza a estabilizarla.

Para las muestras Tween80/Span80 7:3 y 3:2 se observa en común la mayor pérdida de peso entre 320°C y 340°C con porcentajes del 77% y 83% respectivamente. Estas muestras no presentan la primera caída que muestra el termograma del SDS posiblemente porque estos emulsificantes estabilizan menor cantidad de fase dispersa y por ende hay mayor miscibilidad en el entrecruzamiento. La pérdida total del peso y la calcinación de los oilgeles se da aproximadamente entre 570°C y 590°C respectivamente.



**Figura 16.** Termogramas obtenidos por TGA para analizar pérdida de peso con respecto a la temperatura