

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS OBTENIDAS
MEDIANTE ESTERIFICACIÓN DE POLIGLICEROL CON ÁCIDOS GRASOS**

**YULY MILENA HERNÁNDEZ SIERRA
SILVIA LUCIA ROJAS LÓPEZ**

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

2015

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS OBTENIDAS
MEDIANTE ESTERIFICACIÓN DE POLIGLICEROL CON ÁCIDOS GRASOS**

**YULY MILENA HERNÁNDEZ SIERRA
SILVIA LUCIA ROJAS LÓPEZ**

**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 FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICADO

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis padres por su apoyo incondicional, por su esfuerzo incansable por proveerme los recursos necesarios para estudiar. Gracias por sus consejos, comprensión, amor y apoyo en los momentos difíciles.

A mis hermanas, Derly y Diana, por estar conmigo y apoyarme siempre.

A mi compañera, Silvia Rojas, por brindarme todo su apoyo durante todo el proceso de nuestro trabajo de grado.

A todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son, muchas gracias.

Yuly

A Dios por permitirme alcanzar un logro más, por regalarme sabiduría y darme la fuerza suficiente para seguir en el camino que emprendí. Él es quien hace que todo sea posible.

A mis padres, José Luis y Flor Ángela, por el apoyo que me brindan cada día, por sus palabras de aliento y su amor incondicional. Gracias por estar siempre conmigo, por cada lucha y esfuerzo que hicieron para que este sueño se cumpliera. Más que mío, este logro es de ustedes. A mis hermanos, Juan Pablo y Juan Felipe, por su confianza, apoyo y compañía. Gracias por el cariño y el ánimo que me brindan, por ser personas admirables y de ejemplo a seguir. A ustedes, mi familia, que son la motivación y el impulso de mi vida.

A mis demás familiares que estuvieron atentos durante este proceso de formación.

A Yuly, por compartir conmigo esta etapa final. Gracias por el compromiso demostrado, hicimos un buen equipo.

A mis amigos y compañeros de lucha, Giovanni, Yuri y Lizeth por recorrer juntos este arduo y largo camino. Gracias por los buenos momentos vividos y por ser el mejor grupo de estudios.

Silvia

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por la formación profesional y la educación brindada durante el curso de la carrera.

Al doctor Gustavo Ramírez Caballero por darnos la oportunidad de pertenecer al Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) y llevar a cabo este proyecto. Gracias por su acompañamiento, su apoyo y sus conocimientos aportados.

A la ingeniera Diana Alejandra Rojas Avellaneda por su paciencia, dedicación, compromiso, disponibilidad y acompañamiento continuo. Gracias por cada idea y conocimiento contribuido.

A la ingeniera Carolina Ardila Suárez por sus valiosos aportes.

A la química Natalia Bedoya por su colaboración.

A todo el Grupo de Investigación en Polímeros.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
1.1 REACTIVOS Y MATERIALES	25
1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO	26
1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
1.3.1 Polimerización de glicerol	27
1.3.2 Esterificación de poliglicerol.....	27
1.4 CARACTERIZACIÓN DEL PGE	28
1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	28
1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	28
1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	28
1.5 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE.....	29
1.5.1 Preparación de emulsiones.....	29
1.5.2 Potencial z mediante dispersión de luz dinámica (DLS)	29
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	30
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL PGE	30
2.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	30
2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	32
2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	34
2.2 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE.....	35

2.2.1 Mecanismo de estabilización planteado	35
2.2.2 Análisis estadístico del potencial z.....	36
2.2.3 Prueba del tiempo de desestabilización de la emulsión.....	41
3. CONCLUSIONES	45
4. RECOMENDACIONES.....	46
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS.....	54

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Síntesis de poliglicerol funcionalizado	17
Figura 2. Polimerización de glicerol	19
Figura 3. Esterificación de poliglicerol.....	23
Figura 4. Montaje experimental para la polimerización y esterificación	26
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización del PGE ...	26
Figura 6. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con AO	30
Figura 7. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con AE.....	31
Figura 8. Termogramas obtenidos por DSC	33
Figura 9. Termogramas obtenidos por TGA	35
Figura 10. Potencial z en sistemas de emulsión.....	36
Figura 11. Potencial z y relación molar OH/COOH.....	39
Figura 12. Emulsión tipo W/O preparada a 25°C utilizando como emulsificante PGE-AO.....	42
Figura 13. Emulsión tipo W/O preparada a 50°C utilizando como emulsificante PGE-AO.....	42
Figura 14. Emulsión tipo W/O preparada a 75°C utilizando como emulsificante PGE-AE	43
Figura 15. Emulsión tipo W/O preparada a 95°C utilizando como emulsificante PGE-AE	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición del ácido oleico.....	25
Tabla 2. Condiciones de polimerización	27
Tabla 3. Condiciones de esterificación	27
Tabla 4. Análisis ANOVA para el potencial z de las muestras preparadas con PGE sintetizado con AO.....	38
Tabla 5. Comparación de $PGE_{A.O,170,1:0,8}$ con emulsificantes comerciales	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Cantidad de catalizador y ácido graso requerido	54
ANEXO B. Diseño de experimentos	56
ANEXO C. Síntesis de PGE.....	57
ANEXO D. Protocolo para la preparación de emulsiones.....	59
ANEXO E. Índices de refracción y porcentajes de absorbancia	61
ANEXO F. Gráficas de infrarrojo (IR).....	62
ANEXO G. Termograma DSC del ácido esteárico.....	63
ANEXO H. Termogramas TGA	64
ANEXO I. Potencial z y análisis ANOVA.....	65

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS OBTENIDAS MEDIANTE ESTERIFICACIÓN DE POLIGLICEROL CON ÁCIDOS GRASOS*

AUTORES: YULY MILENA HERNÁNDEZ SIERRA
SILVIA LUCIA ROJAS LÓPEZ**

PALABRAS CLAVES: moléculas anfifílicas, poliglicerol, glicerol, esterificación, ácido oleico, ácido esteárico, potencial zeta.

DESCRIPCIÓN:

Las moléculas anfifílicas presentan una estructura que está compuesta por una parte hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (apolar). Esta característica hace que sean atractivas para utilizarse en gran variedad de aplicaciones. En esta investigación se sintetizaron moléculas anfifílicas obteniendo poliglicerol éster (PGE), mediante la esterificación de poliglicerol con ácidos grasos a diferentes temperaturas y relaciones molares.

Los materiales obtenidos se caracterizaron determinando su estructura química por espectroscopía infrarroja, sus transiciones vítreas y puntos de fusión por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y sus pérdidas de peso por análisis termogravimétrico (TGA). Se evaluó la capacidad de estos materiales para estabilizar sistemas aceite-agua, determinando el valor del potencial zeta mediante dispersión de luz dinámica (DLS) y realizando un análisis estadístico de los resultados.

De acuerdo a la estructura química que presentó el PGE obtenido, la reacción de esterificación se dio de forma satisfactoria y se evidenció la presencia de grupos O-H (parte polar) y grupos C-H (parte apolar), confirmando así la obtención de moléculas anfifílicas. Con el análisis estadístico pudo determinarse que las emulsiones más estables (con potenciales zeta más negativos) se dan cuando el emulsificante es PGE modificado con ácido oleico, el tipo de emulsión formada es W/O, la relación molar OH/COOH es 1:0,8 y el potencial zeta es medido a 25°C.

* 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

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMPHIPHILIC MOLECULES OBTAINED THROUGH ESTERIFICATION OF POLYGLYCEROL WITH FATTY ACIDS*.

AUTHORS: YULY MILENA HERNÁNDEZ SIERRA
SILVIA LUCIA ROJAS LÓPEZ**

KEYWORDS: amphiphilic molecules, polyglycerol, glycerol, esterification, oleic acid, stearic acid, zeta potential.

DESCRIPTION:

Amphiphilic molecules have a structure which is composed of a hydrophilic moiety (polar) and a hydrophobic (nonpolar). This feature makes them attractive for use in a variety of applications. In this investigation amphiphilic molecules were synthesized obtaining as a result polyglycerol ester (PGE), by esterification of polyglycerol with fatty acids at different temperatures and molar ratios.

The materials obtained were characterized determining their chemical structure by infrared spectroscopy, their vitreous transitions and melting points by differential scanning calorimetry (DSC) and their weight loss, by thermogravimetric analysis (TGA). The ability of these materials to stabilize oil-water systems 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 present on the PGE obtained, the reaction of esterification occurred successfully and the presence of O-H groups (polar part) and C-H (nonpolar part) groups was evident, thus confirming the collection of amphiphilic molecules. With the statistical analysis it was determined that the most stable emulsions (with more negative zeta potential) occur when the emulsifier is PGE modified with oleic acid, the type of emulsion formed is W/O, the molar ratio OH/COOH is 1:0,8 and the zeta potential is measured at 25 degrees Celsius.

* 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. Codirectora: Ing. Diana Alejandra Rojas Avellaneda

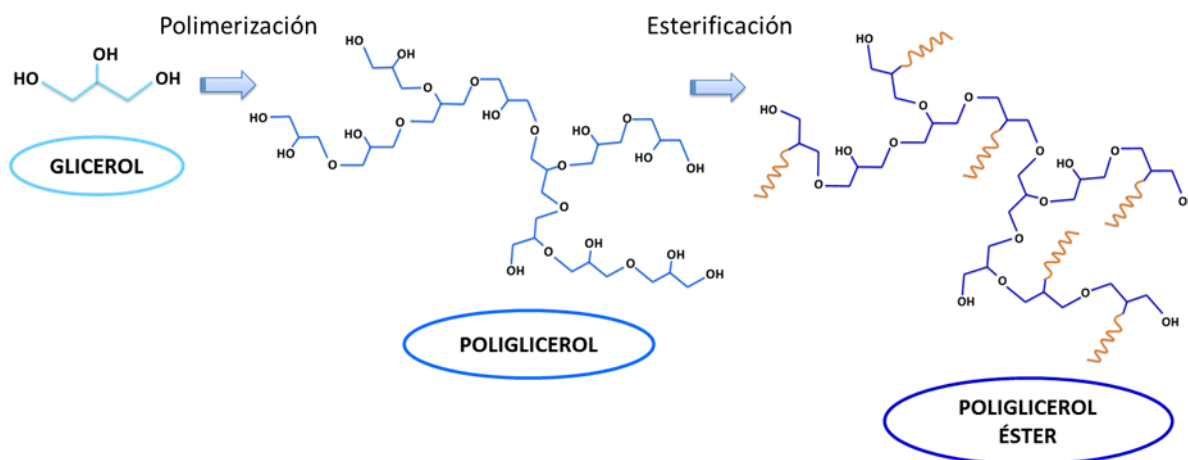
ABREVIATURAS

PG	Poliglicerol
PGE	Poliglicerol éster
AO	Ácido oleico
AE	Ácido esteárico
O/W	Emulsión tipo aceite en agua
W/O	Emulsión tipo agua en aceite
R.M.	Relación molar
IR	Espectroscopía Infrarroja
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea
PGE-AO	Poliglicerol éster sintetizado con ácido oleico
PGE-AE	Poliglicerol éster sintetizado con ácido esteárico

INTRODUCCIÓN

Mediante esta investigación se espera obtener un material de carácter anfifílico a partir de poliglicerol, para evaluar posteriormente su capacidad como emulsificante en sistemas aceite-agua. El poliglicerol (PG) utilizado como compuesto base es un polímero con estructura ramificada, obtenido mediante polimerización de glicerol por condensación. Este compuesto se esterifica con ácidos grasos a diferentes relaciones molares para producir poliglicerol éster (PGE) (figura 1).

Figura 1. Síntesis de poliglicerol funcionalizado



El glicerol es un subproducto de una gran variedad de procesos industriales, destacándose en los últimos años, la industria del biodiesel [1]. El biodiesel es obtenido a partir de aceites vegetales o grasas animales por medio del proceso de transesterificación [2]. Esta reacción genera glicerol en una proporción de 1:10 en peso de glicerol/biodiesel. Teniendo en cuenta el aumento de la producción de biodiesel se proyecta un aumento exponencial en la producción mundial de glicerol [3], la cual tiene efectos negativos sobre el medio ambiente, sobre el precio del glicerol y sobre la economía del proceso de producción de biodiesel [4]. Con el fin de aportar en la solución de la problemática del exceso de oferta de glicerol, ha

surgido la motivación para investigar y dar nuevos usos al glicerol como materia prima para la síntesis de productos químicos de mayor valor agregado [5].

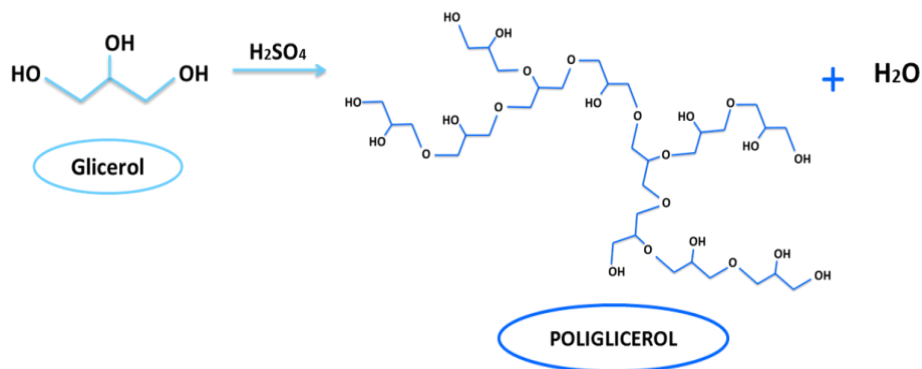
Las principales rutas de transformación del glicerol se pueden resumir como hidrogenólisis a propilenglicol [6], reformado para obtener hidrógeno [7], craqueo para obtener olefinas y parafinas livianas [8], oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos [9], polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles [10], esterificación o transesterificación a monoglicéridos [11], deshidratación a acroleína o acetol [12,13], y halogenación a dicloropropanol [14]. Entre la amplia gama de aplicaciones, la conversión de glicerol a poliglicerol mediante la reacción de polimerización por condensación, está ganando más importancia debido a las consideraciones medioambientales y a sus múltiples aplicaciones. Tales aplicaciones comprenden cosméticos, estructuras poliméricas complejas, industrias alimentarias, lubricantes, plastificantes, estabilizantes, dispersantes y más recientemente, sistemas de administración de fármacos [15].

En la reacción de polimerización de glicerol por condensación, las unidades de glicerol se condensan a través de grupos hidroxilo, formando éteres, que pueden tener cadenas carbonadas de longitud y complejidad variada [16]. Estas cadenas crecen continuamente por combinación de otras más cortas, formando en primera medida los dímeros, después los trímeros, los tetrámeros, y así sucesivamente hasta llegar al poliglicerol (figura 2). Ya sea que la condensación ocurra en los grupos hidroxilo primarios o secundarios, la estructura del poliglicerol puede ser, respectivamente, lineal o ramificada [17].

El poliglicerol es un líquido, soluble en agua, no volátil a temperatura ambiente, altamente viscoso, propiedad que aumenta con el peso molecular [18]. Químicamente el poliglicerol está compuesto por una columna vertebral a base de enlaces éter además de presentar gran cantidad de grupos hidroxilo terminales, los cuales confieren al material propiedades altamente polares. La alta

funcionalidad y reactividad de los grupos hidroxilo son la base para la formación de estructuras más complejas tales como hidrogeles [19], soportes para catalizadores [20], y aplicaciones biomédicas [21].

Figura 2. Polimerización de glicerol



El grupo de investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, ha venido desarrollando una serie de investigaciones enfocadas al uso del glicerol para la obtención de poliglicerol y de materiales poliméricos más complejos a partir de este. Una de las investigaciones realizadas es la de Silva y Torres, quienes sintetizaron y caracterizaron nuevos materiales con características de oilgel a partir de poliglicerol [22]. Por su parte, Bravo y Solano sintetizaron y caracterizaron hidrogeles por medio de una reacción de entrecruzamiento entre el poliglicerol y una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante a diferentes relaciones molares [23].

Varios investigadores se han enfocado en el estudio de la polimerización de glicerol. Salehpour y Dubé [19] hacen una comparación entre la polimerización de glicerol utilizando diferentes catalizadores. Investigaron el uso de ácidos minerales y orgánicos, bases y sales a diferentes concentraciones, encontrando que la mayor velocidad de reacción se daba en presencia de H_2SO_4 al 4,8 %wt, temperatura de $140^\circ C$ y presiones menores a 26 KPa. De esta manera, concluyen que al usar el tipo de catalizador y las condiciones antes mencionadas, se logra

obtener poliglicerol de relativo alto peso molecular con mayor conversión de los grupos hidroxilo y mayor presencia de cadenas ramificadas.

De acuerdo a lo anterior y a la experiencia del grupo de investigación en la obtención de poliglicerol, se ha establecido como catalizador el ácido sulfúrico ya que permite mayores conversiones y producción de polímeros con altos pesos moleculares. Adicionalmente, se han establecido temperaturas de reacción y concentraciones de catalizador específicas para obtener poliglicerol lineal o parcialmente ramificado [24].

El propósito de la presente investigación es la obtención de moléculas anfifílicas, con el fin de continuar con la línea de investigación establecida por el grupo de Investigación en Polímeros de obtener nuevos materiales poliméricos a partir de poliglicerol. Las moléculas anfifílicas, desde el punto de vista fisicoquímico, presentan una dualidad polar-apolar. La parte polar o hidrófila contiene heteroátomos como O, S, P o N que pueden encontrarse en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y la parte apolar o hidrófoba es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquilbenceno [25].

La motivación que se tiene para obtener moléculas anfifílicas se basa en su marco de aplicaciones. Estos compuestos son de gran importancia biológica ya que constituyen la base de las bicapas lipídicas a partir de las cuales se forman las membranas que rodean a las células y a los organelos de las mismas. Además de lo anterior, este tipo de moléculas puede tener una amplia gama de aplicaciones tecnológicas por su capacidad de modificar propiedades interfaciales y aumentar la compatibilidad entre dos fases [26]. Entre sus usos más comunes se encuentran los jabones, detergentes, dispersantes, emulsificantes, espumantes, bactericidas, inhibidores de corrosión, antiestáticos, entre otros [27].

Para el caso específico, la idea de sintetizar PGE se hace con el propósito de obtener un material anfílico que favorezca la formación de emulsiones estables. Las emulsiones son una clase de sistemas dispersos formados por la homogeneización o dispersión de dos líquidos inmiscibles, en el que uno de ellos se encuentra distribuido de forma discontinua en el seno del otro, a los que respectivamente se les llama fase dispersa y fase continua [28]. En la mayoría de las emulsiones una de las fases es acuosa y la otra un aceite. Cuando la fase dispersa es el aceite, se les llama emulsiones de aceite en agua O/W y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite W/O. Las emulsiones pueden estabilizarse por medio de agentes tensioactivos o por polímeros anfílicos [29].

Varios estudios han reportado la obtención de este tipo de moléculas a partir de estructuras poliméricas, así por ejemplo, Salminen A. y demás autores [30] sintetizaron copolímeros anfílicos de bloque a través de la reacción de apertura de anillo entre el 2-(1octadecenilo) anhídrido succínico y los grupos hidroxilo terminales del polietilenglicol a temperatura elevada y sin emplear disolvente o catalizador. La facilidad de síntesis y la naturaleza hidrófila/hidrófoba de este tipo de copolímeros los hacen de gran interés como modificadores de superficie. Bing Yu y colaboradores [31] desarrollaron materiales poliméricos anfílicos con adsorción selectiva de moléculas huésped y analizaron sus interacciones. Estos materiales son ampliamente utilizados para aplicaciones en biomedicina y en biociencia, ya que, basándose en su capacidad pueden utilizarse para permitir la liberación temporal controlada de fármacos. Por otra parte, Chen S. y otros autores [32] obtuvieron un poliéster anfílico de alto peso molecular a partir de un diácido y un diol mediante policondensación por fusión, encontrando termosensibilidad del polímero en agregación en agua. Los polímeros termosensibles tienen aplicaciones potenciales en campos como el transporte de fármacos y la ingeniería de tejidos.

En esta investigación la pregunta que se plantea es: ¿Es posible obtener un material de carácter anfifílico a partir de poliglicerol?. El poliglicerol es una macromolécula que contiene gran cantidad de grupos hidroxilo, unidos por un enlace éter, que lo convierten en un material altamente polar. Al reaccionar con ácidos grasos mediante una reacción de esterificación, algunos de los grupos hidroxilo del poliglicerol son sustituidos por las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos proporcionando la parte no polar dentro del nuevo material.

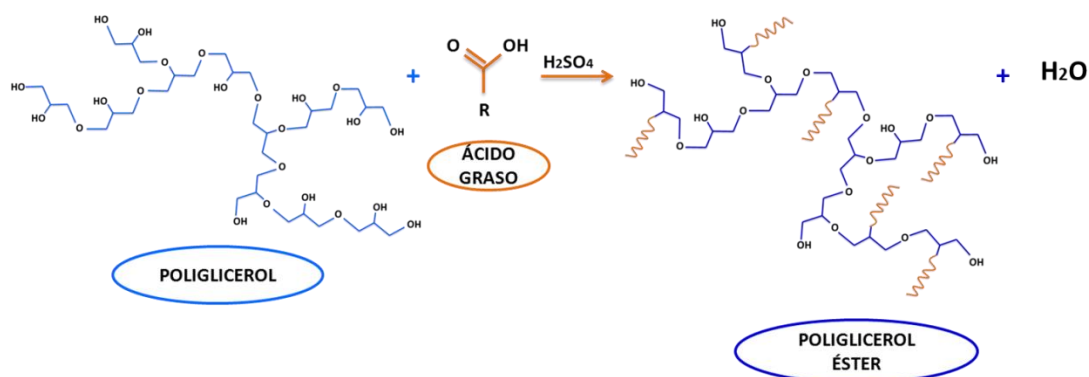
La esterificación de poligliceroles con ácidos grasos proporciona una mezcla cuya composición y propiedades varían según los restos ácidos introducidos y el grado de polimerización del glicerol, generándose productos que van desde muy solubles en agua a muy solubles en grasas [33]. El carácter anfifílico de sus moléculas hace a los poliglicerol éster especialmente adecuados para la estabilización de dispersiones de dos fases tales como emulsiones o suspensiones. Por otra parte, la naturaleza compleja de los ésteres de poliglicerol aún requiere de investigaciones más amplias para una mejor comprensión y optimización de su funcionalidad [34].

Para llevar a cabo la síntesis del poliglicerol éster (PGE), se propone un diseño de experimentos donde factores como el tipo de ácido graso a emplear, la temperatura de esterificación y la relación molar OH/COOH sean evaluados. Los ácidos grasos que se plantean usar en la esterificación son el ácido oleico (AO) y el ácido esteárico (AE), el primero monoinsaturado y el segundo saturado, ambos con cadena de 18 carbonos. Aunque estos dos ácidos presentan la misma longitud de cadena, Fernández y colaboradores [35] reportaron que la presencia de la insaturación en el ácido oleico causa cambios significativos en las propiedades finales de los materiales obtenidos a partir de estos. La variable de respuesta del diseño de experimentos es la capacidad del material para estabilizar sistemas aceite-agua. Para caracterizar el PGE se realizan análisis de espectroscopía infrarroja, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis

termogravimétrico (TGA), y para su evaluación como emulsificante se mide el potencial z mediante dispersión de luz dinámica (DLS).

El proceso de esterificación consiste en: la activación del carbono carboxílico que da lugar al ataque nucleofílico del alcohol, la transferencia de un átomo de hidrógeno al oxígeno del ácido orgánico y la formación final del éster (figura 3). Se ha reportado que la reacción puede ser catalizada por ácidos fuertes como ácido sulfúrico, APTSA y ácido fosfórico [10]. De acuerdo a ello, el catalizador utilizado en la polimerización (H_2SO_4) es también utilizado en la esterificación, siendo suficiente para catalizar ambas reacciones, por lo anterior el producto se obtiene en dos pasos de síntesis consecutivos.

Figura 3. Esterificación de poliglicerol



Vasil y colaboradores [36] sintetizaron ésteres de poliglicerol (obtenido a partir de glicidol, monómero tóxico) mediante esterificación parcial de poligliceroles hiperramificados con cloruros de ácidos grasos, para obtener estructuras anfifílicas y estudiar su comportamiento en soluciones acuosas. Martijn Q. Slagt y demás autores [37], polimerizaron glicidol por polimerización aniónica ramificada con apertura de anillo, dando lugar a la formación de poligliceroles hiperramificados altamente hidrófilos. Posteriormente esterificaron cierta fracción de los poligliceroles obtenidos con cloruro de palmitoil para producir nanocápsulas

molecularmente anfífilas. Estas nanocápsulas son solubles en disolventes orgánicos apolares y pueden ser utilizadas para encapsular dentro de ellas complejos hidrófilos de metales de transición de forma no covalente. Sin embargo, si se tienen en cuenta consideraciones ambientales, estas estrategias de polimerización son menos atractivas que la esterificación directa de glicerol.

Por otro lado, se ha estudiado la obtención de ésteres derivados de glicerol y ácidos grasos. Estos ésteres pueden ser obtenidos a partir de la esterificación directa de ácidos grasos con glicerol [38]. Una de las investigaciones realizadas ha sido la de Macierzanka y Szeląg [39], quienes evaluaron la cinética de esterificación de glicerol con cuatro ácidos grasos (laúrico, $C_{12:0}$; mirístico, $C_{14:0}$; palmítico, $C_{16:0}$ y esteárico, $C_{18:0}$). Estos autores concluyen que tanto el incremento en la temperatura como en la concentración de catalizador aumenta la tasa de esterificación; mientras que el incremento en la longitud de la cadena del ácido graso hace que la tasa de esterificación disminuya.

Este trabajo de investigación se encuentra estructurado en tres partes principales. La primera parte hace referencia a la metodología experimental empleada para el desarrollo del objetivo propuesto, en la cual se presenta el diseño de experimentos, los procedimientos de polimerización y esterificación, las técnicas de caracterización de los polímeros obtenidos y la evaluación de los mismos como emulsificantes. Posteriormente se presentan los análisis de los resultados obtenidos para definir las propiedades finales del material producido, y un análisis estadístico del potencial z para evaluar su capacidad de estabilizar sistemas aceite-agua. Finalmente se presentan las conclusiones y las recomendaciones del trabajo desarrollado.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1.1 REACTIVOS Y MATERIALES

La experimentación se realiza usando glicerol al 85% v/v (Merck), ácido sulfúrico con pureza del 95% (Merck), ácido esteárico con pureza del 97% (Merck) y ácido oleico comercial (Laboratorios León). La composición del ácido oleico utilizado se presenta en la tabla 1. La 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.

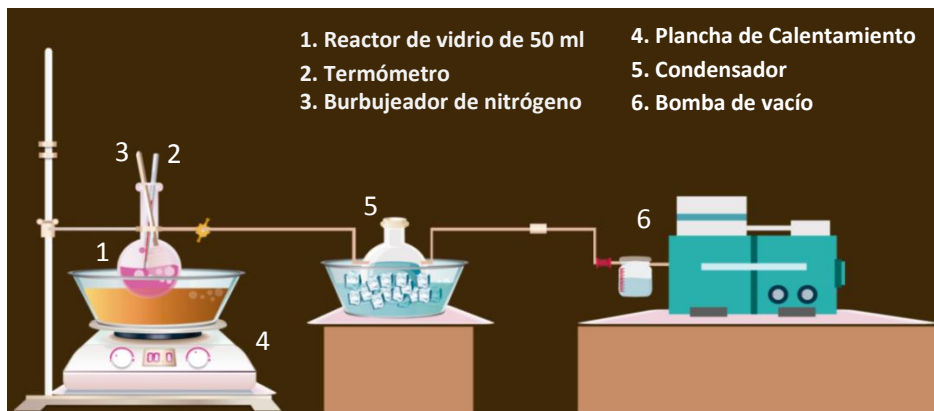
Tabla 1. Composición del ácido oleico

Ácido graso	Porcentaje (%)
Palmítico (C16:0)	9,0828
Esteárico (C18:0)	8,1245
Oleico (C18:1n9c)	32,1425
Linoleico (C18:2n6c)	36,3093
Linolenico (C18:3n3)	3,5647
Eicosanoico (C20:1)	4,0572
Otros	6,719

Las dos reacciones, polimerización y esterificación, se llevan a cabo en el mismo montaje (figura 4), ocurriendo primero la polimerización y a continuación la esterificación. Se utiliza un reactor de vidrio con capacidad de 50 ml y con tres entradas en la parte superior: una para el burbujeador de nitrógeno necesario para mantener un ambiente inerte y un mayor contacto entre los reactivos, otra para el termómetro, y una última para el ingreso del catalizador y los reactivos. También presenta una salida lateral con una válvula de escape para el vapor de agua, esta salida conecta a un condensador, el cual a su vez conecta a una bomba de vacío ($22 \text{ in Hg} \sim 0,735 \text{ atm}$) que permite que las reacciones se lleven a cabo de manera

continua. El reactor es ubicado en un baño de aceite mineral sobre una plancha de calentamiento para mantener la reacción a una temperatura específica.

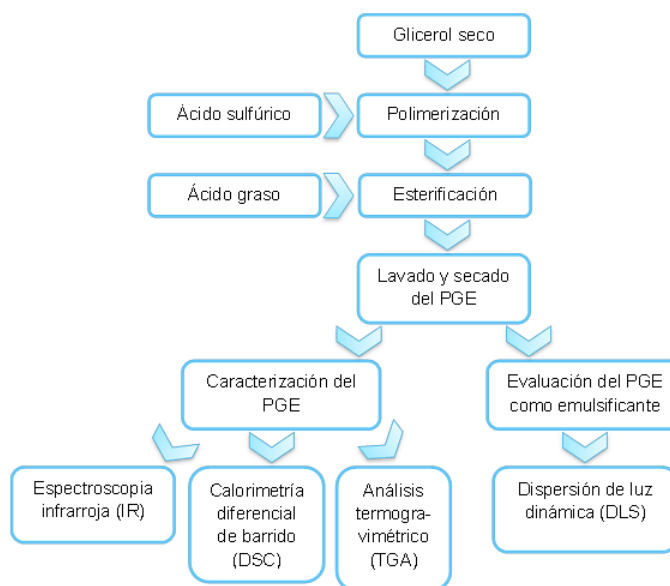
Figura 4. Montaje experimental para la polimerización y la esterificación.



1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

En la figura 5 se muestra la secuencia del trabajo desarrollado para la obtención de moléculas anfifílicas.

Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización del PGE.



1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.3.1 Polimerización de glicerol. El proceso de polimerización se realiza siguiendo el protocolo mostrado en el ANEXO C, bajo las condiciones presentadas en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de polimerización

Condiciones de reacción	Datos
Glicerol seco	20 mL
Catalizador	5,2 % p/p
Tiempo de reacción	4 min
Temperatura	170°C

1.3.2 Esterificación de poliglicerol. La reacción de esterificación se lleva a cabo en el mismo equipo utilizado para la polimerización de glicerol. Una vez finalizada la polimerización se procede a adicionar el ácido graso en el reactor. La cantidad de ácido graso a emplear se determina dependiendo de la relación molar OH/COOH (ver ANEXO A).

Para desarrollar el proceso se plantea un diseño de experimentos 2^k , siendo 2 el número de niveles y k el número de factores o variables a evaluar. Se determinan los factores que se muestran en la tabla 3 y se obtiene un total de 8 experimentos (ver ANEXO B), para cada uno de los cuales se realiza su respectiva réplica. Los pasos a seguir en el proceso de esterificación se muestran en el ANEXO C.

Tabla 3. Condiciones de esterificación

Factores	Niveles
Tipo de ácido	Ácido oleico (AO) y Ácido esteárico (AE)
Temperatura de esterificación	170 y 130°C
Relación molar OH/COOH	1:0,8 y 1:0,2

En adelante se utilizará la nomenclatura $PGE_{x,y,z}$, donde x hace referencia al tipo de ácido graso, y a la temperatura de esterificación y z a la relación molar OH/COOH.

1.4 CARACTERIZACIÓN DEL PGE

1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica se efectúa para identificar los diferentes grupos funcionales presentes en los PGE sintetizados. Las muestras fueron introducidas en un espectrofotómetro BRUKER modelo Tensor 27, el cual proporcionó un espectro de transmitancia de acuerdo a la particularidad de cada muestra.

1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se realizan pruebas DSC para determinar temperaturas de transición vítrea y puntos de fusión de los PGE obtenidos. Las condiciones establecidas fueron: calentamiento inicial hasta 120°C, enfriamiento hasta -20°C (con el fin de borrar la historia térmica del material) y calentamiento final hasta 100°C con una rampa de 10°C/min y un flujo constante de Nitrógeno de 50 mL/min, utilizando un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido Discovery Series TA Q20 y una tecnología de sensor Tzero.

1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA). Este análisis permite conocer las propiedades térmicas del material obtenido, por medio de un registro continuo de la medición de la pérdida de masa en función del aumento de la temperatura, con la Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 1-0207. Se empleó un rango de temperatura de 27 a 600°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno a razón de 5 ml/min a fin de evitar degradación termo oxidativa.

1.5 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE

1.5.1 Preparación de emulsiones. Para el desarrollo de esta etapa se preparan emulsiones tipo W/O y O/W utilizando aceite de palma comercial, agua destilada, y como emulsificante, los PGE sintetizados. Para preparar las emulsiones se eligen las ocho muestras que se consideran más óptimas entre los experimentos realizados y sus respectivas réplicas. Se planteó un protocolo de preparación de emulsiones variando la composición de las fases con relaciones 30/70 (30% de agua y 70% de aceite) y 70/30 (70% de agua y 30% de aceite), con un porcentaje de emulsificante (PGE) del 10% p/v con respecto al volumen total. Los pasos realizados para obtener las emulsiones cuando el emulsificante empleado es PGE sintetizado con AO y PGE sintetizado con AE, respectivamente, se presentan en el ANEXO D.

1.5.2 Potencial z mediante dispersión de luz dinámica (DLS). Teniendo en cuenta que el potencial z es un factor importante al momento de evaluar la estabilidad física de una emulsión, se realiza la medición de su valor en cada una de las emulsiones preparadas, a fin de determinar la fuerza de repulsión existente entre las moléculas de las dispersiones a estudiar. El equipo empleado es un Zetasizer nano ZS 90 Malvern con celda de poliestireno.

Para la medición del potencial z se diluyen en agua las emulsiones y se mide previamente el índice de refracción y el valor de absorbancia de cada una de ellas (ver ANEXO E), para esto, cada muestra se pasa primero por un refractómetro y luego por un espectrofotómetro UV-2401 PC.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL PGE

2.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se realiza un análisis de los espectros de infrarrojo obtenidos para cada polímero sintetizado, a fin de determinar los grupos funcionales presentes en su estructura. En las figuras 6 y 7 se presentan los espectros de los PGE sintetizados con AO y AE, respectivamente, y en los dos casos se hace una comparación con el espectro del compuesto base PG. En las gráficas correspondientes al PGE se especifican la relación molar OH/COOH y la temperatura a la cual se esterificó.

Figura 6. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con AO

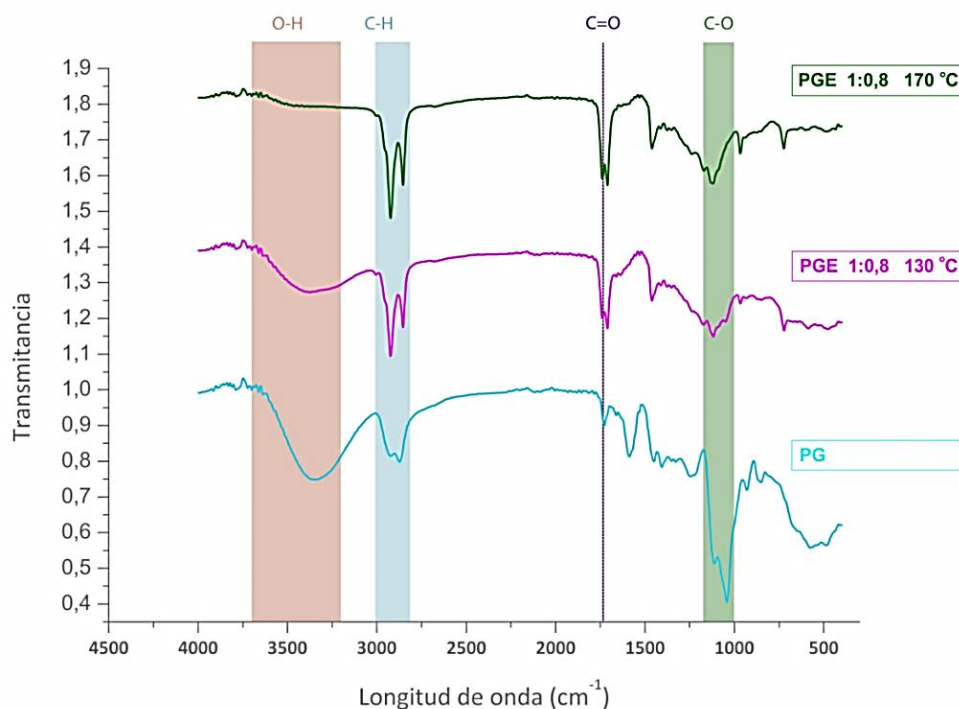
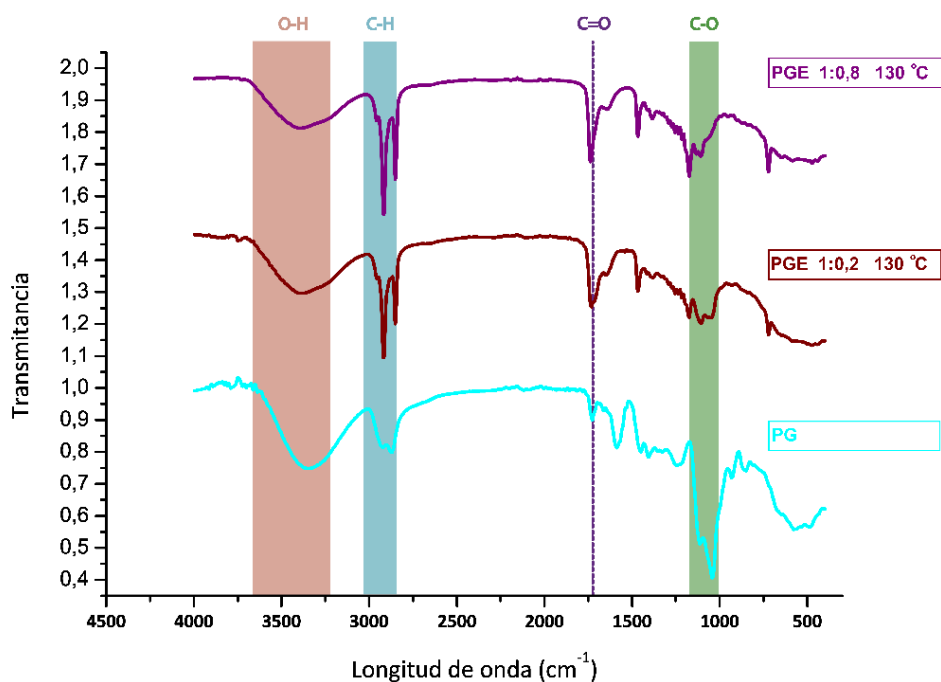


Figura 7. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con AE



En los espectros hallados se puede observar la banda característica del grupo hidroxilo O-H en la región comprendida entre 3600 y 3200 cm^{-1} , además del grupo éter C-O característico de la estructura central inerte del PG comprendido en el rango de 1200 a 1000 cm^{-1} . Los espectros correspondientes a los PGE, presentan un aumento en la intensidad de la banda del grupo funcional C=O (1740 cm^{-1}) y una disminución de la banda del grupo O-H en comparación con el espectro del PG. Esto debido a la reacción de esterificación entre el PG y los ácidos carboxílicos de los ácidos grasos. También se observa una región que abarca un rango de 3000 a 2800 cm^{-1} , correspondiente al grupo C-H que es aportado por las largas cadenas carbonadas de los ácidos grasos.

Para el caso en que el PGE es sintetizado con AO (figura 6), la presencia de ésteres se ve favorecida con el aumento de la temperatura, es decir, al aumentar la temperatura de esterificación se observa un incremento en la intensidad de la

banda correspondiente al grupo éster C=O. Este comportamiento se ve acompañado por la disminución de la intensidad de la banda correspondiente al grupo O-H. Este hecho podría llevar a pensar que la esterificación de PG con AO presenta altas conversiones a mayores temperaturas, lo cual estaría de acuerdo con lo encontrado por Macierzanca [39] en su estudio de la cinética de esterificación de glicerol con diferentes ácidos grasos.

En el caso del PGE sintetizado con AE (figura 7), se puede apreciar que cuando la esterificación se realiza a una relación molar OH/COOH 1:0,8, la presencia del grupo éster es mayor comparada con el PGE esterificado a una relación molar 1:0,2. La razón de que esto suceda puede deberse a que una mayor cantidad de grupos hidroxilo del PG reaccione con los grupos carboxilo del ácido esteárico, quedando menos grupos O-H libres a medida que incrementa la concentración de AE.

De acuerdo a los espectros mostrados se puede concluir que la reacción de esterificación entre el PG y los ácidos grasos se dio satisfactoriamente. Los grupos funcionales O-H (polar) y C-H (no polar) presentes en la estructura química del PGE, confirman la obtención de moléculas anfífilas como era de esperarse. Este tipo de moléculas son clasificadas como no-iónicas debido a que en presencia de agua, los grupos hidroxilo presentes, no suelen formar iones.

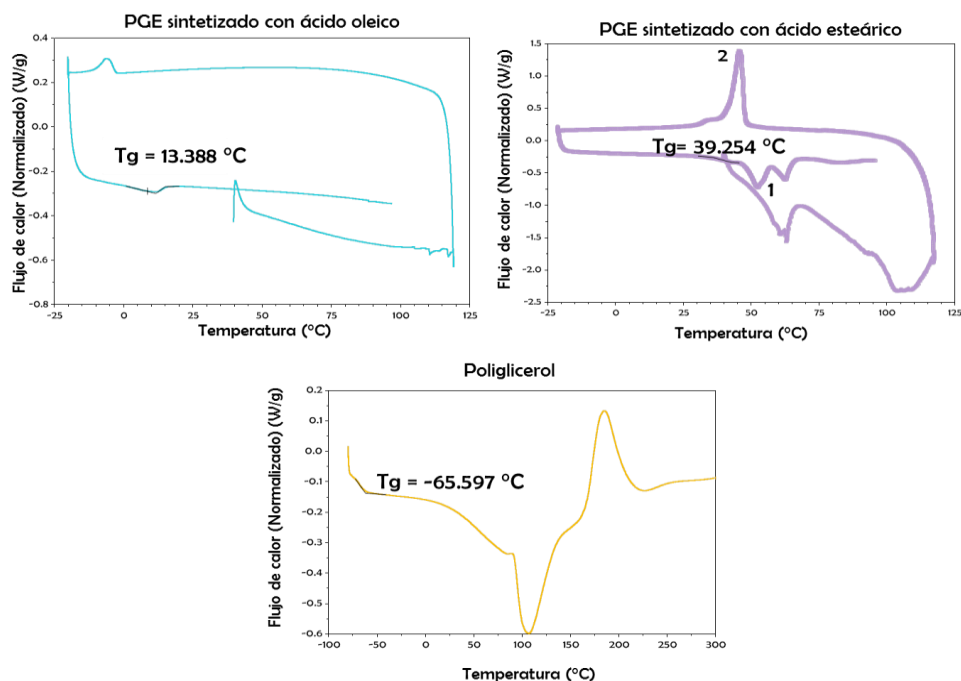
2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido corresponden a $PGE_{A,O,130,1:0,8}$, $PGE_{A,E,130,1:0,8}$ y PG. En la figura 8 se observa que la temperatura de transición vítrea del PG es negativa, mientras que las temperaturas de transición vítrea de los PGE son positivas, por lo que probablemente la reacción de esterificación proporciona el desplazamiento de las temperaturas de transición vítrea. Este fenómeno puede ser atribuido a que la presencia de cadenas hidrocarbonadas

asociadas a la estructura del polímero dificulta el movimiento interno de las cadenas poliméricas.

Además se puede observar que el tipo de ácido graso utilizado para la síntesis del PGE influye en las propiedades térmicas del material, ya que la muestra sintetizada con AE ($T_g = 39,245\text{ °C}$) presenta una mayor temperatura de transición vítrea con respecto a la muestra sintetizada con AO ($T_g = 13,388\text{ °C}$), posiblemente debido a las características físicas del AE (estado físico sólido y punto de fusión de 69 °C).

Específicamente, el termograma para el PGE obtenido a partir de AE presenta mayor cantidad de picos. El AE es un compuesto sólido a temperatura ambiente y su punto de fusión se presenta a 69 °C aproximadamente (ver ANEXO G). Esto se ve reflejado en el termograma con los picos 1 y 2, los cuales muestran la fusión (en calentamiento) y cristalización (en enfriamiento) respectivamente.

Figura 8. Termogramas obtenidos por DSC



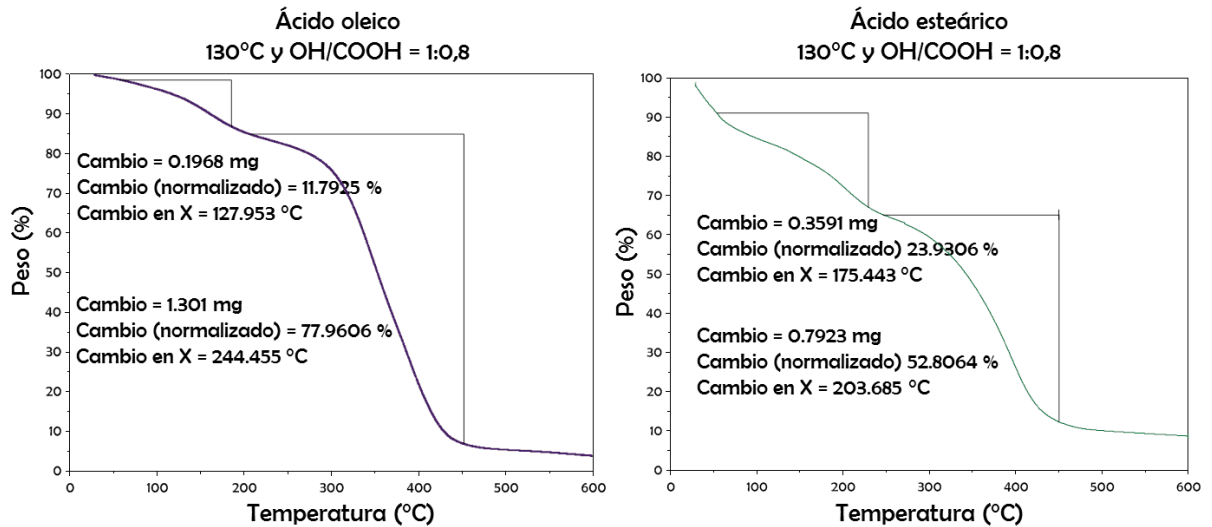
2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA). En la figura 9 se puede observar la pérdida de peso del material sintetizado en función de la temperatura. Una de las gráficas corresponde a la muestra de $PGE_{A.O,130,1:0,8}$ y la otra corresponde a la muestra de $PGE_{A.E,130,1:0,8}$. En los dos termogramas se distinguen dos pérdidas de peso. Para el PGE sintetizado con AO, la primera es del 11% a 127°C y la segunda del 77% a 244°C. Para el PGE sintetizado con AE, la primera es del 23% a 175°C y la segunda del 52% a 203°C. La primera pérdida de peso es probablemente consecuencia de la pérdida de agua y de material que no se alcanzó a esterificar (ácido graso y/o poliglicerol) y la segunda pérdida de peso corresponde a la degradación del material. Teniendo en cuenta lo anterior, se observa que para el PGE obtenido con AE la pendiente correspondiente a la segunda pérdida de peso es menor a la observada en el termograma del PGE sintetizado con AO, lo que podría deberse a que este material presenta una descomposición más lenta debido a la estructura interna del PGE y a las propiedades físicas del AE.

Esto concuerda con la investigación realizada por Fernández y demás autores [35] quienes encontraron que la presencia de ácido esteárico en las películas de proteína de suero (WPI) redujo su flexibilidad, aumentó la resistencia a la tracción y causó una importante disminución de la permeabilidad al vapor de agua. Las diferencias encontradas entre ácidos grasos saturados e insaturados sobre las diferentes propiedades analizadas, son probablemente debido al punto de fusión de los ácidos grasos, ya que los ácidos grasos insaturados son líquidos a temperatura ambiente y por lo tanto proporcionan mayor movilidad a la estructura de los materiales.

En el ANEXO H aparecen dos termogramas más obtenidos por TGA, uno corresponde a $PGE_{A.O,130,1:0,2}$ y el otro corresponde a $PGE_{A.E,130,1:0,2}$. Al disminuir la relación molar, la pérdida de peso ocurre más rápidamente para el

PGE sintetizado con AO, mientras que para el PGE sintetizado con AE la pérdida de peso ocurre más lentamente.

Figura 9. Termogramas obtenidos por TGA



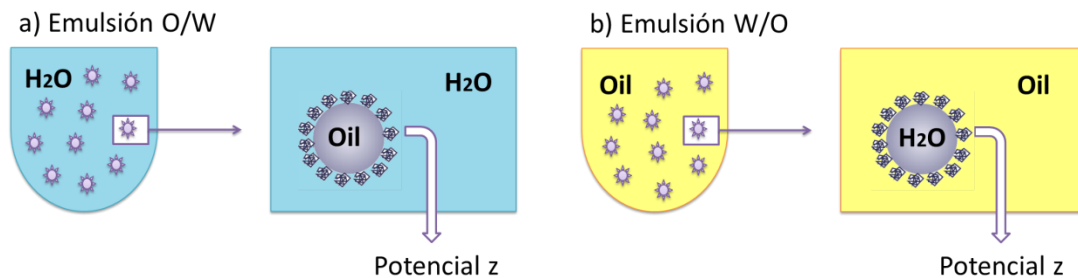
2.2 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE

2.2.1 Mecanismo de estabilización planteado. Teniendo en cuenta la naturaleza no-iónica del PGE, se considera que pueden estar ocurriendo dos mecanismos de estabilización. El primero y el que principalmente se da es la repulsión estérica [40], que consiste en la adsorción del polímero sobre la superficie de las partículas presentes en el sistema de emulsión aceite-agua [41] (figura 10). Al presentar las partículas este recubrimiento polimérico y al irse aproximando una a la otra, a cierta distancia las ramificaciones de los polímeros comienzan a superponerse y la densidad del segmento de polímero se incrementa, resultando en una presión osmótica y una energía de interacción repulsiva [42]. El segundo mecanismo es la repulsión electrostática debido a las cargas superficiales que pueden existir incluso en ausencia de emulsificante [43]. Se ha demostrado que la carga eléctrica puede resultar cuando dos líquidos, con diferentes constantes dieléctricas se

mezclan, y que el de constante dieléctrica más alta está siempre positivamente cargado, mientras que el otro, de constante dieléctrica más baja, está siempre cargado negativamente [44].

Una forma de cuantificar estos fenómenos es por medio del potencial z, el cual es una medida de la fuerza de repulsión que existe entre átomos, moléculas, y partículas en un líquido, y además, es un parámetro electrostático importante como índice de medida que evalúa la estabilidad de las dispersiones [45,46]. Si los valores de potencial z son más positivos que +30 mV o más negativos que -30 mV, quiere decir que las partículas se repelen fuertemente entre sí y no hay tendencia a flocular, obteniendo así suspensiones estables. Sin embargo, si los valores de potencial z están dentro del rango de -30 mV a +30 mV, entonces no hay fuerza para impedir que las partículas se unan y floculen, resultando en una suspensión inestable [47].

Figura 10. Potencial z en sistemas de emulsión



2.2.2 Análisis estadístico del potencial z. Se realizaron pruebas preliminares con el fin de evaluar el efecto del tipo de emulsión (O/W, W/O), el ácido graso (AO, AE), la temperatura de esterificación (130, 170°C) y la relación molar OH/COOH (1:0,2, 1:0,8) sobre el potencial z. Del análisis estadístico de estos resultados se pudo concluir dos cosas. En primer lugar, debido a la longitud de cadena de los ácidos empleados (AO y AE) se favorece la formación de emulsiones W/O, ya que

presentaron potenciales z más negativos en comparación con los obtenidos para las emulsiones O/W. En segundo lugar, se observó que las emulsiones preparadas con el PGE modificado con AE no pueden ser caracterizadas por medio del potencial z. Esto es debido a que las mediciones fueron realizadas a una temperatura máxima de 50°C y este ácido presenta una temperatura de fusión de 69°C, por lo cual en dichas mediciones se encuentra en estado sólido, presentando poca flexibilidad de las cadenas hidrocarbonadas. Cabe mencionar que la medición no pudo realizarse a una temperatura mayor por restricciones del equipo. (Detalles de los resultados del análisis estadístico en el ANEXO I).

Teniendo en cuenta lo anterior, se decide profundizar en el análisis del PGE modificado con AO. Para esto se propone un diseño de experimentos con el fin de determinar el efecto que tiene la relación molar OH/COOH, la temperatura a la cual se realiza la medición del potencial z y la temperatura de esterificación, sobre el potencial z de las emulsiones tipo W/O preparadas con este ácido. El resultado del análisis estadístico (tabla 4) muestra que el factor más significativo de este diseño es la relación molar OH/COOH (valor-p <0,0001), ya que al formar la emulsión con PGE-AO guardando una relación OH/COOH 1:0,8 se originan valores de potencial z más negativos que los obtenidos en la emulsión con PGE-AO guardando una relación OH/COOH 1:0,2, como se observa en la figura 11. Lo anterior significa que, cuando la molécula de PGE-AO tiene mayor presencia de cadenas hidrocarbonadas que grupos funcionales OH, se produce mayor estabilidad en la emulsión W/O. Lo anterior era de esperarse ya que el material presenta mayor fracción hidrofóbica que hidrofílica.

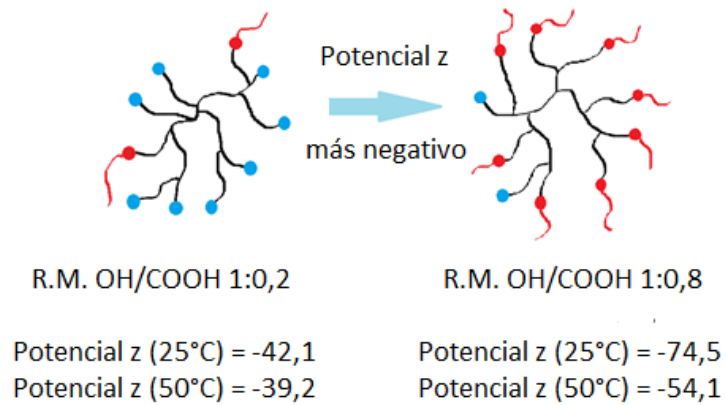
Tabla 4. Análisis ANOVA para el potencial z de las muestras preparadas con PGE sintetizado con AO

Factores	Valor-p
Modelo	<0,0001
Relación molar OH/COOH	<0,0001
Temperatura de medición	0,0009
Temperatura de esterificación	0,2567
Relación molar OH/COOH / Temperatura de medición	0,0065

El factor temperatura da información sobre la temperatura a la cual se forma una emulsión más estable. Se encontró que este factor (valor-p 0,0009) presenta un nivel de significancia menor, sin embargo tiene efecto sobre la variable de respuesta, ya que al cambiar la temperatura de medición del potencial z de 25 a 50°C, genera emulsiones con potenciales z menos negativos (ver ANEXO I, gráfica I1), es decir, menos estables. Una posible explicación a este comportamiento puede ser que a medida que se aumenta la temperatura, de 25 a 50 °C, las interacciones existentes entre el agua de la emulsión y los grupos O-H del PGE sean mayores y más fuertes, haciendo que la emulsión tienda a invertirse (O/W). Esto lo podemos ver evidenciado en algunas de las muestras, por ejemplo, la emulsión formada con $PGE_{A.0,170,1:0,8}$ presenta un valor de potencial z más negativo cuando la emulsión es del tipo O/W (-52,3) en comparación al valor obtenido cuando la emulsión es del tipo W/O (-47,8).

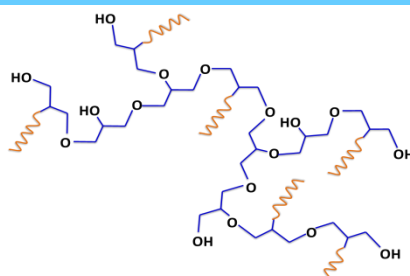
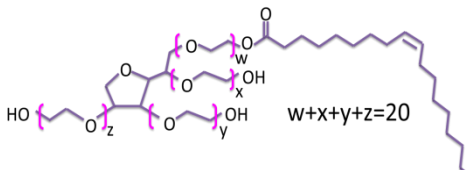
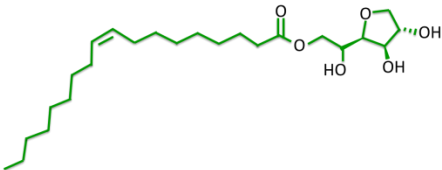
Finalmente se observa que la temperatura de esterificación del PGE-AO con el cual se estabilizan las emulsiones, no tiene un efecto significativo sobre el potencial z (valor-p 0,2567). De lo anterior se puede concluir que la relación molar OH/COOH 1:0,8 y la medición del potencial z realizada a una temperatura de 25°C, favorecen la obtención de potenciales z más negativos, es decir de emulsiones más estables.

Figura 11. Potencial z y relación molar OH/COOH



Con el fin de comparar el desempeño del PGE-AO con emulsificantes comerciales de la misma naturaleza no-iónica, se realizaron pruebas de estabilización de emulsiones con Tween 80 (polieter con 20 óxidos de etileno por molécula, monoesterificado con ácido oleico) y Span 80 (éster de sorbitán y ácido esteárico), manteniendo las mismas condiciones de las emulsiones preparadas con PGE-AO. En la tabla 5 se presenta la comparación entre los resultados obtenidos para estos ensayos: HLB (equilibrio hidrofílico-lipofílico), potencial z medido a 25 °C y diámetro promedio de partícula en la emulsión, medido por medio de dispersión de luz dinámica (DLS).

Tabla 5. Comparación de $PGE_{A.O,170,1:0,8}$ con emulsificantes comerciales

Emulsificante	Estructura	Valor HLB	Potencial zeta [mV]	Tamaño de partícula [nm]
PGE		8,43	-49,8	209,5
Tween 80		15	-34,4	479,4
Span 80		4,3	-51,0	250,9

De acuerdo a las mediciones realizadas, la emulsión con PGE presentó un potencial z de -49,8. Respecto a este se obtuvo un valor menos negativo con el Tween 80 (-34,4) y un valor más negativo con el Span 80 (-51,0). Esto se debe a que el Tween 80 es un emulsificante mayormente hidrófilo y se utiliza para la estabilización de emulsiones tipo O/W, por tanto es de esperar que no estabilice emulsiones tipo W/O. Por otra parte, aunque el PGE y el Span 80 son emulsificantes mayormente lipófilos y se usan para la estabilización de emulsiones W/O, el hecho de que el Span 80 presente un potencial z más negativo al del PGE puede deberse a la diferencia en sus valores HLB, siendo menor el del Span 80 (4,3). Respecto al tamaño de partícula es coherente que el que presentó un

potencial z menos negativo tenga el mayor diámetro promedio por formar emulsiones menos estable.

De estos resultados vale la pena resaltar que el valor HLB del PGE-AO fue determinado teóricamente mediante la expresión:

$$HLB = 7 + \sum \text{Números de grupo hidrofílico} + \sum \text{Números de grupo lipofílico} [48]$$

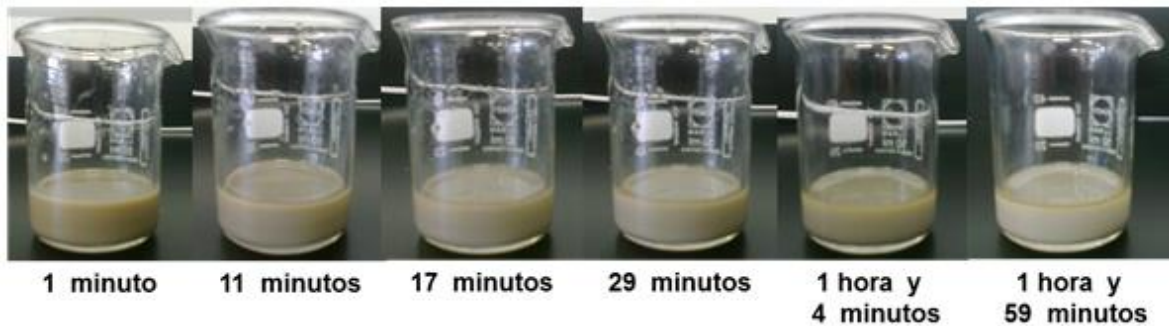
Donde los números de grupo hidrofílicos y lipofílicos son:

- Grupo hidrofílico: -OH libre.....1,9
- Grupo lipofílico: cadena carbonada.....-0,475

2.2.3 Prueba del tiempo de desestabilización de la emulsión. Se preparan cuatro emulsiones a diferentes temperaturas, con el fin de realizarles un seguimiento durante el tiempo que permanecen estables. Con la muestra de ***PGE*_{A.O,170,1:0,8}** se prepara una emulsión a 25°C y otra a 50°C. También se utiliza una muestra de ***PGE*_{A.E,170,1:0,8}** para preparar una emulsión a 75°C y otra a 95°C (temperaturas superiores al punto de fusión del ácido esteárico).

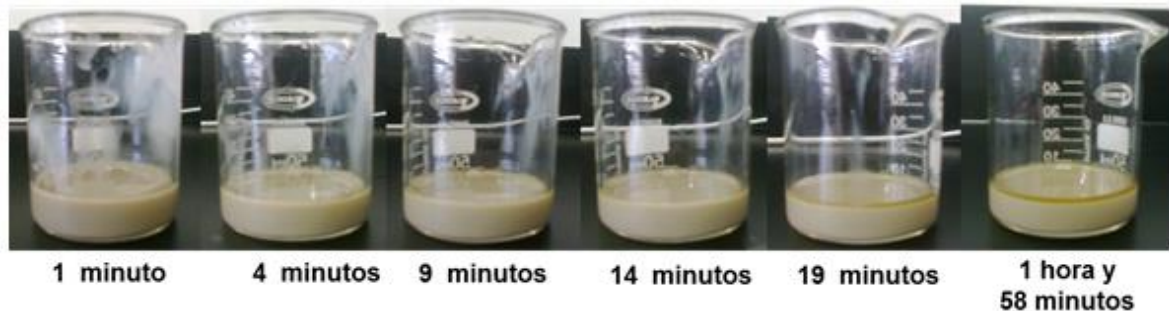
La emulsión preparada a 25°C con PGE-AO se empieza a desestabilizar aproximadamente al transcurrir 1 hora y 17 minutos, se observa una capa muy delgada de color amarillo en la parte superior de la emulsión (posiblemente sea aceite) mientras que el resto de la emulsión permanece estable.

Figura 12. Emulsión tipo W/O preparada a 25°C utilizando como emulsificante PGE-AO



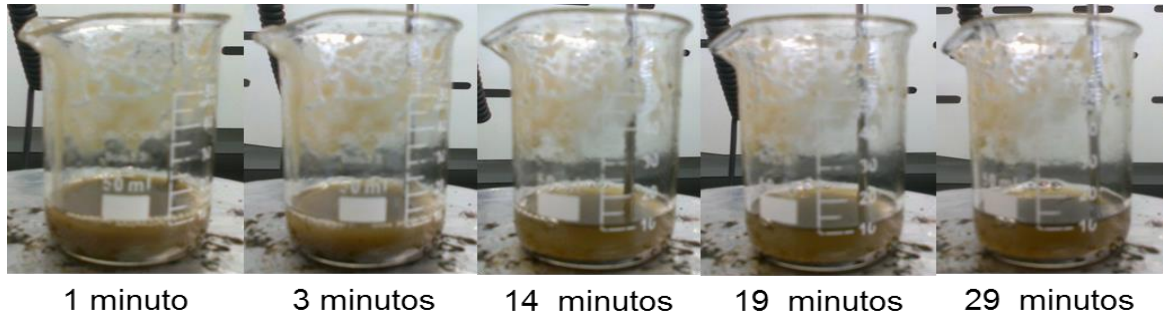
La emulsión preparada a 50°C con PGE-AO se empieza a desestabilizar aproximadamente a los 19 minutos. Este proceso ocurre más rápido que en el caso anterior, hecho que se confirma con los valores de potencial z menos negativos en comparación con la emulsión preparada a 25°C.

Figura 13. Emulsión tipo W/O preparada a 50°C utilizando como emulsificante PGE-AO



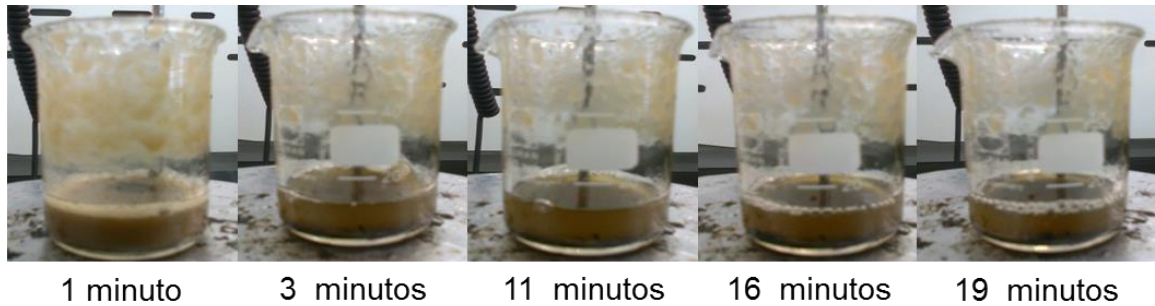
La emulsión preparada a 75°C con PGE-AE se empieza a desestabilizar al transcurrir 3 minutos (manteniendo la temperatura a 75°C), a partir de ese momento puede observarse la formación de dos fases, quedando la más densa en la parte superior y la menos densa en el fondo del recipiente.

Figura 14. Emulsión tipo W/O preparada a 75°C utilizando como emulsificante PGE-AE



La emulsión preparada a 95°C con PGE-AE se empieza a desestabilizar de igual manera transcurridos 3 minutos (manteniendo la temperatura a 95°C).

Figura 15. Emulsión tipo W/O preparada a 95°C utilizando como emulsificante PGE-AE



Las emulsiones con PGE-AO presentan el mismo comportamiento en cuanto al tipo de desestabilización, ya que puede apreciarse una capa fina de diferente color formada en la parte superior de la emulsión. Posiblemente el mecanismo por medio del cual estas emulsiones se hacen inestables sea la coalescencia. Este proceso implica la unión de varias gotas para formar otras más grandes a causa de las colisiones entre partículas. El choque entre ellas hace que las partículas se unan irreversiblemente y formen una partícula esférica que tiene el volumen de la suma de las partículas que colisionan [25]. De acuerdo con Marfisi [49], un aumento en la temperatura incrementa la velocidad de separación de las fases y

por ende, la tasa de coalescencia. Esto se debe a un aumento de la diferencia de densidad entre las fases.

Por otra parte, las emulsiones con PGE-AE se vuelven inestables debido a la separación espontánea de las fases o sedimentación.

3. CONCLUSIONES

La reacción de esterificación entre el poliglicerol y los ácidos grasos se dio satisfactoriamente ya que en los espectros infrarrojos se puede evidenciar notablemente la presencia de grupos funcionales O-H (polar) y C-H (no polar) en la estructura química del PGE, esto confirma la obtención de moléculas anfifílicas.

El análisis de los valores de potencial z permitió establecer que el PGE sintetizado forma emulsiones más estables cuando el tipo de emulsión es W/O, el ácido graso es el ácido oleico, la relación molar OH/COOH es 1:0,8 y el potencial z es medido a 25°C.

Teniendo en cuenta la estructura de los ácidos grasos, se encontró que la presencia de la insaturación en el ácido oleico le confiere mayor flexibilidad a la molécula de PGE, proporcionando emulsiones más estables.

4. RECOMENDACIONES

Realizar emulsiones evaluando diferentes tipos de solvente, concentraciones de emulsificante, relaciones entre las fases aceite-agua, velocidades y tiempos de agitación, con el fin de determinar las condiciones más óptimas para que las emulsiones permanezcan estables durante un tiempo prolongado.

Sintetizar PGE utilizando ácidos grasos con diferentes longitudes de cadena para poder establecer cómo afecta este parámetro la estabilidad de las emulsiones.

Estudiar y determinar la formulación óptima de las emulsiones preparadas con PGE-AO.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARRAZO, Paola María; GONZÁLEZ ESTÉVEZ, Virginia; PICCHIO, Matías Luis. Evaluación de procesos de transformación de glicerina. Universidad Tecnológica Nacional, Villa María, Argentina.
- [2] DA SILVA, G.P.; MACK, M. and CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances*, 2009. 27(1): p. 30-39.
- [3] CORPODIB, U.I. Programa estratégico para la producción de biodiesel - combustible automotriz a partir de aceites vegetales. Fedepalma, 2003.
- [4] KATRYNIOK, B., *et al.* Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, 2010. 12(12): p. 2079-2098
- [5] AIMARETTI, Nora, *et al.* Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. *Invenio*, vol. 11, núm. 20, junio, 2008, pp. 137-144.
- [6] NEGI, D., *et al.* *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (2007) 83.
- [7] NOLLER, C. *Chemistry of organic compounds*, 3° ed., Londres (1966).
- [8] FESSENDEN, R. and FESSENDEN, J. *Química orgánica*, 2° ed., Argentina (1983).
- [9] OTERA, J. *J. Chem. Rev.* 93 (1993) 1449.
- [10] MARTÍNEZ MARTÍNEZ, Darío Fernando. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de pvc. Tesis Mag. Sc. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2010.
- [11] FERRETTI, Cristian Alejandro. Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos. Universidad nacional del litoral, 2010.
- [12] ZHENG, Y., CHEN, X. and SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an Important biorefinery feedstock. *Chemical Reviews*, 2008. 108(12).

- [13] WADE, L. Química Orgánica, 5ta. Ed., Pearson Prentice Hall (2004).
- [14] JEROMIN, L.; WOZNY, G. and LI, P. US Patent 6,127,561 (2000).
- [15] SIVAIAH, M.V., *et al.* Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, 2012. 198(1): p. 305 - 313.
- [16] MEDEIROS, Miguel de A., *et al.* Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 20, núm. 3, 2010, pp. 188-193.
- [17] LÓPEZ CARRASQUERA, Francisco. *Fundamentos de Polímeros*. Universidad de los Andes, Mérida, 2004.
- [18] ADELI, M., *et al.* Carbon nanotubes-graft-polyglycerol: Biocompatible hybrid materials for nanomedicine. *Polymer*, 2009. 50(15): p. 3528-3536.
- [19] SALEHPOUR, S.; ZULIANI, C.J. and DUBÉ, M. A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012.114(1): p. 92-99.
- [20] THENGARAI, V.S.; KEILITZ, J. and HAAG, R. 2014. Hyperbranched polyglycerol supported ruthenium catalysts for ring-closing metathesis. *Inorganica Chimica Acta*, 409, 179-184.
- [21] STEINHILBER, D., *et al.* 2013. Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules. *J Control Release*, 169, 289-95
- [22] SILVA SUPELANO, Sandra Lorena y TORRES JIMÉNEZ, Carlos Mario. *Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol*. Universidad Industrial de Santander. 2014.
- [23] BRAVO SANABRIA, Cesar Augusto y SOLANO DELGADO, Leidy Carolina. *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante*. Universidad Industrial de Santander, 2014.

- [24] 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.
- [25] FERNÁNDEZ ARTEAGA, Alejandro. Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones o/w. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Granada, España, 2006.
- [26] HUANG, Ching-I; CHIOU, Yu-Jeng and LAN, Yi-Kang. Phase behavior of an amphiphilic molecule in the presence of two solvents by dissipative particle dynamics. *Polymer*, 2007.48: p. 877-886.
- [27] PÉREZ PAÉZ, Rocio. Aplicación de microondas en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua(o/w). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2009.
- [28] DELGADO PARRA, Nacarid del Valle. Estabilización de emulsiones de crudo pesado en agua con mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos y aminos como co-surfactantes. Tesis de maestría. Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 2007.
- [29] ARANBERRI, I., *et al.* Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Volumen 7(3), 2006.
- [30] SALMINEN, Arto, *et al.* Characterization of amphiphilic hydrocarbon modified Poly (ethylene glycol) synthesized through ring-opening reaction of 2-(1-octadecenyl) succinic anhydride. *European Polymer Journal* 45 (2009) 107–114.
- [31] YU, Bing; JIANG, Xuesong and YIN, Jie. The interaction between amphiphilic polymer materials and guest molecules: Selective adsorption and its related applications. *Macromol. Chem. Phys.* 2014.
- [32] CHEN, Shusen, *et al.* Synthesis of amphiphilic poly (tetraethylene glicol succinate) and the thermosensitivity of its aggregation in water. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* (2008) 769-777.

- [33] RUIZ, J. y JANER, M.; Agentes tensioactivos como aditivos alimentarios. Instituto de la grasa y sus derivados (C.S.I.C.), 2001, Vol 38, fasc. (1), pp. 45-55.
- [34] ANDERSEN, Thomas, *et al.* Characterization of complex mixtures of polyglycerol fatty acid esters using temperature and solvent gradients in packed capillary LC. Department of Chemistry, Univ. of Oslo. J. Sep. Sci. 2003, 26, pp. 1133–1140.
- [35] FERNÁNDEZ, Laura, *et al.* Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. Eur food res technol, 2007, pp. 415–420.
- [36] GARAMUS, Vasil M., *et al.* Hyperbranched Polymers: Structure of hyperbranched polyglycerol and amphiphilic poly(glycerol ester)s in dilute aqueous and nonaqueous solution. Macromolecules 2004, 37, 8394-8399.
- [37] SLAGT, Martijn Q., *et al.* Encapsulation of Hydrophilic Pincer-Platinum(II) Complexes in Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerol Nanocapsules. Macromolecules 2002, 35, 5734-5737.
- [38] KOTWAL, Mehejabeen; DESHPANDE, S.S. and SRINIVAS, D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst. Elsevier, 2011, pp. 1302-1306.
- [39] MACIERZANKA, Adam and SZELAĞ, Halina.; Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers. Ind. Eng. Chem. 2004, 43, pp. 7744-7753.
- [40] NAVIDEH, Anarjan and CHIN, Ping Tan. Effects of selected polysorbate and sucrose ester emulsifiers on the physicochemical properties of astaxanthin nanodispersions. Molecules 2013, 18, p. 768-777.
- [41] MORFESIS, Ana. Paint formulations and the need for zeta potential. Malvern Instruments Inc., Westborough, MA. 2010.
- [42] LÓPEZ SANTAMARÍA, Camilo Andrés. Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., 2011. 180p.

[43] CURSCHELLAS, Corina, *et al.* Characteristics of polyglycerol ester and its different fractions. *Journal of Colloid and Interface Science* 393 (2013) p. 182–191.

[44] WILKINSON, J. B. *Cosmetología de Harry*. Madrid: V. Díaz de Santos, 1990. 821p.

[45] TIBAQUIRÁ, Juan E., *et al.* Mediciones de potencial zeta de microesferas de vidrio en glicol de etileno y en soluciones tampón de fosfato. *Scientia et Technica* Año XIII, No 35, Agosto de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. p. 219-224.

[46] BETANCUR C., Bibiana; JIMÉNEZ G., David M. y LINARES, Balmes G. Potencial zeta (ζ) como criterio de optimización de dosificación de coagulante en planta de tratamiento de agua potable. *Dyna*, año 79, Nro. 175, pp. 166-172, Medellín, Octubre 2012. ISSN 0012-7353. p. 166-172.

[47] MALVERN INSTRUMENTS LTD. *Zetasizer Nano User Manual*, 2009.

[48] GUO, Xiaowen; RONG, Zongming and YING, Xugen. Calculation of hydrophile–lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 441–450.

[49] MARFISI VALLADARES, Shirley. *Estabilidad de emulsiones relacionadas con el proceso de deshidratación de crudos*. Tesis doctoral. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2005. p. 134.

ARANBERRI, I., *et al.* Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Volumen 7(3), 2006.

BIBLIOGRAFÍA

ARANBERRI, I., *et al.* Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 7(3), 2006.

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.

FERNÁNDEZ, Laura, *et al.* Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. Eur food res technol, 2007, pp. 415–420.

GUO, Xiaowen; RONG, Zongming and YING, Xugen. Calculation of hydrophile–lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. Journal of Colloid and Interface Science 298 (2006) 441–450.

HUANG, Ching-I; CHIOU, Yu-Jeng and LAN, Yi-Kang. Phase behavior of an amphiphilic molecule in the presence of two solvents by dissipative particle dynamics. Polymer, 2007.48: p. 877-886.

LÓPEZ SANTAMARÍA, Camilo Andrés. Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., 2011. 180p.

MACIERZANKA, Adam and SZELĄG, Halina.; Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: preparation of modified acylglycerol emulsifiers. Ind. Eng. Chem. 2004, 43, pp. 7744-7753.

MALVERN INSTRUMENTS LTD. Zetasizer Nano User Manual, 2009.

MARFISI VALLADARES, Shirley. Estabilidad de emulsiones relacionadas con el proceso de deshidratación de crudos. Tesis doctoral. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2005. p. 134.

MEDEIROS, Miguel de A., *et al.* Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 20, núm. 3, 2010, pp. 188-193.

SALEHPOUR, S.; ZULIANI, C.J. and DUBÉ, M. A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012.114(1): p. 92-99.

WILKINSON, J. B. *Cosmetología de Harry*. Madrid: V. Díaz de Santos, 1990. 821p.

ANEXOS

ANEXO A. Cantidad de catalizador y ácido graso requerido

Cálculo de la cantidad de catalizador a emplear.

La cantidad en mL de ácido sulfúrico utilizada para catalizar las reacciones de polimerización y esterificación se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$(g \text{ de glicerol}) * (\% \text{ catalizador}) * \left(\frac{1}{\text{pureza catalizador}} \right) * (\text{densidad catalizador})$$

Donde los gramos de glicerol equivalen al peso medido de 20 mL de glicerol seco; el porcentaje, la pureza y la densidad del catalizador son 5,2%, 95% y 1,8 g/mL respectivamente.

Cálculo de la cantidad de ácido graso requerido en la esterificación del PG.

Para determinar la cantidad en gramos de ácido graso requerida en la esterificación de PG, es necesario conocer algunos parámetros:

Parámetros	Valores
Índice de hidroxilo	346,52 mg KOH/g
Peso molecular del ácido oleico	282,4614 g/mol
Peso molecular del ácido esteárico	284,48 g/mol
Densidad del ácido oleico	0,895 g/mL
Funcionalidad del ácido oleico	1
Funcionalidad del ácido esteárico	1
Peso promedio del poliglicerol (PG)	10,1226 g

El valor del índice de hidroxilo se obtuvo previamente por el grupo de investigación en polímeros y es el correspondiente a las condiciones de polimerización

establecidas (temperatura de 170 °C y porcentaje de catalizador de 5,2%). El peso promedio del PG fue determinado realizando polimerizaciones preliminares y registrando el peso del polímero producido.

Conociendo los datos anteriores, se realiza el cálculo del número de moles de hidroxilo del PG mediante la siguiente expresión:

$$N^{\circ} \text{ moles de OH} = \frac{(g \text{ PG}) * (IH \frac{mgKOH}{g})}{(1000) * (56,1 \frac{gKOH}{mol})}$$

Calculado este valor se procede a determinar el número de moles de ácido graso de acuerdo a la relación molar OH/COOH, así:

$$\text{Moles de ácido graso} = (N^{\circ} \text{ moles de OH}) * (\% \text{ COOH})$$

Por último, se obtienen los gramos del respectivo ácido graso

$$g \text{ de ácido graso} = \frac{(\text{Moles de ácido graso}) * (\text{peso molecular})}{\text{Funcionalidad}}$$

Para el caso en que la esterificación se lleve a cabo con ácido oleico, se requiere calcular el volumen debido al estado líquido en que se encuentra, y para esto se utiliza la expresión $V = \frac{m}{\rho}$.

ANEXO B. Diseño de experimentos

Experimento	Ácido graso	Temperatura de esterificación	Relación molar OH/COOH
1	A.O.	130 °C	1:0,8
2	A.O.	170 °C	1:0,8
3	A.O.	130 °C	1:0,2
4	A.O.	170 °C	1:0,2
5	A.E.	130 °C	1:0,8
6	A.E.	170 °C	1:0,8
7	A.E.	130 °C	1:0,2
8	A.E.	170 °C	1:0,2

ANEXO C. Síntesis de PGE

Polimerización de glicerol

1. Se adicionan 20 mL de glicerol seco al reactor, se coloca en el soporte y se introduce en un baño de aceite mineral.
2. Se calienta el reactor hasta que alcance la temperatura de reacción de 170°C.
3. Se adiciona el ácido sulfúrico (catalizador) concentrado para polimerizar.
4. Se deja transcurrir la reacción hasta alcanzar el punto de gel (el tiempo estimado es de aproximadamente 4 minutos).

Esterificación de poliglicerol

1. Alcanzado el punto de gel del poliglicerol se adiciona el correspondiente ácido graso. Esto se realiza inmediatamente después cuando la temperatura de esterificación es a 170°C (la misma temperatura con la que se polimerizó), para el caso en que la esterificación es a 130°C, debe adicionarse después de haber descendido la temperatura hasta dicho punto. Cabe mencionar que no es necesario agregar más cantidad de ácido sulfúrico, ya que la utilizada en la etapa previa de polimerización puede catalizar también la reacción de esterificación.
2. Una vez agregado el ácido graso, se deja transcurrir la reacción hasta que alcance nuevamente el punto de gel. El tiempo que tarde en reaccionar depende de la relación molar poliglicerol/ácido graso (OH/COOH) con que se realice, y por tanto debe ser registrado.
3. Al concluir la reacción, se enfrasca el poliglicerol éster obtenido y se registra su peso para conocer así la cantidad de material recuperado.

4. Por último, dado el carácter ácido del catalizador utilizado, el material es lavado con el fin de ser neutralizado y posteriormente secado. Esto se hace manteniendo el material en agua destilada durante dos días, cambiando el agua cada 24 horas. Para el secado, el PGE es calentado en un horno por un día.

ANEXO D. Protocolo para la preparación de emulsiones

Preparación de emulsiones con PGE sintetizado con AO

1. Se determina preparar un volumen total de 6 ml de solución agua-aceite, variando la composición de las fases con relaciones 30/70 y 70/30. Se define utilizar una concentración de emulsificante (PGE) de 10% p/v respecto al volumen total.
2. De acuerdo al tipo de emulsión a preparar, se calcula tanto el volumen de la fase continua como el de la fase dispersa y se determinan los gramos de PGE correspondientes.
3. El PGE es agregado a la fase oleosa por presentar una mayor afinidad hacia el aceite que hacia el agua.
4. La fase dispersa es agregada lentamente sobre la fase continua.
5. La emulsión es sometida a agitación mecánica con un agitador IKA RW 20 digital, a aproximadamente 630 rpm durante 3 minutos.

Preparación de emulsiones con PGE sintetizado con AE

Para los ésteres de poliglicerol sintetizados con ácido esteárico, se siguen unos pasos diferentes a los mencionados anteriormente debido al estado sólido que presenta el material. Los pasos a seguir fueron los siguientes:

1. y 2. Como los mencionados en la preparación de emulsiones con PGE sintetizado con ácido oleico.

3. Tanto la fase oleosa como la acuosa se agregan en un vaso de precipitados y se procede a calentar la solución a 60° C.
4. La muestra de PGE es igualmente calentada hasta 60°C para su fundición.
5. El PGE fundido es agregado a la solución agua-aceite para posteriormente formar la emulsión por medio de un agitador magnético. La agitación se mantiene en aproximadamente 500 rpm durante 5 minutos.

Tabla D1. Composición del aceite de palma

Ácido graso	Porcentaje (%)
Palmítico (C16:0)	9,7037
Esteárico (C18:0)	3,8958
Oleico (C18:1n9c)	27,9593
Linoleico (C18:2n6c)	40,7422
Linolenico (C18:3n3)	2,4006
Eicosanoico (C20:1)	0,5608
Otros	14,7376

ANEXO E. Índices de refracción y porcentajes de absorbancia

Emulsiones tipo W/O

Muestra	Índice de refracción	Porcentaje de absorbancia
Exp. 1	1,3310	0,630
Exp. 2	1,3327	0,998
Exp. 3	1,3324	0,551
Exp. 4	1,3320	0,841
Exp. 5	1,3337	0,157
Exp. 6	1,3329	0,187
Exp. 7	1,3327	0,620
Exp. 8	1,3329	0,847

Emulsiones tipo O/W

Muestra	Índice de refracción	Porcentaje de absorbancia
Exp. 1	1,3320	0,446
Exp. 2	1,3314	0,871
Exp. 3	1,3324	0,497
Exp. 4	1,3320	0,870
Exp. 5	1,3330	0,113
Exp. 6	1,3341	0,131
Exp. 7	1,3325	0,388
Exp. 8	1,3330	0,703

ANEXO F. Gráficas de infrarrojo (IR)

Figura F1. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con AO

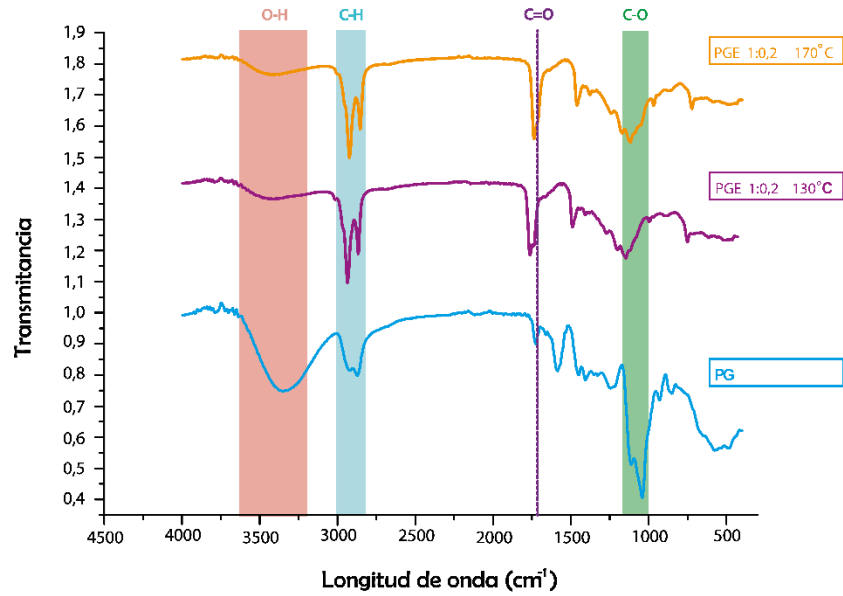
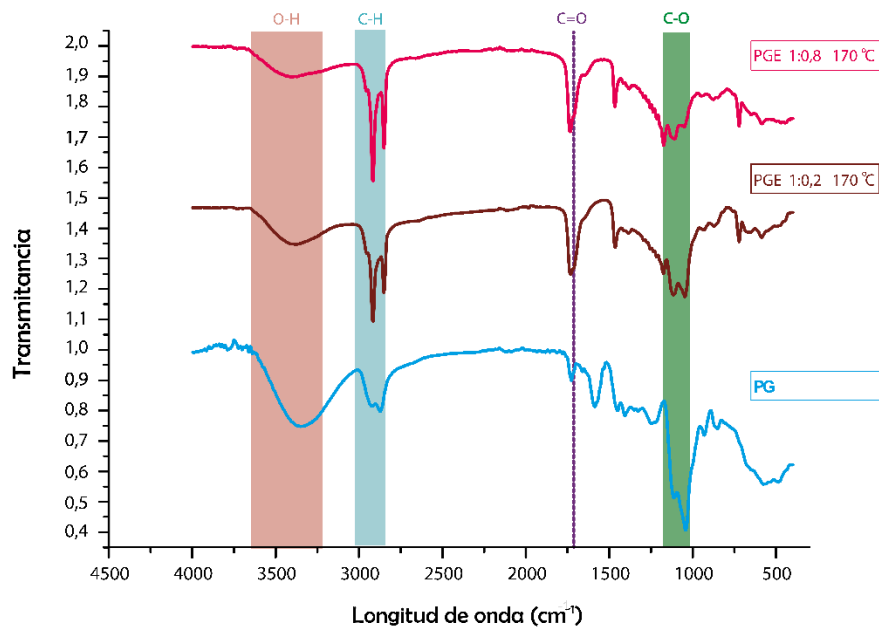
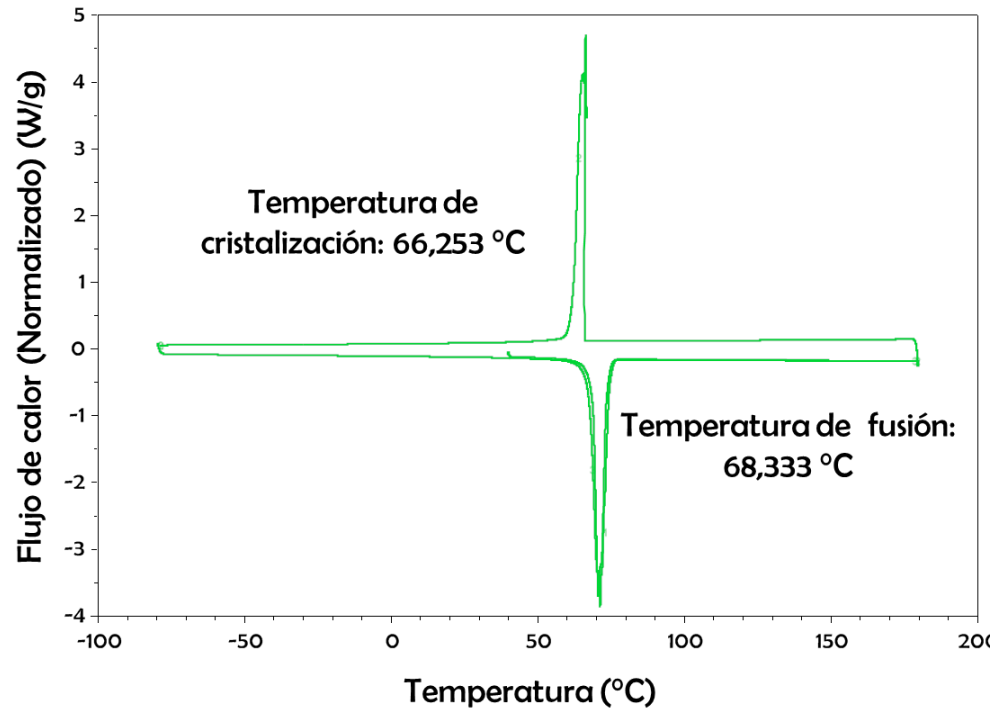


Figura F2. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizado con AE



ANEXO G. Termograma DSC del ácido esteárico



ANEXO H. Termogramas TGA

Figura H1. Termograma obtenido por TGA de PGE sintetizado con ácido esteárico a 130°C y una relación molar OH/COOH=1:0,2

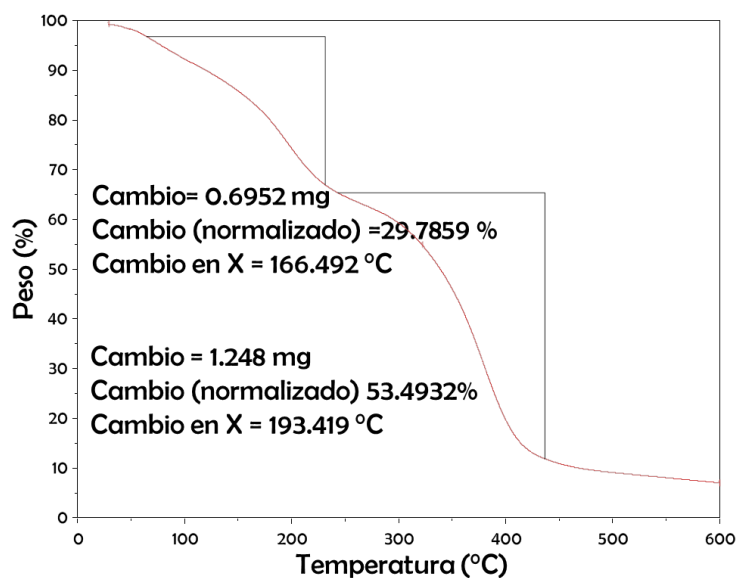
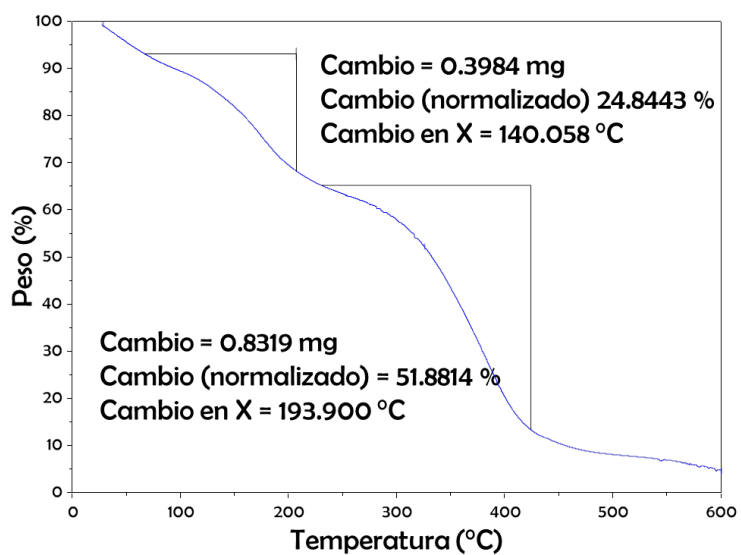


Figura H2. Termograma obtenido por TGA de PGE sintetizado con ácido oleico a 130°C y una relación molar OH/COOH=1:0,2



ANEXO I. Potencial z y análisis ANOVA

Tabla I1. Valores de potencial z para emulsiones tipo W/O

Potencial zeta [mV]			
Muestra	Medición a 10°C	Medición a 25°C	Medición a 50°C
Exp. 1	-74,7	-74,5	-54,1
Exp. 2	-61,3	-49,8	-47,8
Exp. 3	-48,2	-42,1	-39,2
Exp. 4	-64,8	-53,2	-52,6
Exp. 5	-8,34	-45,7	-3,15
Exp. 6	-31,3	-21,4	-20,4
Exp. 7	-39,8	-38,8	-37,0
Exp. 8	-35,7	-35,3	-27,6

Tabla I2. Valores de potencial z para emulsiones tipo O/W

Potencial zeta [mV]			
Muestra	Medición a 10°C	Medición a 25°C	Medición a 50°C
Exp. 1	-53,5	-47,5	-48,8
Exp. 2	-61,9	-55,9	-52,3
Exp. 3	-30,2	-30,1	-22,7
Exp. 4	-59,8	-51,7	-41,7
Exp. 5	-13,6	-22,6	-8,17
Exp. 6	-26,5	-13,4	-14,1
Exp. 7	-37,6	-45,1	-39,9
Exp. 8	-37,6	-38,8	-27,1

Prueba preliminar del análisis estadístico ANOVA para los valores de potencial z

En la tabla I3 se presentan los resultados del análisis estadístico para el potencial z de las diferentes emulsiones. Se puede observar que el tipo de ácido graso

usado tiene un efecto significativo sobre el potencial z, comportamiento que se evidencia en las tres temperaturas de medición (Valor-p < 0,0001). Es decir, de los dos ácidos grasos utilizados en la síntesis de PGE, el AO favorece la obtención de potenciales z más negativos indicando mayor estabilidad de las emulsiones. Sin embargo, no se puede descartar el buen desempeño como emulsificante de los PGE obtenidos con AE.

Tabla I3. Análisis ANOVA para el potencial z de todas las muestras

Factores	Valor-p		
	T de medición 10°C	T de medición 25°C	T de medición 50°C
Modelo	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Tipo de emulsión	0,0659	0,0009	0,1921
Tipo de ácido graso	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Temperatura de esterificación	0,0038	0,0773	0,1429
Relación molar OH/COOH	0,3252	0,7694	0,0659

También se puede concluir que el tipo de emulsión formada (es decir, O/W o W/O) a 25°C tiene un efecto significativo (valor-p 0,0009), cosa que no ocurre a 50°C (valor-p 0,1921) ni a 10°C (valor-p 0,0659). Esto podría atribuirse a que a 25°C las cadenas poliméricas y en especial las cadenas hidrocarbonadas presentan mayor afinidad con la fase no polar, de esta manera se favorece la formación de emulsiones W/O. Por el contrario a 50°C es posible que los grupos hidroxilo presentes en la molécula aceleren la formación de puentes de hidrogeno en presencia del agua, favoreciendo la formación de emulsiones O/W.

Gráfica I1. Potencial z y temperatura de medición

