

EFFECTO DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL SOBRE LA
CAPACIDAD EMULSIFICANTE DE POLIGLICEROLES ÉSTER DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS SATURADOS DE DIFERENTES LONGITUDES DE CADENA
CARBONADA

JORGE ENRIQUE RAMÍREZ BELTRÁN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAGISTER EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

EFFECTO DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL SOBRE LA
CAPACIDAD EMULSIFICANTE DE POLIGLICEROLES ÉSTER DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS SATURADOS DE DIFERENTES LONGITUDES DE CADENA
CARBONADA

JORGE ENRIQUE RAMÍREZ BELTRÁN

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE MAGISTER EN
INGENIERÍA QUÍMICA

DIRECTOR

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAGISTER EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

A mis Padres, Jorge y Nelly

Por guiarme a lo largo de todo este camino, por ser un apoyo incondicional, por enseñarme a trabajar y estudiar de forma responsable.

A mis hermanos, Ruth, Libardo, Sebastián, Camila y Laura

Por ser mis mejores amigos, por compartir mil proyectos e ideas descabelladas, por hacer de cada día una aventura.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al Doctor Gustavo Emilio Ramírez, director de esta tesis de investigación, por su apoyo y confianza al brindarme la oportunidad de pertenecer al grupo de investigación en polímeros GIP. Un agradecimiento a mis compañeros de maestría, ese grupo del 2015 con los que compartimos charlas y momentos excelentes, que me han servido para despejar la mente.

Agradezco a mis compañeros del laboratorio 303, en especial a Leidy y Carolina por compartirme sus experiencias y trabajos, agradezco a la Doctora Andrea Garzón y a sus estudiantes Luis Carlos y Juan David del grupo CIDES por sus contribuciones económicas, logísticas y por las reuniones para compartir avances y experiencias de nuestros proyectos.

Gracias a mis estudiantes de pregrado, en especial a Jose Roberto por su esfuerzo y dedicación en el desarrollo de las actividades del laboratorio.

Gracias a mis padres y mis hermanos por su apoyo incondicional.

A todos, muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. SÍNTESIS DE POLIGLICEROL.....	20
1.1 PRELIMINAR	20
1.1.1 Eterificación de glicerol.	22
1.1.2 Avance de reacción	24
1.1.3 Estudios cinéticos a través de TGA y DSC	26
1.2 METODOLOGÍA	27
1.3 MATERIALES	29
1.4 PROTOCOLOS.....	29
1.4.1 Secado del Glicerol.	29
1.4.2 Preparación de muestras para TGA-DSC.....	29
1.4.3 Sistema de reacción de polimerización.	29
1.4.4 Protocolo de reacción.	30
1.5 CARACTERIZACIONES:	30
1.5.1 Determinación del número de hidroxilos de polioles ASTM D4274_11.....	30
1.5.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	30
1.5.3 Espectrometría de masas desorción/ionización por láser asistida por matriz (MALDI-TOF).	30
1.6 RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
1.6.1 Tiempo de reacción: tiempo de gel.	31
1.6.2 Avance de Reacción: Medio ácido 2.4% H₂SO₄	33
1.6.3 Colección de condensados..	36
1.6.4 Avance de Reacción: Medio básico 5.0 % NaOH	37
1.6.5 Peso molecular-Punto de vista teórico.	38
1.6.6 Modelo cinético.	42
1.7 CONCLUSIONES	52

2.	POLIGLICEROL ESTER- SÍNTESIS DEL EMULSIFICANTE	54
2.1	PRELIMINAR	54
2.1.1	Emulsificantes.	54
2.1.2	Cálculo HLB: Método de Davies.	55
2.1.3	Funcionalización del Poliglicerol- Esterificación de Fischer.	56
2.1.4	Desafíos de la reacción de esterificación.	57
2.2	METODOLOGÍA	58
2.3	MATERIALES	59
2.4	PROTOCOLOS.....	60
2.4.1	Sistema de reacción de polimerización.	60
2.4.2	Protocolo de reacción: Síntesis del emulsificante.	60
2.4.3	Protocolo de neutralización.	60
2.5	CHARACTERIZACIONES	61
2.5.1	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	61
2.6	RESULTADOS Y ANÁLISIS	61
2.6.1	Corroboración de la esterificación	63
2.7	CONCLUSIONES	67
3.	FORMULACIÓN: TENSIÓN SUPERFICIAL Y TIEMPO DE DESESTABILIZACIÓN	68
3.1	PRELIMINAR	68
3.1.1	Elaboración de emulsiones.	68
3.1.2	Tensión Superficial y tiempo de estabilida.	69
3.2	METODOLOGÍA	70
3.3	MATERIALES	71
3.4	PROTOCOLOS.....	72
3.4.1	Protocolo formulación de emulsiones.	72
3.4.2	Protocolo tiempo de desestabilización (T=20 °C).....	72
3.4.3	Protocolo Captura de imágenes – Perfil de gota..	72
3.4.4	Protocolo Gip_TS2: Algoritmo de Cálculo de la tensión superficial.....	76
3.4.5	Medición de viscosidad.	81

3.5	RESULTADOS Y ANÁLISIS	81
3.5.1	Tensión Superficial:	81
3.5.2	Tipos de emulsión.....	86
3.5.3	Tiempo de desestabilización.....	89
3.5.4	Viscosidad aparente.	96
3.6	CONCLUSIONES	98
4.	CONCLUSIONES	99
5.	RECOMENDACIONES	101
	BIBLIOGRAFÍA.....	102
	ANEXOS	107

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Tiempo de gel	31
Tabla 2. Diseño de experimentos- Termogramas	46
Tabla 3. Constantes de velocidad	49
Tabla 4. Aplicaciones según HLB	54
Tabla 5. Contribución de grupos funcionales	56
Tabla 6. Diseño experimental- Esterificación medio ácido.....	58
Tabla 7. Diseño experimental- Esterificación medio básico.....	59
Tabla 8. Emulsificantes [decantados-no decantados].....	62
Tabla 9. Concentración micelar crítica [23]	70
Tabla 10. Emulsificantes seleccionados para pruebas de tensión superficial.....	75
Tabla 11. Barrido de concentraciones	75
Tabla 12. Tipo de emulsión parte I.....	87
Tabla 13. Tipo de emulsión parte II.....	88
Tabla 14. Ajuste lineal.....	96
Tabla 15. Ajuste ley de potencia	97

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Glicerol.....	20
Figura 2. Diglicerol por eterificación.....	21
Figura 3. Sustitución Electrofílica Tipo 2.....	22
Figura 4. Iniciación de la reacción.....	23
Figura 5.Relevancia del efecto estérico	24
Figura 6. Protonación.....	24
Figura 7. Metodología en la síntesis de poliglicerol	28
Figura 8. Reacción: glicerol, diglicerol, triglicerol.....	38
Figura 9. Reacción intramolecular	40
Figura 10. Algoritmo de Simulación	48
Figura 11. Esterificación de Fisher.....	57
Figura 12. Poliglicerol esterificado con ácido oleico.....	57
Figura 13. Tipos de emulsiones	68
Figura 14. Equipo de captura de imágenes	73
Figura 15. Interfaz software de captura de imágenes	74

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Decantación PGE/PG	61
Fotografía 2. Soluciones 12.5% de emulsificantes de esteárico	66
Fotografía 3. Formación de la gota	76
Fotografía 4. Etapas I y II: Calculo de tensión superficial	76
Fotografía 5. Etapas III y IV: Calculo de tensión superficial	76
Fotografía 6. Gip_TS2 Pantallazo 1	77
Fotografía 7. Gip_TS2 Pantallazo 2	78
Fotografía 8. Gip_TS2 Pantallazo 3	79
Fotografía 9. Gip_TS2 Pantallazo 4	79
Fotografía 10. Gip_TS2 Pantallazo 5	80
Fotografía 11. Tipos de emulsión	86
Fotografía 12. Gradilla de monitoreo	89

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A Experimentos Preliminares	108
ANEXO B Espectroscopia Infrarroja-Emulsificantes	115
ANEXO C Algoritmo de Implementacion Metodo de Perfil de Gota.....	119
ANEXO D Viscosidad	168

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL SOBRE LA CAPACIDAD EMULSIFICANTE DE POLIGLICEROLES ÉSTER DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SATURADOS DE DIFERENTES LONGITUDES DE CADENA CARBONADA*

AUTOR: Jorge Enrique Ramírez Beltrán**

PALABRAS CLAVE: Glicerol, Poliglicerol éster, emulsificantes no-iónicos, biodiesel, grado de polimerización, DSC, TGA.

DESCRIPTION:

La creciente oferta de glicerol crudo proveniente de la industria del biodiesel ha reducido drásticamente su valor comercial. Como una opción para afrontar esta problemática esta la síntesis de productos de valor agregado tales como los poligliceroles éster de ácidos carboxílicos, los cuales son polímeros versátiles que presentan buen desempeño como emulsificantes no-iónicos.

En el presente trabajo se estudió el efecto del grado de polimerización de poliglicerol y la longitud de la cadena carbonada de los ácidos carboxílicos saturados utilizados en la síntesis de poliglicerol éster sobre su capacidad emulsificante. Debido a que las moléculas de emulsificante sintetizadas deben poseer una zona hidrófila y otra lipófila, el estudio se dividió en tres temas; en el primero se abordan la formación de la zona hidrófila, en el segundo se describen los conceptos de la formación de la zona lipófila y el tercer tema se dedicó a evaluar los emulsificantes sintetizados.

En el Tema I se analizó la etapa de polimerización utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio como catalizadores. Se estimaron los parámetros cinéticos a través de análisis termogravimétrico TGA y calorimetría diferencial de barrido DSC. Posteriormente los parámetros cinéticos estimados fueron validados usando métodos de titulación, FTIR y espectrometría de masas.

En el Tema II se realizaron diseños experimentales variando el tiempo de reacción y la longitud de la cadena del ácido carboxílico para evaluar su efecto sobre la síntesis de poligliceroles éster; se trabajó con ácidos saturados para no tener la perturbación adicional de otros grupos funcionales.

En el Tema III se evaluó el efecto del grado de polimerización y longitud de la cadena carbonada del ácido carboxílico sobre la capacidad emulsificante del poliglicerol éster sintetizado, para lo cual se utilizaron técnicas de microscopía óptica, tensión superficial y tiempo de estabilidad de las emulsiones.

*Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería: Área Ingeniería Química

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

ABSTRACT

TÍTULO: EFFECT OF THE DEGREE OF POLYMERIZATION OF POLYGLYCEROL ON THE EMULSIFYING CAPACITY OF POLYGLYCEROLS ESTER OF SATURATED CARBOXYLIC ACIDS OF DIFFERENT LENGTHS OF CARBONED CHAIN*

AUTHOR: Jorge Enrique Ramírez Beltrán**

KEYWORDS: Glycerol, Polyglycerol ester, non-ionic emulsifiers, biodiesel, degree of polymerization, DSC, TGA.

DESCRIPCIÓN:

The growing supply of crude glycerol from the biodiesel industry has drastically reduced its commercial value. One of the options to address this problem is the synthesis of value-added product such as polyglycerol ester of carboxylic acids, which are versatile polymers that can present a good performance as nonionic emulsifiers.

In this work, the effect of degree of polymerization of polyglycerol and the length of the carbon chain of the saturated carboxylic acids used in the synthesis of polyglycerol ester on their emulsifying capacity was studied. Because the emulsifier molecules synthesized must possess a hydrophilic and a lipophilic zone, the study was divided into three topics; in the first, the formation of the hydrophilic zone is analyzed, in the second, the concepts of the lipophilic zone formation was described and the third topic was devoted to the evaluation of the synthesized emulsifiers.

In topic I polymerization step was studied using sulfuric acid and sodium hydroxide as catalysts. Kinetic parameters were estimated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Subsequently the estimated parameters were validated with reaction monitoring using titration methods, FTIR and mass spectrometry.

In topic II experimental designs were made varying the reaction time and the length of the carboxylic acid chain to evaluate their effect on the synthesis of polyglycerol ester; The author worked with saturated acids to avoid additional disturbance of other functional groups.

In topic III, O / W were evaluated the effect of the degree of polymerization and length of the carboxylic acid carbon chain on the emulsifying capacity of the polyglycerol ester synthesized, for which optical microscopy techniques, surface tension measurements and stability time of the emulsions were used.

* Thesis to obtain the degree of Master in Engineering, Area: Chemical Engineering.

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

INTRODUCCIÓN

La industria actual se encuentra enmarcada en el concepto de energía sostenible, especialmente en la utilización de biomasa como materia prima para la producción de combustibles, donde el biodiesel proveniente de aceites vegetales se ha consolidado como una alternativa con alto potencial para el remplazo del diésel convencional [1] [2][3].

La industria del biodiesel genera glicerol crudo como subproducto (10% w/w respecto al biodiesel), que de ser vendido representa alrededor de un 6% de ahorro en costos de producción [1]. Los principales consumidores de glicerol son el sector farmacéutico, cuidado personal, polioles y alimentos [2].

Sin embargo la creciente oferta de glicerol crudo ha disminuido drásticamente su valor comercial, para abordar esta problemática está la síntesis de productos de valor agregado; Dentro de los cuales es imprescindible mencionar la síntesis de poligliceroles, que son polímeros versátiles, que pueden obtenerse con alto grado de funcionalidad hidroxilo (función hidrófila), siendo solubles en agua. Estos poligliceroles al aumentar el grado de polimerización muestran un incremento de su viscosidad, razón por la cual son utilizados en el control de viscosidad y estabilización de formulaciones.

[1] HASS, Michael J, *et al.* A process model to estimate biodiesel production costs. En: Bioresource Technology, 2006, Vol 97 no.1,. p. 671-678.

[2] GHOLAMI, Zahra, ZUHAIRI ABDULLAH, Ahmad y LEE, Keat Teong. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews . July 31, 2014, Vol. 39 no. 1,. p. 327-341.

Los centros hidroxilos del poliglicerol se pueden hacer reaccionar (esterificación-eterificación) con otros agentes para inducir nuevas funcionalidades [3] y dar más soporte a la estructura del polímero, tal como se hace con los ésteres carboxílicos de glicerol que son utilizados como emulsificantes alimentarios [4], los hidrogeles [5] y oilgeles [6], entre otros.

Los mono, di y tri-gliceroles éster de ácidos carboxílicos han mostrado un buen desempeño como emulsificantes no-iónicos, amigables con el medio ambiente, pues pueden ser sintetizados a partir de glicerol (fuente renovable) y ácidos grasos biodegradables. Debido a que los hidroxilos y enlaces éter presentes en la base de poliglicerol aportan el carácter hidrófilo, mientras la cadena saturada de los ácidos carboxílicos aporta el carácter lipófilo, algunos autores [4, 7] recomiendan la utilización de ácidos carboxílicos con un rango de entre 4-20 carbonos con poligliceroles de muy bajo grado de polimerización ($n < 10$), debido en parte a que de esta forma se garantiza la formación de moléculas cuasi-lineales con la zona hidrófila y la lipófila bien definidas, además de tener un tamaño pequeño que permite la migración hacia la interfase de las gotas en la emulsión.

[3] ARDI, M.S., AROUA, M.K. y HASHIM, Awanis. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, Vol. 42, p. 1164-1173.

[4] MAHUNGU, Symon M. Emulsifiers. Food Additives. New York : Marcel Dekker, 2002. p. 707-755.

[5] SALEHPOUR, Somaieh. Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol. Ottawa, Canada : s.n., 2012. Trabajo de grado Doctorado en Ingeniería Química, Ottawa, Canada. Universidad de Ottawa. Departamento de Ingeniería Química y Biológica. Escuela de Ingeniería Química, 2012.

Una gran cantidad de estos productos a base de glicerol se producen en dos etapas; En la primera etapa se sintetiza una matriz de poliglicerol y en la segunda se funcionaliza, es decir la calidad y especificidad de estos productos depende en primera medida del control que se logre en la etapa de polimerización (eterificación del glicerol).

La presente investigación se realizó con el interés de conocer el efecto que tienen el grado de polimerización del poliglicerol y la longitud de la cadena carbonada de los ácidos carboxílicos saturados utilizados en la síntesis del poliglicerol éster sobre su capacidad emulsificante. Debido a que las moléculas de emulsificante sintetizadas deben poseer una zona lipófila y una zona hidrófila, el estudio se dividió en tres temas:

Tema I: Síntesis de Poliglicerol; en esta etapa se estudió la reacción de eterificación y su cinética, pues del avance de esta reacción depende el tamaño de la zona hidrófila. Tema II: Poligliceroles éster como emulsificantes; en esta etapa se estudió la reacción de esterificación, se varió el tamaño de la cadena carbonada con la finalidad de variar el tamaño de la zona lipófila del emulsificante. Tema III: Formulación: tensión superficial y tiempo de desestabilización; en esta etapa se evaluó la capacidad de los emulsificantes a partir de pruebas de estabilidad y tensión superficial.

[6] TORRES JIMENEZ, Carlos Mario y SILVA SUPELANO, Sandra Lorena. 2014. Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.

En el Tema I se analizó la etapa de polimerización utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio como catalizadores. Se estimaron los parámetros cinéticos a través de análisis termogravimétrico TGA y calorimetría diferencial de barrido DSC, métodos tradicionales como ASTM E1641_15 fueron modificados para analizar el avance de reacción de polimerización teniendo en cuenta las pérdidas de peso por secado del glicerol, glicerol arrastrado por el flujo de nitrógeno, deshidratación por la reacción de esterificación y degradación.

Posteriormente los parámetros cinéticos estimados fueron validados usando métodos de titulación, espectroscopia infrarroja y Espectroscopia de masas Maldi Tof.

En el Tema II se realizaron diseños experimentales variando tiempo de reacción y la longitud de la cadena del ácido carboxílico para evaluar su efecto sobre la síntesis de poliglicerol éster; se trabajó con ácidos saturados para no tener la perturbación adicional de otros grupos funcionales.

En el tema III se formularon emulsiones O/W (50% ácido oleico/ 50% agua) utilizando los diversos poliglicerol éster sintetizados para evaluar el efecto del grado de polimerización y longitud de la cadena carbonada del ácido carboxílico sobre la capacidad emulsificante del poliglicerol éster sintetizado, para lo cual se utilizaron técnicas de microscopia óptica, mediciones de tensión superficial y tiempo de estabilidad de las emulsiones.

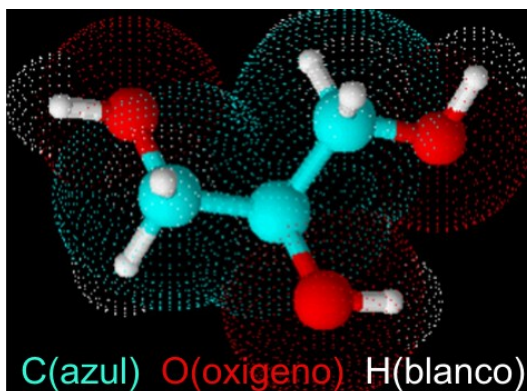
1. SÍNTESIS DE POLIGLICEROL

1.1 PRELIMINAR

Una gran cantidad de productos a base de glicerol se sintetizan en dos etapas; En la primera etapa se sintetiza una matriz de poliglicerol y en la segunda se funcionaliza, por lo tanto la calidad y especificidad de estos productos depende en primera medida del control que se logre en la etapa de polimerización (eterificación del glicerol), en el caso específico de la producción de emulsificantes, el crecimiento del poliglicerol modifica el carácter hidrófilo de la molecular.

El glicerol es una molécula con tres centros “activos” hidroxilo (véase Figura 1) que le brindan una relativa facilidad para polimerizarse [7], dando origen a estructuras que van desde cortas formas lineales hasta enmarañadas redes tridimensionales de alto peso molecular.

Figura 1. Glicerol

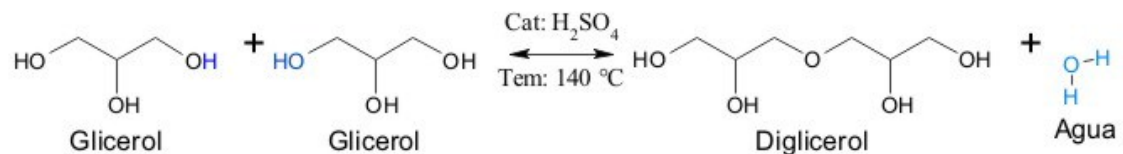


[7] WADE, Leroy. 2011. Química orgánica. Traducido por Aurora Lanto Arriola y Laura Fernandez Enriquez. 7 ed. Mexico : Pearson educación, 2011. ISBN 978-607-32-0790-4.

Dependiendo la ruta de reacción, catalizador y otras condiciones de operación se puede controlar el grado de ramificación, masa promedio y actividad superficial entre otras características.

El políglicerol se forma a través de una serie de reacciones de eterificación que eliminan una molécula de agua por cada monómero (glicerol) que se añada al polímero (*Step-growth polymerization* [8]). Tal como reporta Salehpour [9], en esta reacción es pertinente remover los vapores de agua para desplazar el equilibrio, y crear una atmósfera inerte de nitrógeno para evitar reacciones secundarias de oxidación (como la formación de acroleína).

Figura 2. Diglicerol por eterificación



Inicialmente el glicerol reacciona consigo mismo para formar digliceroles (véase Figura 2), estos digliceroles reaccionan con más glicerol e incluso con otros digliceroles para formar cadenas de tres y cuatros monómeros, y así sucesivamente siguen reaccionando hasta alcanzar un grado de polimerización DP y polidispersidad que le atribuyen rasgos específicos a cada producto polimérico.

[8] EBEWELE, Robert O. *Polymer Science and Technology*. 1 ed. New York : CRC Press, 2000. págs. 47-53. ISBN 0-8493-8939-9.

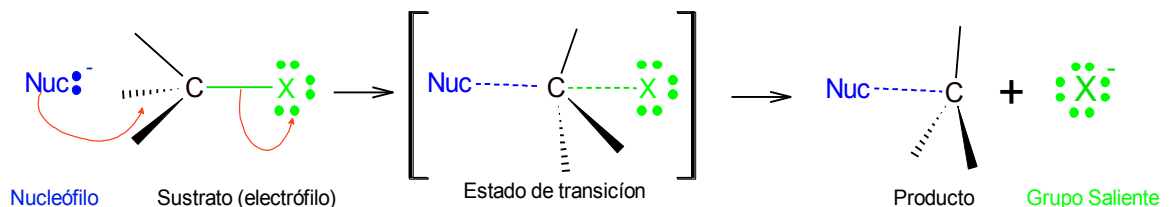
[9] SALEHPOUR, Somaieh y MARC, Dubé A. *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. En: *Macromolecular Chemistry and Physics Journals*. 2011, p. 10.

Mientras el Grado de Polimerización indica el número de monómeros enlazados a un molécula de políglicerol, la polidispersidad indica grado de variación o amplitud de una campana gaussiana que representa los pesos moleculares de un muestra de polímero [10].

1.1.1 Eterificación de glicerol. El mecanismo de la reacción de eterificación es una sustitución nucleofílica de segundo orden (SN2) [7] para el caso de medios ácidos:

Los grupos hidroxilos polarizan los carbonos dejándolos con carga parcial positiva, permitiendo que los carbonos puedan comportarse como electrófilos. Debe recordarse que los dos carbonos primarios del glicerol son sustratos más activos que el carbono secundario por estar menos impedidos estéricamente [7]. Los grupos hidroxilos son malos grupos salientes, pero un entorno ácido permite protonarlos y hacerlos más estables para ser eliminados (véase Figura 3).

Figura 3. Sustitución Electrofílica Tipo 2

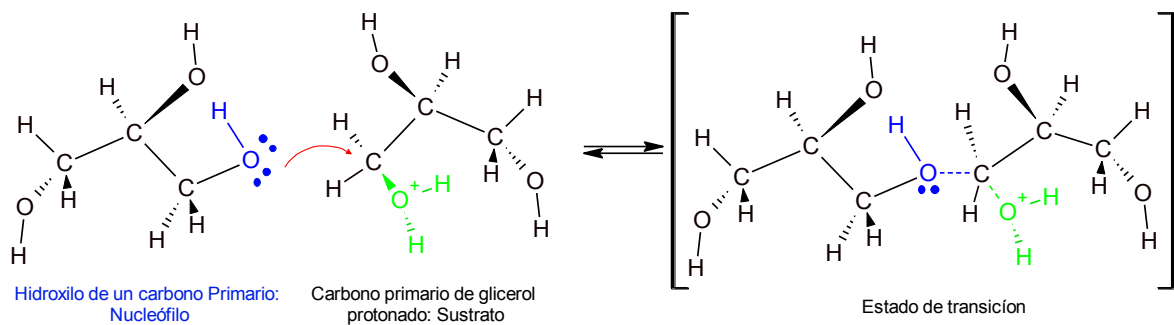


[10] MÁRQUEZ ALVAREZ, Carlos, SASTRE, Enrique y PÉREZ PARIENTE, Joaquín. Solid catalysts for the syntheses esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. En: Topics in Catalysis. 2004, Vol. 27, p. 105-117.

[11] Gholami, Zhara, Zuhairi Abdullah, Ahmad y Teong Lee, Keat. Glycerol etherification to polyglycerols using Ca(1+x)Al(1-x)La(x)O(3) composite catalysts in a solventless medium. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, Vol. 44 no. 1, p. 117-122.

Salehpour y Dubé [12] reportan síntesis de políglicerol de alto peso molecular (>20.000g/mol) usando H_2SO_4 en concentración de 4.5%W/W, 140°C y tiempos de 240 min [2]. Por otro lado los catalizadores básicos ($NaOH$) son utilizados en industria para producción de polígliceroles de bajo peso molecular como exponen Nakamura et al. [13] y Harvey et al. [14].

Figura 4. Iniciación de la reacción

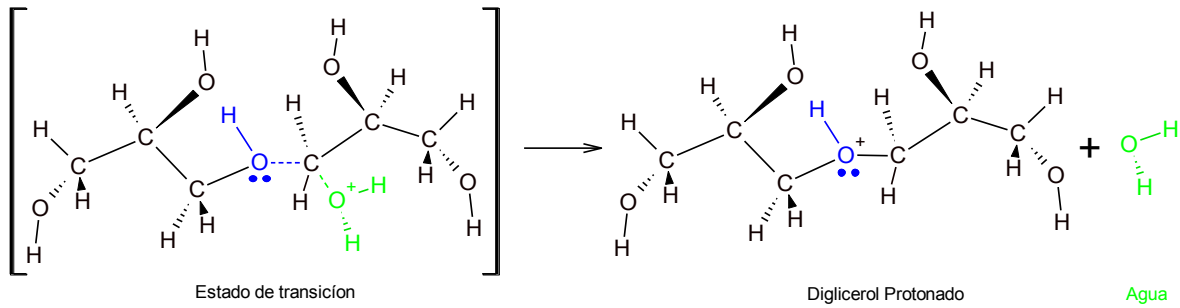


[12] MOORE, Eli, THISSEN, Helmut y VOELCKER, Nicolas H. Hyperbranched polyglycerols at the biointerface. En: Progress in Surface Science, 2013, Vol. 88 no.1,, p. 213-236.

[13] Patente de Estados Unidos. Polyether-polyol compound. NAKAMURA, *et al.* Fecha de solicitud, 31, agosto, 2001. Estados Unidos, patente de investigación 6,683,222 United States, 27, enero, 2004.

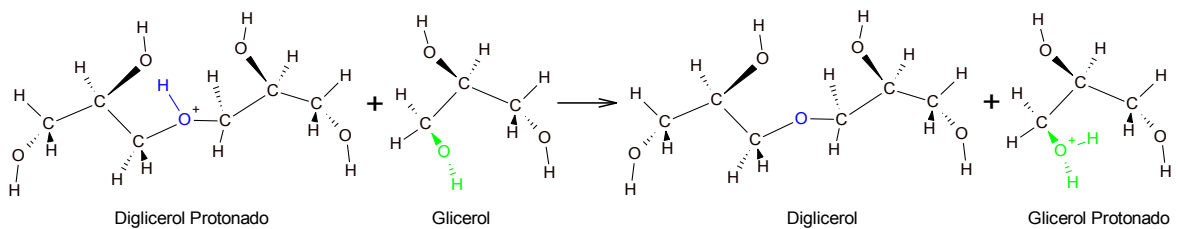
[14] Patente de Estados Unidos. One phase production of polyglycerol esters. HARVEY, Scott B and SHEN, Shilan.. Fecha de solicitud, 22, julio, 1994. Estados Unidos, patente de investigación 5585506. 17, diciembre, 1996.

Figura 5. Relevancia del efecto estérico



Debido a las grandes cantidades de agua que demanda el lavado del poliglicerol para eliminar él H_2SO_4 y a la baja selectividad de esta reacción homogénea como reporta C. Ardila [15], se han usado gran variedad de catalizadores [2, 16, 17, 12, 10]; ácidos, básicos ($NaOH$ [18, 13]), carbonatados (Na_2CO_3), y metálicos [11] entre otros [19] y en la actualidad gran parte de las investigaciones se enfocan en la utilización de catalizadores soportados como describe Z. Gholami et al [11] y en rutas de síntesis a partir de glicidol para producción selectiva de estructuras lineales cortas y conformaciones de dendritas para aumentar funcionalidad [12].

Figura 6. Protonación



1.1.2 Avance de reacción. A medida que avanza la reacción disminuyen los hidroxilos y las cadenas poliméricas se hacen más largas y ramificadas, siendo más difícil para los nucleófilos realizar el recorrido de ataque a los carbonos electrófilos, que a su vez se encuentran cada vez más impedidos estéricamente por las ramas vecinas. A nivel macroscópico el crecimiento de las cadenas se refleja en el aumento de la viscosidad de la mezcla reaccionante. Por tanto es factible utilizar el

índice de hidroxilo, la pérdida de masa (agua) y el aumento de la viscosidad para seguir el avance de la reacción.

-
- [15] ARDILA SUÁREZ, Carolina. Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.
- [16] ADELI, M., et al. Synthesis of multiarm star copolymers based on polyglycerol cores with polylactide arms and their application as nanocarriers. En: Royal society of chemistry. 2015.
- [17] CHENG, Shujun, YANG, Lijing and GONG, Feirong. Novel branched poly(L-lactide) with poly(glycerol-co-sebacate) core. En: Polymer Bulletin. 2010, p. 13.
- [18] GARTI, N, ASERIN, A y ZAIDMAN, B. Polyglycerol esters. Optimization and techno-economic evaluation. En: Journal of the American Oil Chemist' Society. 1981, Vol. 58, .p. 878-883.
- [19] ABRO, S, POUILLOUX, Y and BARRAULT, J. Selective synthesis of monoglycerides from glycerol and oleic acid in the presence of solid catalysts. En: Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. 1997, Vol. 4, p. 539-546.

1.1.3 Estudios cinéticos a través de TGA y DSC. Análisis Termo gravimétrico es una técnica basada en la medición de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura bajo una atmosfera controlada, mientras en la calorimetría diferencial de barrido se realiza la medición del flujo de calor que entra o sale de la muestra.

$$TGA \leftrightarrow Masa(Temperatura, tiempo)$$

$$DSC \leftrightarrow Calor(Temperatura, tiempo)$$

Estas técnicas son ampliamente usadas en la industria de los polímeros y fármacos para estudios de descomposición, estabilidad térmica, determinación de pureza, humedad y estudios cinéticos entre otros.

✓ Método de Flynn-Wall-Ozawa



Se asume una cinética de descomposición de la forma:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x)$$

Donde x es la conversión, $k(T)$ es la constante de velocidad que depende de la temperatura y se modela con la ecuación de Arrhenius, y $f(x)$ es la función de dependencia del mecanismo de reacción. Si se desarrollan los análisis en valores de baja conversión, el orden de la reacción puede aproximarse a la unidad.

$$K(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$f(x) = (1 - x)^n \propto (1 - x)$$

Usando regla de la cadena se logra expresar la velocidad de reacción en función de la rampa de calentamiento que es un parámetro que se puede controlar en los equipos de TGA y DSC.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dT} \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta = \text{rampa de calentamiento}$$

Al reorganizar se tiene una ecuación que permite calcular la energía de activación para una conversión dada, variando la rampa de calentamiento de la muestra en estudio.

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A(1-x) e^{-\frac{Ea}{RT}}}{\beta}$$

Desafíos de la reacción de polimerización de glicerol

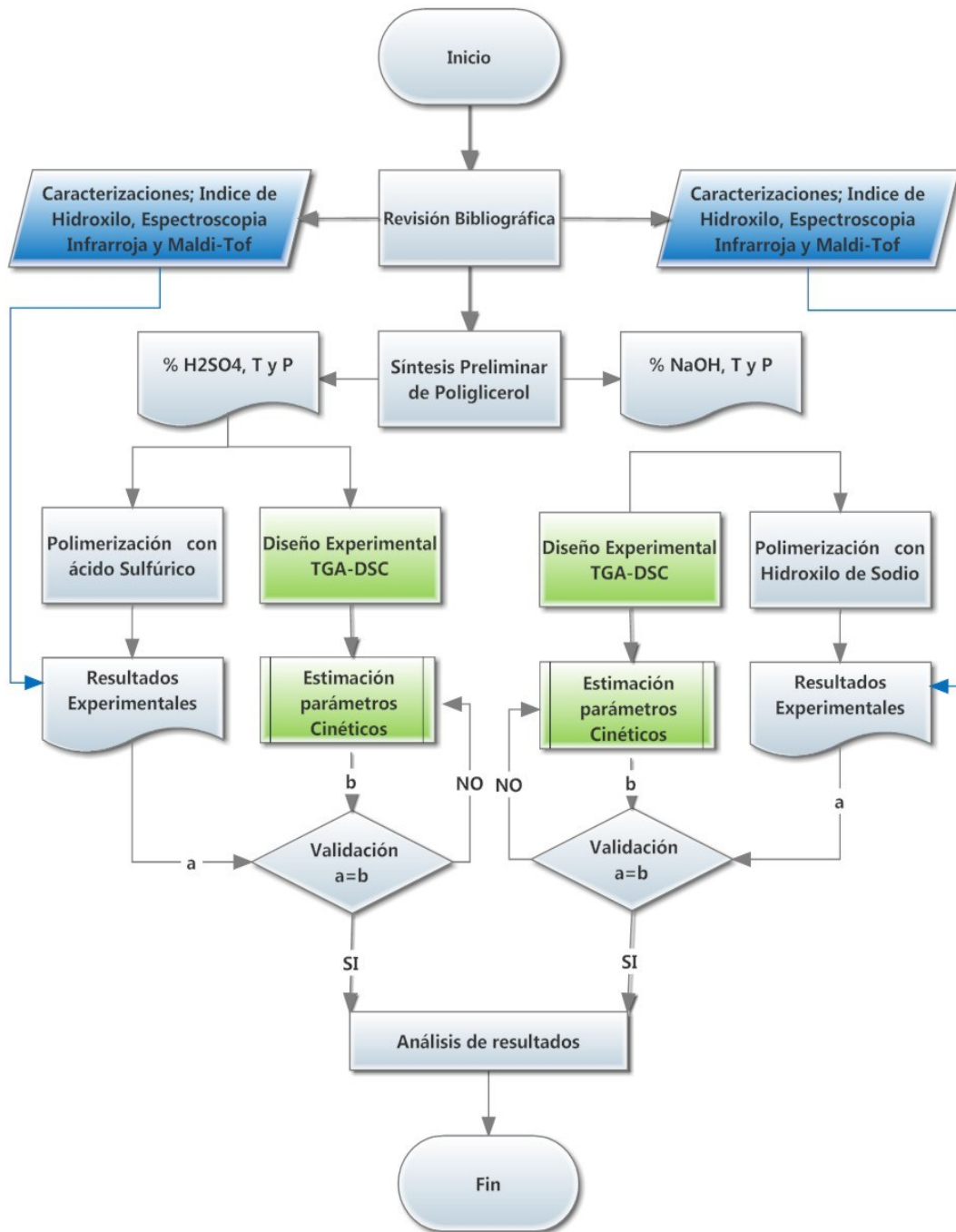


Para el caso de la reacción de polimerización del presente estudio a las pérdidas de peso por reacción se le suman otros fenómenos; El glicerol es un reactivo líquido higroscópico, por lo cual las muestras de estudio tienen cantidades variables de humedad, la volatilidad del glicerol se incrementa considerablemente con la temperatura, por lo tanto la pérdida de peso debido al arrastre de glicerol con el flujo de nitrógeno no se puede despreciar, y finalmente está el proceso de degradación del poliglicerol.

1.2 METODOLOGÍA

Para abordar esta investigación se desarrolló una metodología de cuatro fases; en la primera fase se establecieron las condiciones para la síntesis de poligliceroles con catalizador ácido y básico reportadas en la bibliografía, de donde se seleccionaron H_2SO_4 y $NaOH$ como catalizadores ácido y básico respectivamente. Como resultado de la fase dos (síntesis preliminares de poligliceroles) se seleccionaron el porcentaje de catalizador, presión y temperatura de operación. La fase tres comprende la síntesis y caracterización de poligliceroles bajo las condiciones previamente establecidas, mientras la fase cuatro comprende el diseño experimental a través de TGA-DSC con la respectiva estimación de parámetros cinéticos, por último se realiza una validación de los mismos (véase Figura 7).

Figura 7. Metodología en la síntesis de poliglicerol



1.3 MATERIALES

Glicerol 85%, ácido sulfúrico del 95-97% y NaOH >99%, anhídrido acético y piridina fueron comprados de Merck, glicerol grado USP fue comprado de Laboratorios León S.A.

1.4 PROTOCOLOS

1.4.1 Secado del Glicerol. El glicerol de 85% se roto evaporó durante 100 minutos a una temperatura de 80°C, a una presión de 80mbar y 80 rpm en un roto-evaporador Heidolph Hei-VAP Precision, después el glicerol seco es envasado y almacenado en desecadores.

1.4.2 Preparación de muestras para TGA-DSC. Se adicionó un 4.8% en peso de ácido sulfúrico, el cual se mezcló con el glicerol durante 30min a temperatura ambiente usando agitación magnética (Heidolph MR Hei-Tec). Para el caso del catalizador básico, se adicionó 2.5% en peso de hidróxido de sodio, mezclado con el glicerol a una temperatura de 120°C, con una agitación de 500 rpm durante 30 min (Heidolph MR Hei-Tec).

1.4.3 Sistema de reacción de polimerización. Se utilizó un reactor con capacidad de 250 mL (vidrio borosilicato 3.3) de cinco bocas; Por una boca dispuesta para flujo de nitrógeno y así garantizar la atmosfera inerte, por la boca central se dispuso un agitador mecánico (250 rpm) con aspa de teflón, una boca dispuesta para introducir el sensor de temperatura, una boca para extracción de vapores (conectada a una bomba de vacío) y una boca para entrada de reactivos y extracción de muestras a diferentes tiempos de reacción. Para la recuperación del vapor de agua se dispusieron 2 condensadores de 30 cm de largo (junta 29/40) en serie, conectados a una trampa.

1.4.4 Protocolo de reacción. Se carga el reactor con el glicerol y se calienta hasta la temperatura de reacción mientras se tiene el flujo de nitrógeno y la bomba apagados. Después de alcanzar la temperatura de reacción, se prende la bomba y abre el flujo de nitrógeno y se esperan alrededor de 5min mientras se estabiliza la temperatura reacción, finalmente se adiciona el catalizador e inicia el registro del tiempo de reacción, periódicamente se extraen muestras del reactor para su posterior caracterización. Cumplido el tiempo de reacción se apagan los sistemas de vacío, calentamiento y agitación, se deja enfriar el reactor y se extrae el poliglicerol.

1.5 CARACTERIZACIONES:

1.5.1 Determinación del número de hidroxilos de polioles ASTM D4274_11.

Se utilizó el método A de la norma ASTM D4274_11 (una acetilación con anhídrido acético y piridina como solvente) para titular los grupos hidroxilo dentro de las muestras extraídas del reactor y así poder cuantificar el avance de reacción.

1.5.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Para identificación y seguimiento de grupos funcionales se utilizó el Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR Spectrometer en el modo de reflectancia total atenuada ATR en el rango de número de onda $[400 - 4000] \text{ cm}^{-1}$. Los espectros fueron tratados y graficados con SCILAB 5.5.2.

1.5.3 Espectrometría de masas desorción/ionización por láser asistida por matriz (MALDI-TOF).

Para análisis de distribución de pesos moleculares se utilizó un espectrómetro de masas UltrafleXtreme marca Bruker. Las muestras se prepararon con una matriz de 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB) y sal de cloruro de litio.

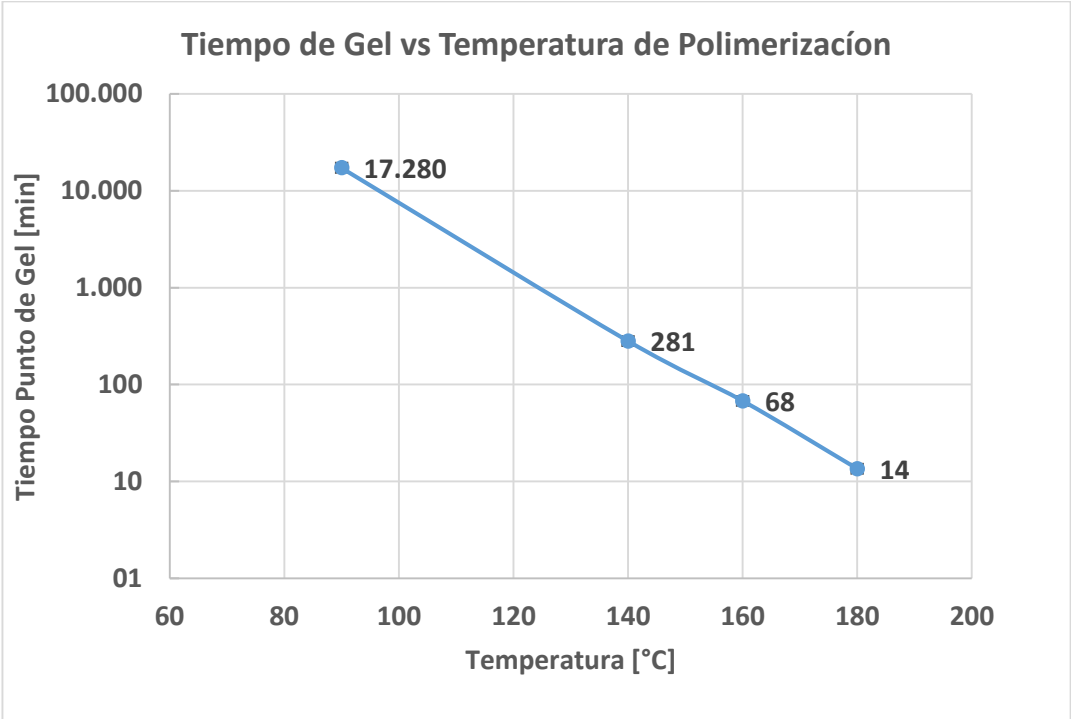
1.6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

1.6.1 Tiempo de reacción: tiempo de gel. Para la síntesis de poliglicerol en medio ácido se trabajó $T=160^{\circ}\text{C}$, $P=7\text{psia}$ y $\text{RPM}=250$ para dos diferentes concentraciones de catalizador: 2.4 % H_2SO_4 y 4.8% H_2SO_4 . Se estableció el tiempo de gel (tiempo en que el polímero pierde drásticamente su fluidez con el avance de la reacción) en 478.5 minutos para el caso de 2.4% H_2SO_4 y 67.8 minutos para 4.8% H_2SO_4 .

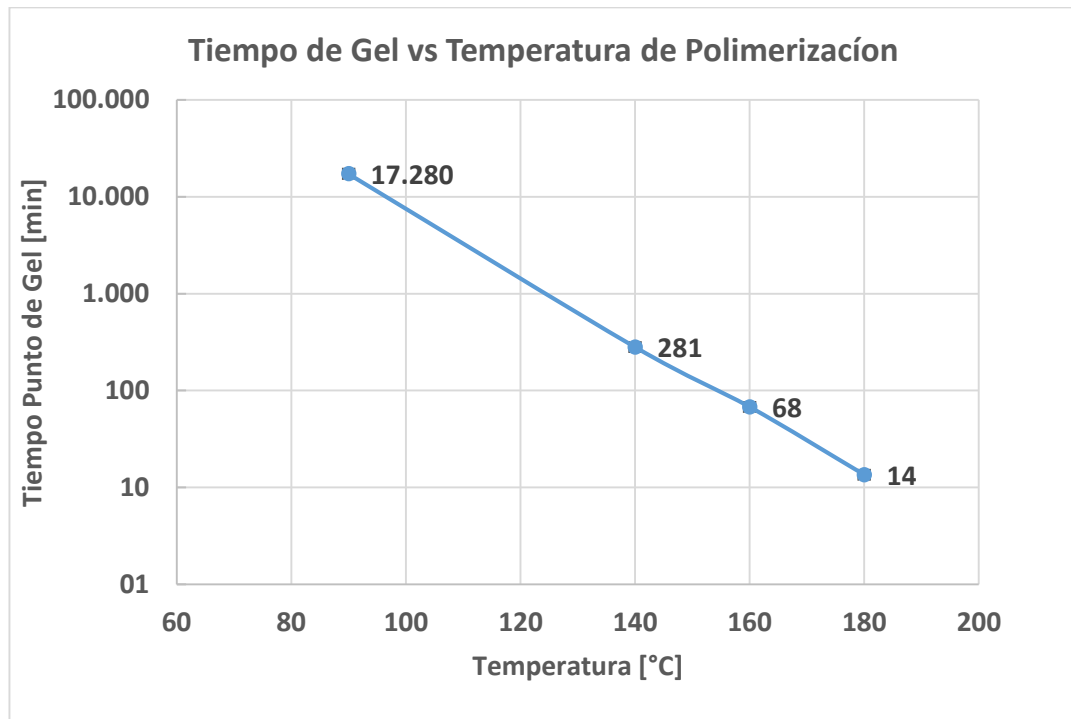
Por otra parte para la síntesis de poliglicerol en medio básico se trabajó a $T=250^{\circ}\text{C}$, $P=7\text{psia}$ y $\text{RPM}=450$ para dos diferentes concentraciones de catalizador: 2.5% NaOH y 5% NaOH . Se estableció el tiempo de gel en 253.5 minutos para la concentración de 5% NaOH , sin embargo para el caso de 2.5% NaOH después 9 horas aún no se acerca al punto de gel (véase Tabla 1).

Tabla 1 Tiempo de gel

Temperatura	160°C	160°C	250°C	250°C
Catalizador	H_2SO_4 2.4%	H_2SO_4 4.8%	NaOH 2.5%	NaOH 5%
Tiempo (min)	472.0	52.0	>480 (no alcanzó punto de gel)	243
	470.0	74.0	>480 (no alcanzó punto de gel)	272
	461.0	70.0	>540(no alcanzó punto de gel)	257
	511.0	76.0		242
		67.0		
		79.0		
		73.0		
Promedio	478.5	67.8		253.5
Desv. Estándar	19.2	8.2		12.2

Posteriormente para analizar el efecto de la temperatura sobre el tiempo de gel se seleccionó la concentración de 4.8% de H₂SO₄ y se utilizaron temperaturas de 90, 140, 160 y 180 ° C, obteniéndose los resultados mostrados en la . .

Gráfica 1. Tiempo de gel vs temperatura



El tiempo de gel de 281 minutos para la reacción a 140°C y 4.8% de H₂SO₄ es similar al resultado publicado de 240 min por Salehpour et al. [5]. Sin embargo el tiempo de 68 minutos para la reacción a 160°C discrepa por amplio rango con trabajos anteriores realizados por el Grupo de Investigación en Polímeros [20] [21] [6] [15] [22] que establecían este tiempo de gel en el rango 10-20 min. Esta discrepancia puede deberse a que en estos trabajos previos, el montaje de reacción manejaba muestras pequeñas (entre 10-20ml de glicerol), las lecturas de temperatura se realizaban con termómetros de vidrio (retraso en la lectura y baja precisión), que además estaban cerca del flujo directo de nitrógeno que se usaba

como mezclador por burbujeo. Todos estos factores conllevaron a lecturas de temperaturas erradas.

1.6.2 Avance de Reacción: Medio ácido 2.4% H_2SO_4 . El avance de reacción se siguió a través de; la medición del vapor de agua generado a lo largo de la polimerización, técnicas de titulación de grupos hidroxilo y por espectroscopia infrarroja.

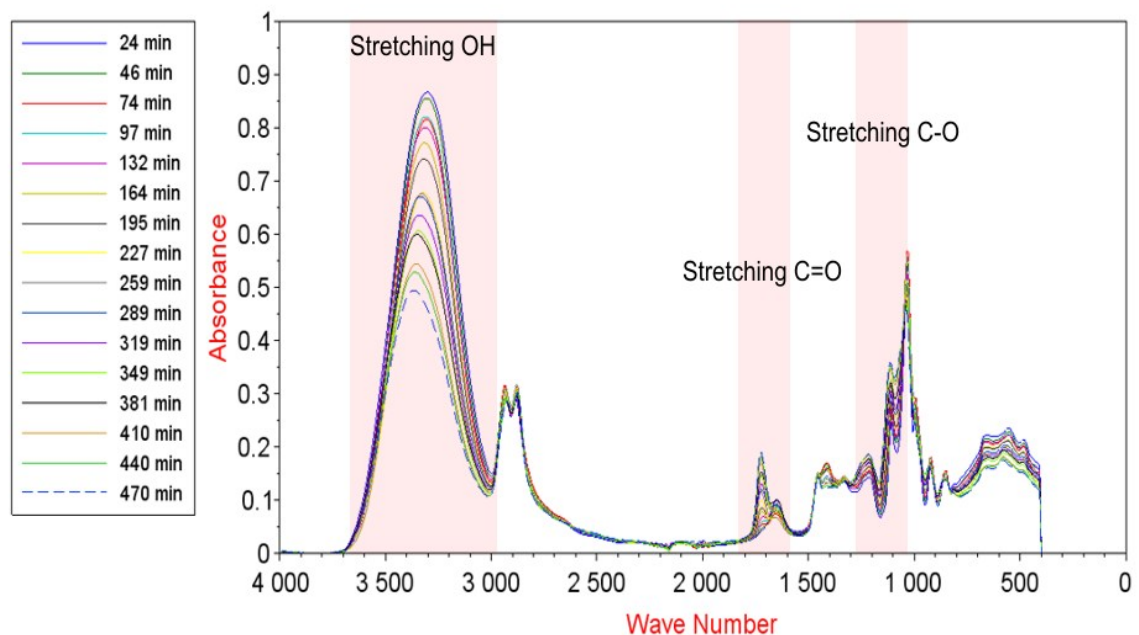
✓ Espectroscopia Infrarroja: En el rango de longitud de onda de 3000-3600 se corroboró la reducción de los grupos hidroxilos con el avance de la reacción, en el rango de 1000-1200 se evidencian las variaciones en el estiramiento C-O (eterificación) y además en el rango 1680-1780 se encontró un pico creciente de estiramiento C=O (Característico de degradaciones medio ácido) véase Gráfica 2.

[20] 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. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.

[21] MARTINEZ COLMENARES, Anyelo Alexander y URIBE SANTOS, Dora Lucía. Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.

[22] HERNANDEZ SIERRA, Yuly Milena y ROJAS LÓPEZ, Silvia Lucía. Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos. Bucaramanga Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. 2015.

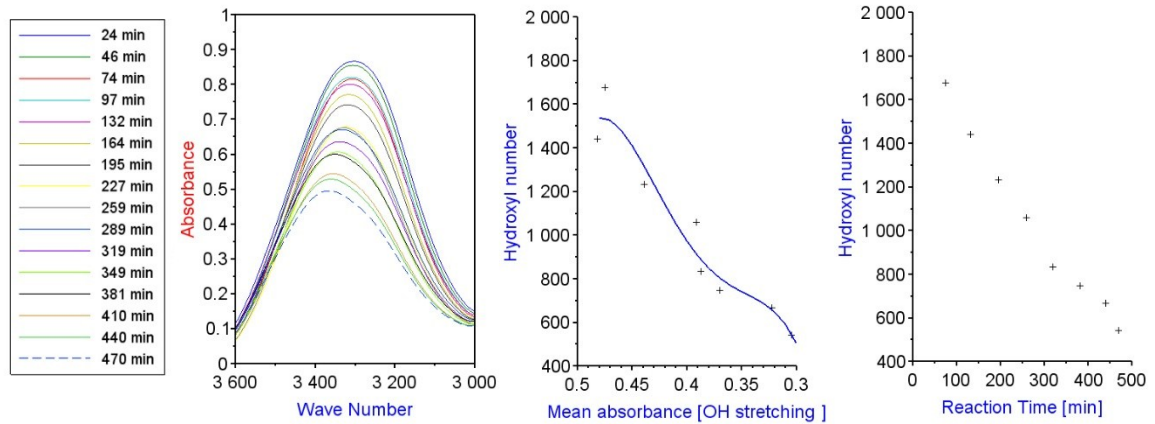
Gráfica 2. FTIR Reacción de polimerización: 2.4% H₂SO₄, 157°C y 2 psi de vacío



Una medida fiable y cuantitativa del avance de la reacción se logra a través del índice de hidroxilo (ASTM D4274_11), sin embargo es un proceso es tedioso con gastos de reactivos químicos, entre los cuales se distingue la piridina, un reactivo toxico. Para evitar la constante medición del índice de hidroxilo, se establecieron curvas de calibración para los espectros infrarrojo.

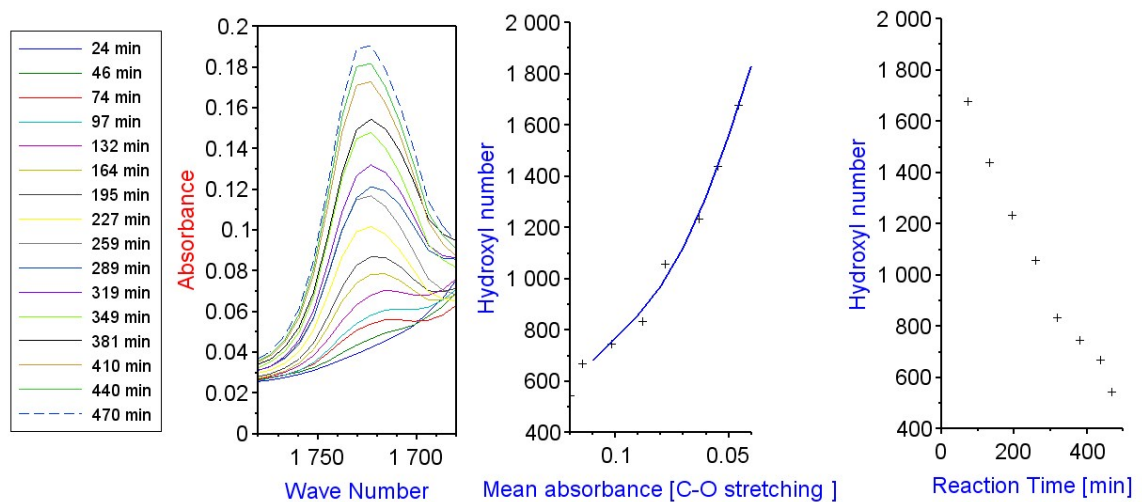
Se analizaron tres diferentes rangos de absorción; Estiramiento OH (3000-3600 cm⁻¹), Estiramiento C=O (1680-1780 cm⁻¹) y Estiramiento C-O (1050-1150 cm⁻¹). Para el estiramiento OH se obtuvo un buen ajuste al usar absorbancia promedio en el rango de 3000 a 3600 cm⁻¹, (véase Gráfica 3). Cabe notar que el estiramiento OH es muy susceptible a variaciones de humedad, por lo tanto debe tenerse especial manejo de las muestras al ser analizadas por FTIR.

Gráfica 3. Curva de calibración: Estiramiento OH



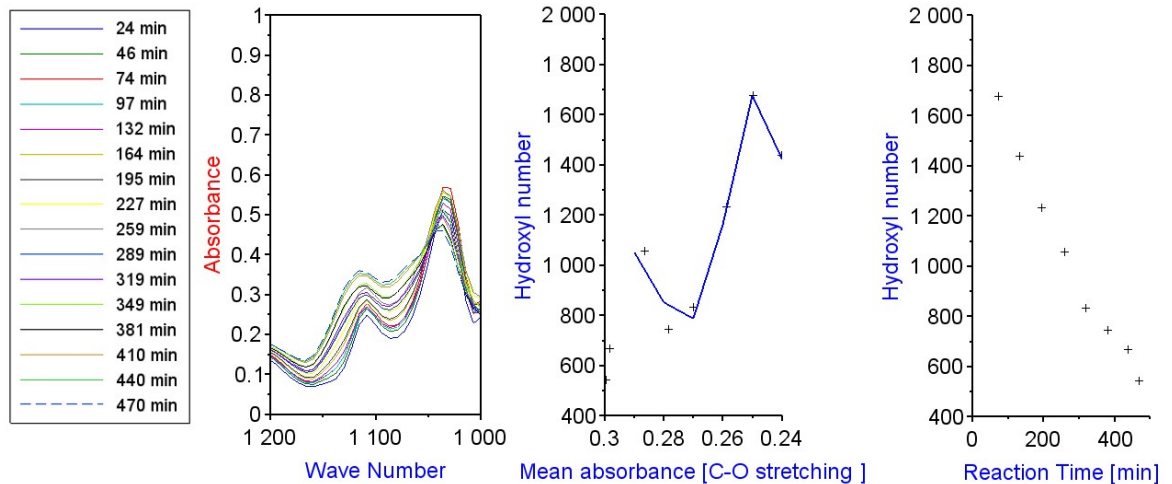
Para el estiramiento C=O (1680 a 1780 cm⁻¹) se obtuvo un mejor ajuste que al usar estiramiento OH. Además esta curva de calibración es menos susceptible a problemas de humedad, véase Gráfica 4.

Gráfica 4. Curva de calibración: Estiramiento C=O



Para el caso de estiramiento C-O (1000-1200 cm⁻¹) no se obtuvo un buen ajuste, lo cual es de esperarse, se reporta en la bibliografía no ser un parámetro contundente al momento de verificar la eterificación, pues en este rango se tienen múltiples contribuciones; las de alcoholes, esteres y éteres. Pero al acotar el rango de análisis a (1050-1150) se obtiene una tendencia del avance de reacción. (Véase Gráfica 5).

Gráfica 5. Curva de calibración: Estiramiento C-O

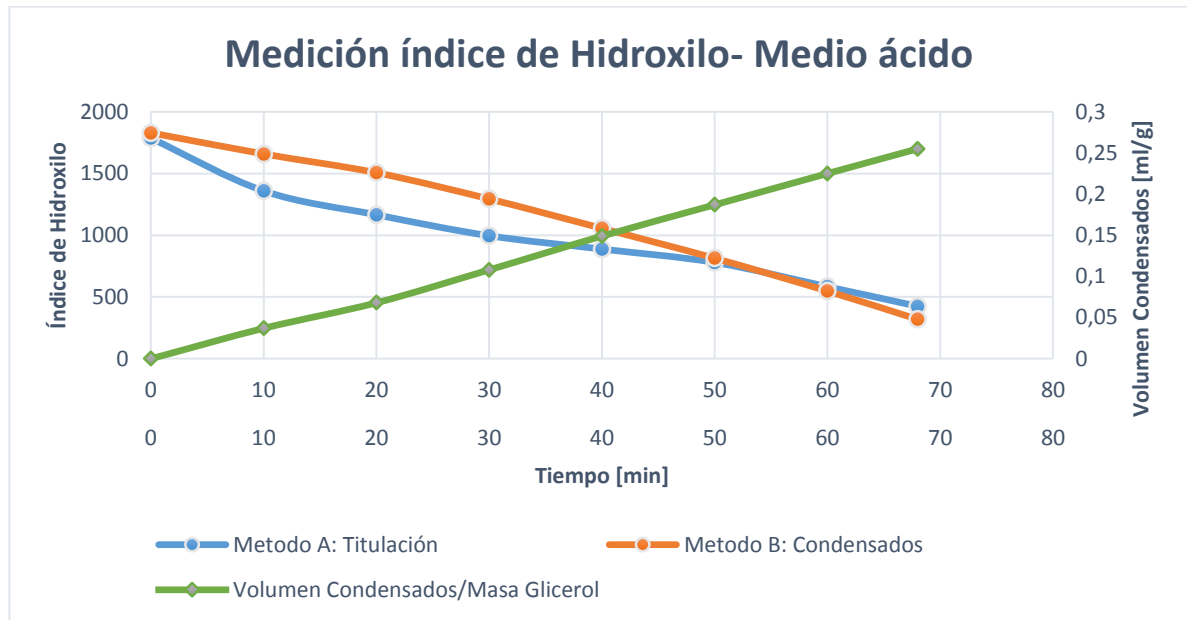


1.6.3 Colección de condensados. Se seleccionó una reacción a $T=160^{\circ}\text{C}$, $\text{RPM}=250$ y $4.8\% \text{H}_2\text{SO}_4$, siguiendo el protocolo de reacción, tomando muestras cada 10 minutos para su posterior medición del índice de hidroxilo por titulación. Para reducir el arrastre de glicerol a menos del 1% de los condensados se tuvo que reducir la presión de vacío ($P=12$ psia).

A partir de la medición de volumen de líquido condensado se calculó el un índice de hidroxilo “teórico”, para tal cálculo se asumió que la única reacción es la de esterificación y por tanto el condensado es prácticamente agua. Como puede verse en la Gráfica 6, el índice de hidroxilo calculado a partir del volumen de líquidos condensados marca la misma tendencia que el índice de hidroxilo hecho por titulación, por tanto la medición de los condensados permite llevar seguimiento del avance de la reacción.

El índice de hidroxilo está por encima del valor real, lo cual podría deberse a ineficiencia de los condensadores y a posibles reacciones colaterales.

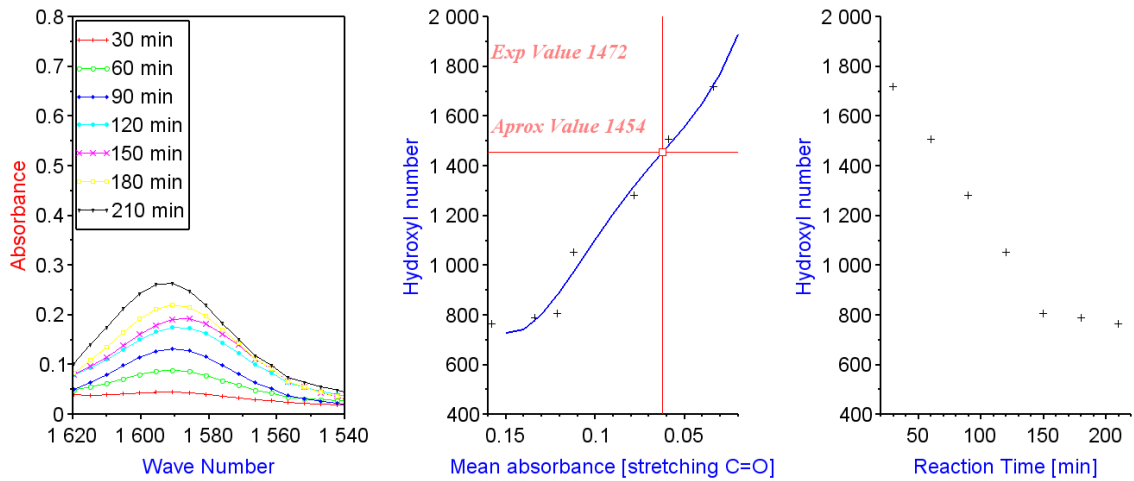
Gráfica 6. Medición índice de hidroxilo



1.6.4 Avance de Reacción: Medio básico 5.0 % $NaOH$

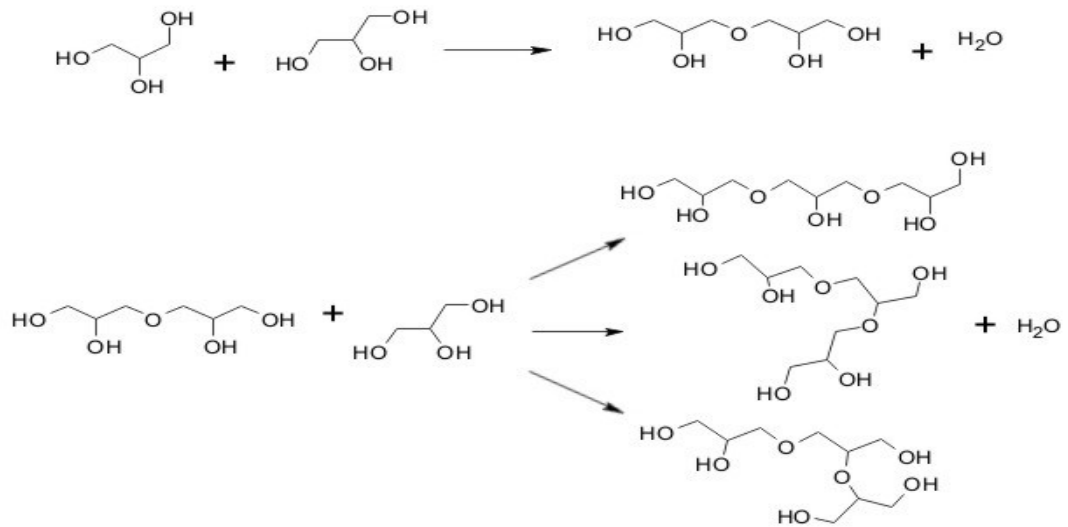
✓ Espectroscopia Infrarroja: En el rango de longitud de onda de 3000-3600 se corroboró la reducción de los grupos hidroxilos con el avance de la reacción, en el rango de 1000-1200 se evidencian las variaciones en el estiramiento C-O (eterificación) y además en el rango 1680-1780 se encontró un pico creciente de estiramiento C=O (Característico de degradaciones) véase Gráfica 7.

Gráfica 7. Curva de calibración medio básico



1.6.5 Peso molecular-Punto de vista teórico. Debido a que el glicerol $C_3H_8O_3$ (92.093 g/mol) es el reactivo de construcción del poliglicerol a través de un mecanismo en el que se genera un enlace éter y se libera una molécula de agua H_2O (18.015g/mol), el monómero que se adiciona al reaccionar el glicerol posee un peso molecular de 74.078g/mol, y añade un grupo hidroxilo a la molécula en crecimiento (véase Figura 8).

Figura 8. Reacción: glicerol, diglicerol, triglicerol...



Si suponemos que el crecimiento del políglicerol (cero reticulación) se debe únicamente a reacciones con el glicerol (sin importar si lineales o ramificadas), el peso molecular podría calcularse en función del grado de polimerización DP como sigue:

$$M = 92.093 + 74.078(DP - 1) [=] \frac{g PG}{mol PG} \quad 1$$

El número de grupos funcionales estaría dado por:

$$N_{OH} = 3 + 1(DP - 1) = DP + 2 [=] \frac{mol OH}{mol PG} \quad 2$$

Por tanto podría calcularse el índice de hidroxilo teórico como;

$$IH = \frac{N_{OH}}{M} * \frac{1 mol CH_3COOH}{1 mol OH} * \frac{1 mol KOH}{1 mol CH_3COOH} * \frac{56100 mg KOH}{1 mol KOH} [=] \frac{mgKOH}{g PG}$$

$$IH = \frac{56100(DP + 2)}{92.093 + 74.078(DP - 1)} [=] \frac{mgKOH}{g PG} \quad 3$$

Para el caso de una macromolécula;

$$|IH|_{Macromolécula} = \lim_{DP \rightarrow \infty} \left[\frac{56100(DP + 2)}{92.093 + 74.078(DP - 1)} \right] \sim 757.310 \frac{mgKOH}{g PG}$$

Ahora podemos generalizar al caso de step growth polymerization, el cual envuelve reacciones entre dos especies cualesquiera (monómero, dímero, trímero...), en cualquier instante de tiempo.

Dadas las moléculas A y B con masas M_A y M_B , y número de grupos hidroxilo N_{OH}^A y N_{OH}^B respectivamente, después de su reacción se obtendrá la molécula C, como sigue:

$M_C = M_A + M_B - 18.015$ *En la eterificación se libera una molécula de agua

$$M_C = [92.093 + 74.078(DP_A - 1)] + [92.093 + 74.078(DP_B - 1)] - 18.015$$

$$M_C = 92.093 + 74.078(DP_A + DP_B - 1)$$

$$M_C = 92.093 + 74.078(DP_C - 1) \quad \text{donde } DP_C = DP_A + DP_B$$

$N_{OH}^C = N_{OH}^A + N_{OH}^B - 2$ **En la eterificación se eliminan dos grupos hidroxilo

$$N_{OH}^C = [DP_A + 2] + [DP_B + 2] - 2$$

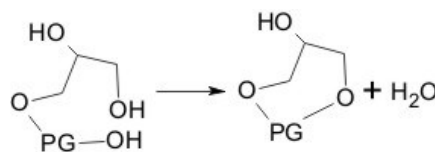
$$N_{OH}^C = [DP_A + DP_B] + 2$$

$$N_{OH}^C = DP_C + 2$$

Como puede verse en la ecuación anterior, para reacciones entre moléculas de tamaños superiores al monómero, se siguen cumpliendo las relaciones establecidas para la masa y el número de grupos hidroxilo, teniendo presente que el grado de polimerización alcanzado esta dado por la suma del grado de polimerización de las dos moléculas.

Este caso teórico de polimerización establece un límite para los casos reales más complejos; Debido a que el glicerol es un monómero trifuncional, se pueden presentar polímeros de estructura ramificada, con posibilidad de reacciones intramoleculares de reticulación las cuales brindan al material diferentes propiedades mecánicas. Por cada reacción intramolecular se genera un nuevo enlace éter, se eliminan dos grupos hidroxilo y se reduce la masa molecular en 18.015 gramos por mol.

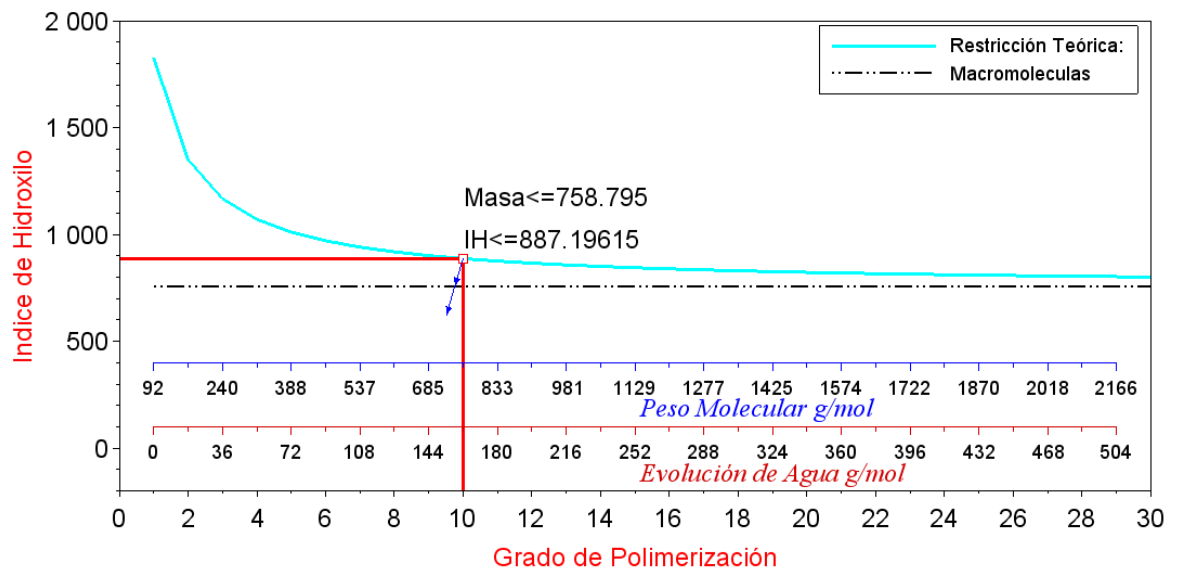
Figura 9. Reacción intramolecular



Para un polímero de masa conocida m , la ecuación 3 establece el índice de hidroxilo teórico máximo posible. Por ejemplo para el caso de un $DP = 10$ la masa puede ser de máximo 758.795g/mol, y el índice de hidroxilo puede ser máximo 887, pues cualquier reacción intramolecular reduce la masa y el índice de hidroxilo (véase Gráfica 8). Entonces la región bajo la curva representa características

posibles de poliglicerol mientras la región superior representa características inviables.

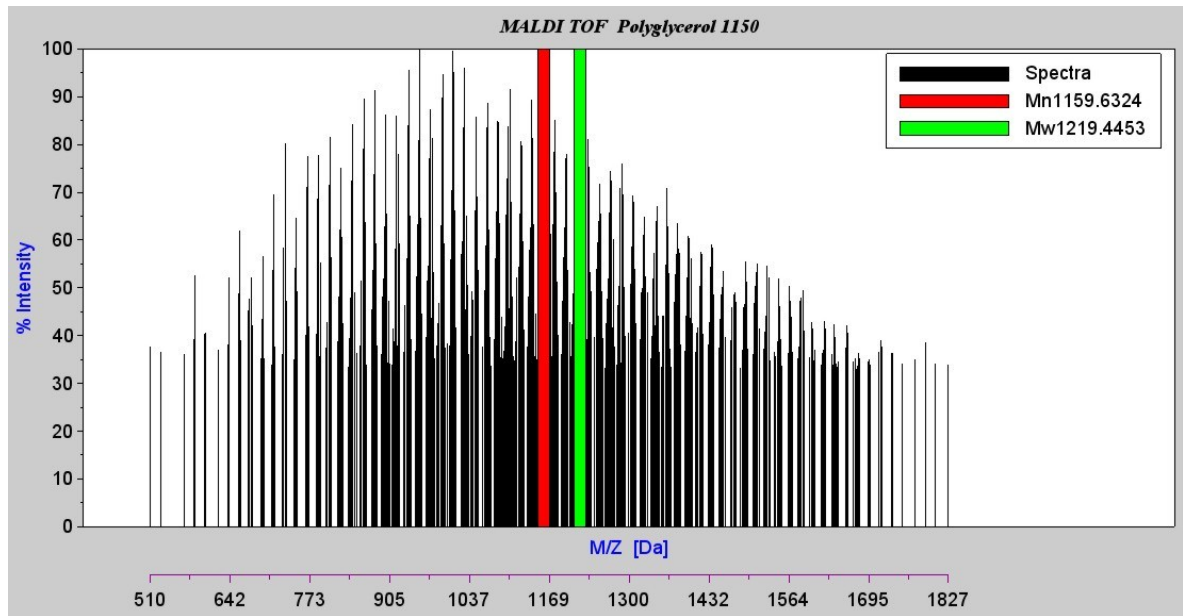
Gráfica 8. Restricción teórica para macromoléculas



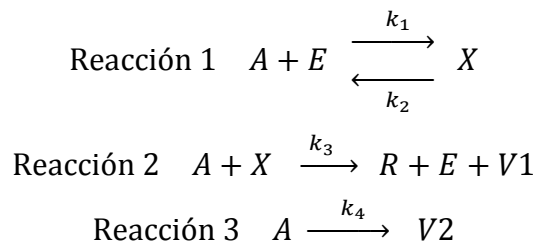
El peso molecular promedio en masa y en moles obtenido fue de 1219 Da y 1160 Da respectivamente (véase

Gráfica 9). Utilizando ácido sulfúrico como catalizador se obtiene un producto monodisperso (Polidispersidad=1.05).

Gráfica 9. Espectroscopia de masas Maldi ToF - Poliglicerol



1.6.6 Modelo cinético. Se propuso un mecanismo de reacción que permite cuantificar los efectos del catalizador y los efectos de arrastre de volátiles (tanto agua eliminada como glicerol).



Donde la nomenclatura de concentraciones es;

A: Grupos hidroxilo OH	E: Catalizador H+	X: hidroxilo protonado
R: Poliglicerol	V1: Agua eliminada	V2: glicerol volatilizado

Como reactivo *A* en vez de asumirse la concentración molecular de glicerol, se utilizó la concentración de grupos hidroxilo:

$$\text{mol OH totales} = \text{mol Glicerol} \frac{3 \text{ mol OH}}{1 \text{ mol Glicerol}}$$

Para incluir el efecto resistivo creado por el acelerado aumento de viscosidad de la muestra a medida que el políglicerol se acerca al punto de gel, que es el tiempo en que el polímero pierde drásticamente su fluidez, se corrigió la concentración de la forma:

$$A(t = 0) = [OH]_{reaccion} = [OH]_{totales}(1 - x_{gel})$$

Donde x_{gel} es la fracción de OH restantes en el punto de gel

✓ Ecuaciones de velocidad:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1AE + k_2X - k_3AX - k_4A$$

$$\frac{dE}{dt} = -k_1AE + k_2X + k_3AX$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1AE - k_2X - k_3AX$$

$$\frac{dV1}{dt} = k_3AX$$

$$\frac{dR}{dt} = k_3AX$$

$$\frac{dV2}{dt} = k_4A$$

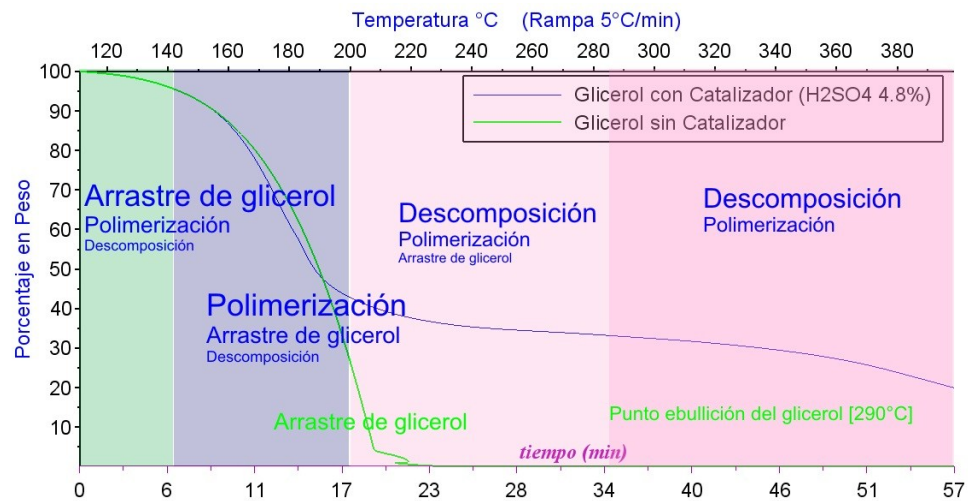
Sujeto a las condiciones iniciales $[A, X, R, E, V2, V1] = [1 - E0, 0, 0, E0, 0, 0]$

Fenómeno de arrastre: volatilización del glicerol: Para el caso de la reacción de polimerización del glicerol, la pérdida de peso de las muestras de reacción se debe a tres fenómenos principalmente; i) Deshidratación por la reacción de

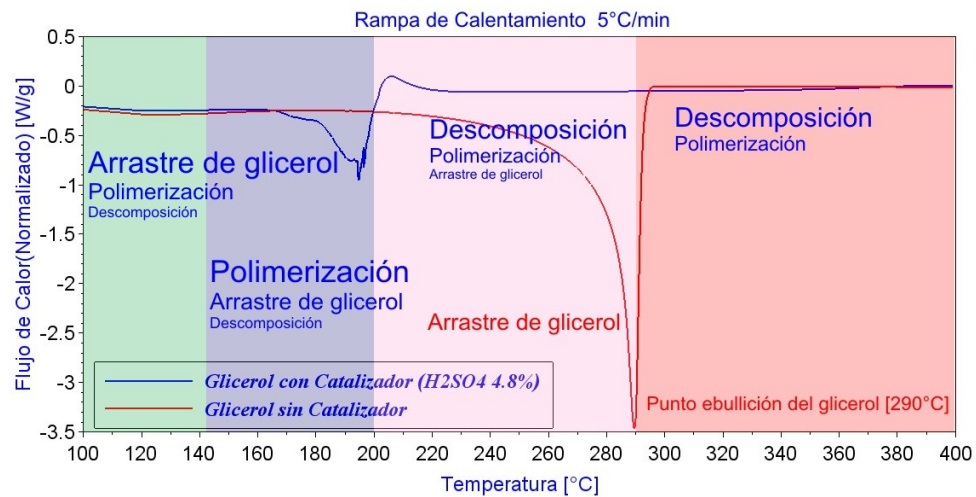
eterificación, ii) Volatilización de glicerol y finalmente iii) Descomposición del políglicerol, como puede apreciarse en las siguientes gráficas (

✓ Gráfica 10 y Gráfica 11).

Gráfica 10. Análisis termogravimétrico [TGA]



Gráfica 11. Calorimetría Diferencial de Barrido [DSC]



Al analizar el termograma del glicerol utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min y un flujo de nitrógeno de 25ml/min, se pudo apreciar el efecto de

arrastre del glicerol es acelerado por la temperatura a tal punto que la muestra es volatilizada en su totalidad 80°C antes de alcanzar la temperatura de ebullición.

Al comparar los termogramas del glicerol con catalizador y sin catalizador, sus comportamientos son iguales en la primera zona del proceso $T [110^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}]$, a criterio del autor es una zona donde el fenómeno predominante es el arrastre de volátiles (volatilización de glicerol), información que se soportó con espectroscopia infrarroja de las muestras con y sin catalizador donde no se evidenció reacción alguna en este rango.

Se evidencia una segunda zona $T [140^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}]$, donde el fenómeno predominante es la polimerización, la cual inicialmente acelera la pérdida de masa, pero a medida que avanza el tiempo, el fenómeno de polimerización desacelera, al igual que el fenómeno de arrastre de volátiles por el aumento del peso molecular, llegando a una zona donde predomina la descomposición del material.

✓ Temperatura de reacción: Aprovechando que la reacción de polimerización es una reacción altamente endotérmica, se utilizó la calorimetría diferencial de barrido para diferenciar la etapa de polimerización de la etapa de descomposición (etapa exotérmica).

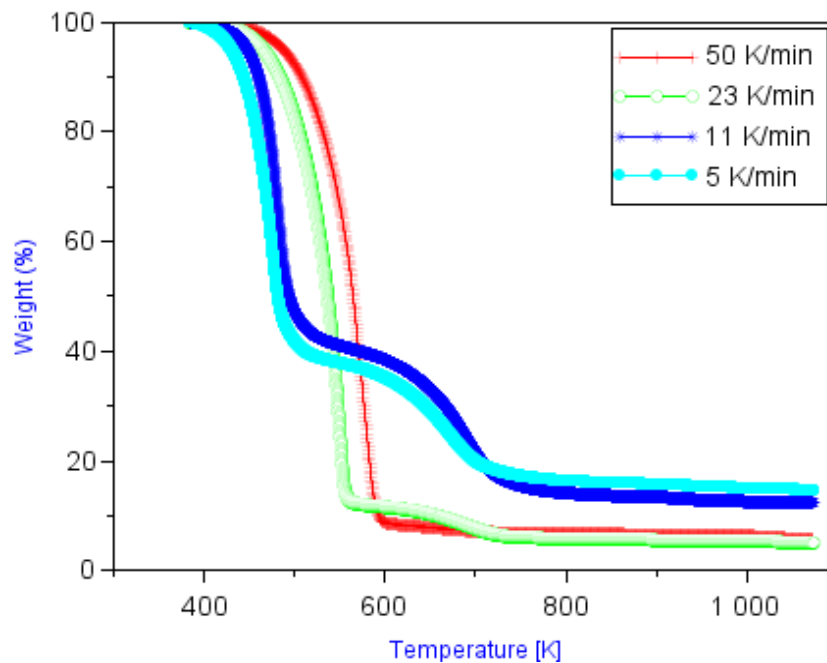
Tabla 2. Diseño de experimentos- Termogramas

Pre-tratamiento de las muestras	Flujo de nitrógeno 10 ml/min			
	Equilibrar en 30°C			
	10°C/min hasta 110°C			
	Isoterma 10 min			
β	5°C/min hasta 800°C	11°C/min hasta 800°C	23°C/min hasta 800°C	50°C/min hasta 800°C

✓ Estimación de la energía de activación: Se utilizó la norma ASTM E1641 con un criterio de isoconversión de 1% ($\alpha = 0.01$) y 15% ($\alpha = 0.15$) para estimar las energías de activación del fenómeno de arrastre de volátiles E_{a4} y fenómeno de polimerización E_{a3} respectivamente (véase Gráfica 12).

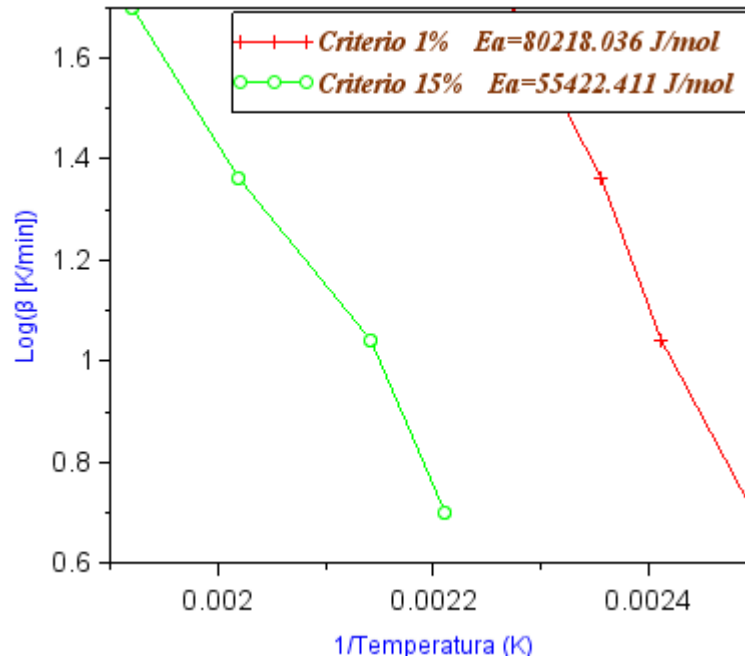
$$k_4 = A_4 e^{-\frac{E_{a4}}{RT}}, \quad k_3 = A_4 e^{-\frac{E_{a3}}{RT}}$$

Gráfica 12. Termogramas - Diferentes β



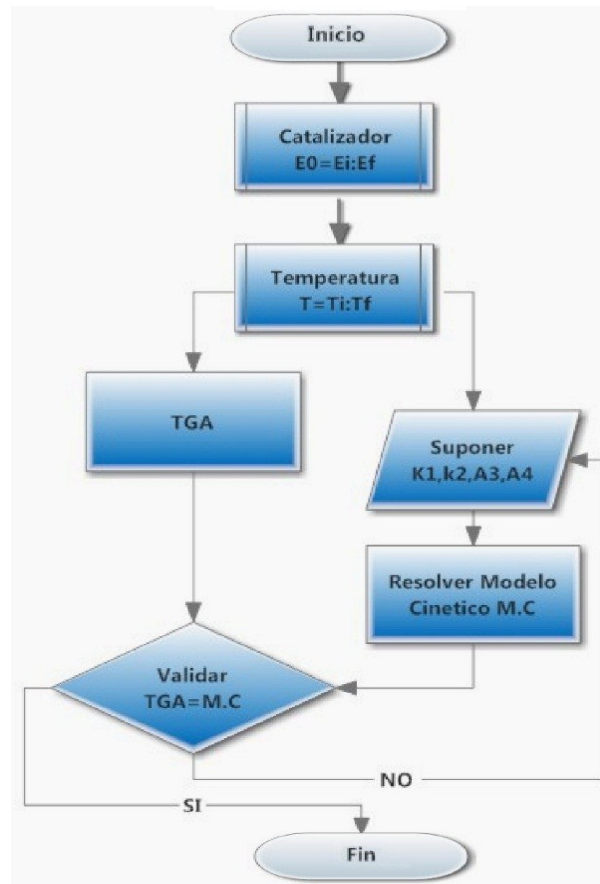
Se obtuvieron los valores de $E_{a3} = 55.422 \text{ KJ/mol}$ y $E_{a4} = 80.218 \text{ KJ/mol}$

Gráfica 13. Metodología ASTM E1641



- ✓ Algoritmo de simulación en SCILAB: Para ajustar de forma simultáneamente los parámetros k_1, K_2, A_3 y A_4 del modelo, se diseñó un algoritmo de cálculo iterativo en el software libre SCILAB. El cual realiza un mapeo de valores y resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales del modelo cinético, importa los resultados obtenidos en los análisis termo gravimétricos para reajustar y/o validar los resultados.

Figura 10. Algoritmo de Simulación



✓ Constantes de velocidad: Después de ajustar el modelo cinético propuesto a 5 termogramas (condiciones de reacción) seleccionados, las aproximaciones a las constantes de velocidad son:

$$k_1 = 3.3353 * 10^9 e^{-\frac{83252 \text{ J/mol}}{RT}}$$

$$k_2 = 8.5719 * 10^9 e^{-\frac{94246 \text{ J/mol}}{RT}}$$

$$k_3 = 1.0028 * 10^9 e^{-\frac{73822 \text{ J/mol}}{RT}}$$

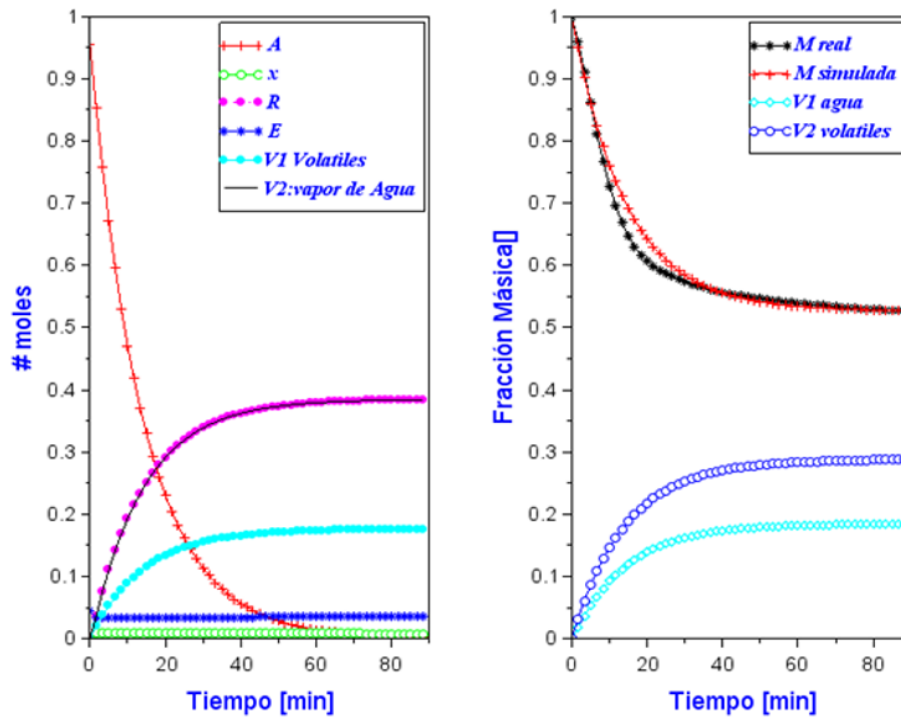
$$k_4 = 5.8825 * 10^9 e^{-\frac{83757 \text{ J/mol}}{RT}}$$

Tabla 3. Constantes de velocidad

Referencia	T	E0 Cat. H+	k1	k2	k3	k4
Reacción 3	140	0.04414	0.1	0.009	0.4549551	0.0015131
Reacción 2	160	0.04414	0.3	0.05	1.3144929	0.00466
Reacción 1	180	0.04414	0.85	0.1	3.0263916	0.0130214
Reacción 5	160	0.08649	0.4	0.005	1.4690832	0.00871
Reacción 4	180	0.08649	0.9	0.0005	2.070689	0.0130214

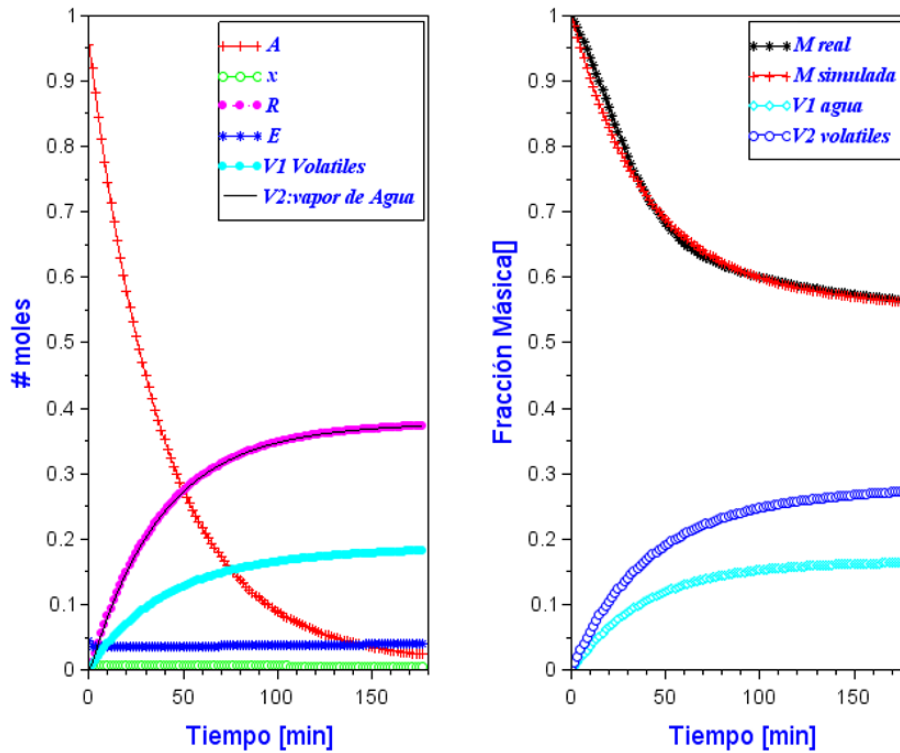
Para la Polimerización a $T = 180^{\circ}\text{C}$ y $2.4\% \text{H}_2\text{SO}_4$, se obtiene un buen ajuste entre los datos de la simulación [+ + + *M simulada*] y los datos del termograma [*** *M real*] (véase Gráfica 14), sin embargo puede notarse que la velocidad de pérdida de peso decae un poco más rápido para el simulación durante los primeros 20 min.

Gráfica 14. Reacción 1



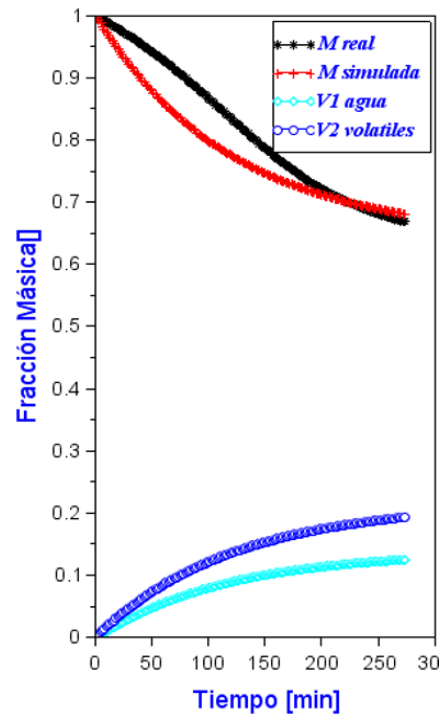
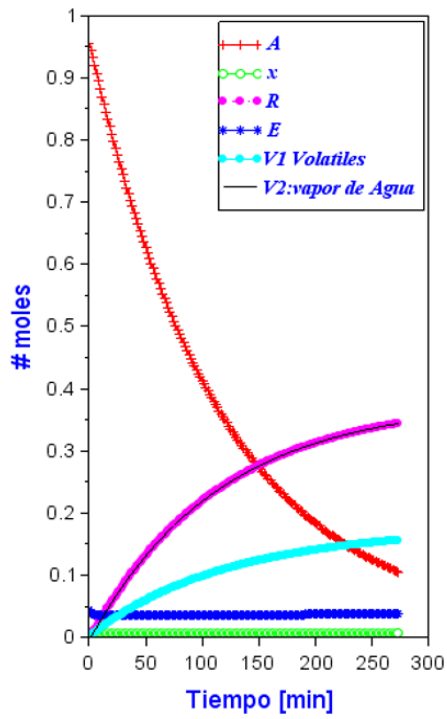
Para las condiciones de reacción 2 (véase Gráfica 15) no se percibe esta diferencia, y para las condiciones de reacción 3(Gráfica 16) la velocidad de pérdida de peso decae más lento para el simulación en los primeros 80 min, pero en el rango de 80min-250min decae más rápido.

Gráfica 15. Reacción 2

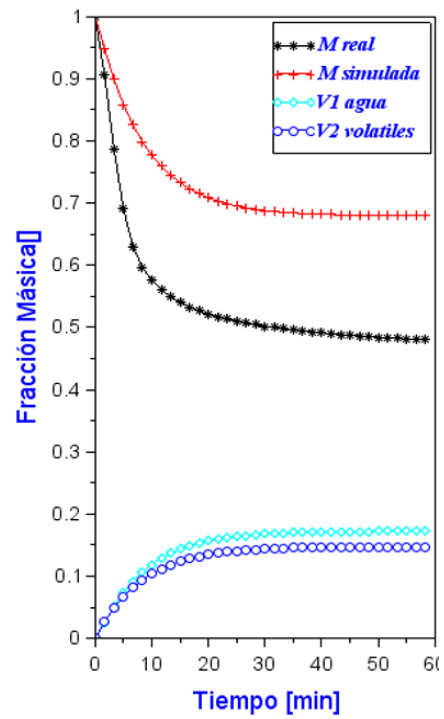
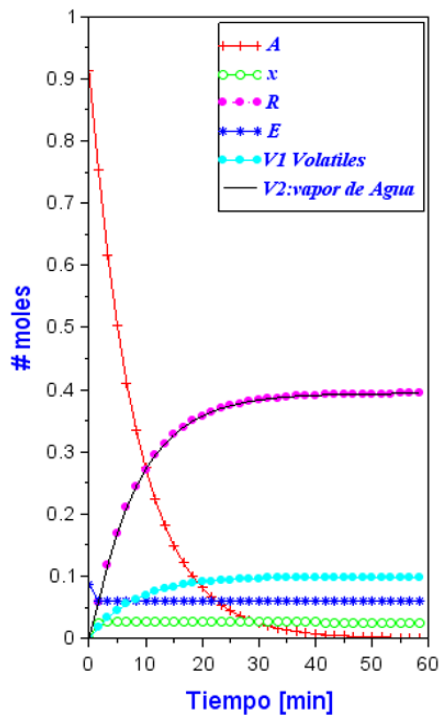


Para las reacciones 4 y 5 que corresponden a reacciones con mayor cantidad de catalizador, los datos de simulación muestran un comportamiento similar a los resultados reales, pero con un amplio desfase en las velocidades iniciales de pérdida de peso. Posiblemente el modelo cinético subestima las pérdidas debidas al arrastre de volátiles, como resultado de no tener en cuenta la interacción entre los volátiles y el vapor de agua generado.

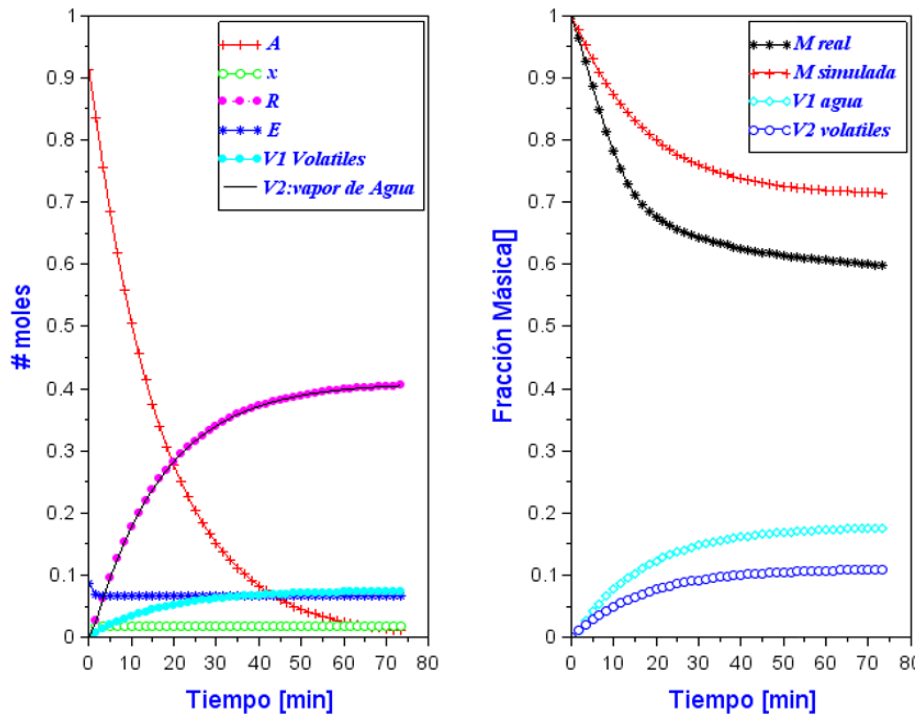
Gráfica 16. Reacción 3



Gráfica 17. Reacción 4



Gráfica 18. Reacción 5



1.7 CONCLUSIONES

Se realizó un análisis teórico del índice de hidroxilo que además de proveer una medida del avance de la reacción de polimerización de poliglicerol, brinda un límite teórico para el tamaño macromoléculas de poliglicerol. Esta herramienta puede utilizarse para validar o rechazar medidas de pesos moleculares de poliglicerol hechas a través de técnicas como la cromatografía líquida.

Se usó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para analizar de forma cualitativa y cuantitativa la reacción de síntesis de poliglicerol a través de la creación de curvas de calibración para diferentes bandas características de la síntesis, lográndose así establecer una metodología para la medición del avance de reacción.

El modelo matemático propuesto en el presente trabajo consiguió describir en forma coherente el comportamiento cinético de la síntesis de poliglicerol como una función de la temperatura de reacción y de la concentración de catalizador, contemplando fenómenos como el arrastre y la protonación del glicerol, Sin embargo el modelo subestima el fenómeno de arrastre de glicerol.

2. POLIGLICEROL ESTER- SÍNTESIS DEL EMULSIFICANTE

2.1 PRELIMINAR

Para afrontar la creciente oferta de glicerol proveniente de la industria del biodiesel, se tiene la síntesis de productos de valor agregado, dentro de los cuales cabe resaltar los emulsificantes no iónicos que se pueden sintetizar a través de la esterificación del poliglicerol con ácidos carboxílicos. Variaciones en la longitud de la cadena carbonada permiten la modulación de la afinidad del emulsificante por la fase oleosa en las emulsiones, por tanto debe verificarse la correcta esterificación y evaluarse el efecto de la longitud de la cadena carbonada sobre el emulsificante.

2.1.1 Emulsificantes. Los emulsificantes contienen en su molécula dos partes. La primera es hidrófila, mientras la segunda es lipófila, al ser adicionados a una emulsión (dispersión de dos líquidos inmiscibles) pueden unirse a los dos líquidos para incrementar la estabilidad de la emulsión.

Tabla 4. Aplicaciones según HLB

HLB	Application
15–18	Solubilizers
1.5–3	Defoaming agents
3.5–6	Water-in-oil emulsifiers
7–9	Wetting agents
8–18	Oil-in-water emulsifiers
13–15	Detergents

Los emulsificantes son generalmente clasificados como aniónicos, catiónicos, anfóteros y no-iónicos. Para la selección de emulsificantes uno de los parámetros más usados es el número HLB (Balance Hidrófilo–Lipófilo), publicado por Griffin

(1949,1954), que está basado en el porcentaje de grupos hidrófilos sobre los lipófilos en la molécula emulsificante.

Como ejemplo de no-iónicos están los mono-glicéridos y di-glicéridos comúnmente usados como emulsificantes alimentarios Ilustración 1 Correlación HLB-Campo [1], que pueden sintetizarse directamente del glicerol y ácidos grasos. A los cuales suele incrementársele el potencial hidrófilo usando ácido acético, cítrico, fumárico, succínico y tartárico (otro grupo similar de emulsificantes son los polisorbatos). Para el caso del poliglicerol éster, el HLB puede modificarse variando el grado de polimerización, grado de eterificación y tamaño de la cadena del ácido carboxílico [2].

2.1.2 Cálculo HLB: Método de Davies. Davies JT (1957) sugiere un método que se basa en cuantificar las contribuciones de los grupos químicos presentes en la molécula. La ventaja de este método es que toma en cuenta el efecto de grupos hidrófilos fuertes y más débiles. El método utiliza la siguiente expresión:

$$HLB = \sum HLB_{\text{grupos hidrofílos}} - \sum HLB_{\text{grupos lipofílos}} + 7$$

$$HLB = m * H_h - n * H_l + 7$$

Donde:

m – Número de grupos hidrófilos en la molécula

H_h –Valor de los grupos hidrófilos

n –Numero de grupos lipófilos en la molécula

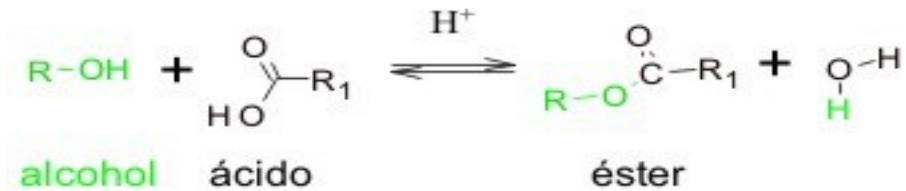
H_l –Valor de los grupos lipófilos

Tabla 5. Contribución de grupos funcionales

Grupos hidrófilos	Valor de los grupos hidrófilos
-SO ₄ ⁻ Na ⁺	38.7
-COO ⁻ K ⁺	21.1
-COO ⁻ Na ⁺	9.4
N (amina terciaria)	9.4
Éster (anillo de sorbitano)	6.8
Éster (libre)	2.4
-COOH	2.1
hidroxilo (libre)	1.9
-O-	1.3
Hidroxilo (anillo de sorbitano)	0.5
Grupos lipófilos	Valor de los grupos lipófilos
-CH-	-0.475
-CH ₂ -	-0.475
CH ₃ -	-0.475
=CH-	-0.475

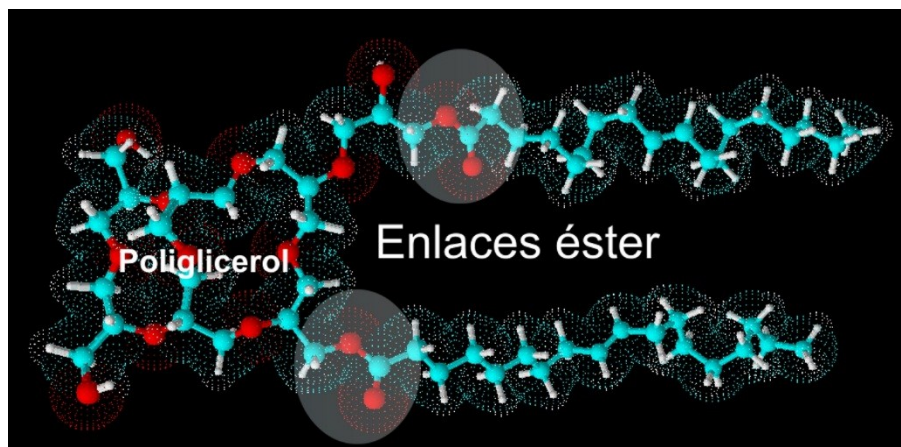
2.1.3 Funcionalización del Poliglicerol- Esterificación de Fischer. Los centros Hidrófilos (los hidroxilos que no reaccionan en la primera fase de eterificación) se hacen reaccionar (esterificación-eterificación) con agentes entrecruzantes para inducir funcionalidades y dar más soporte a las estructura del polímero. Al igual que la eterificación, la reacción de esterificación se puede llevar a cabo en medio ácido y también se favorece con la eliminación de agua (véase Figura 11).

Figura 11. Esterificación de Fisher



En el presente trabajo se seleccionaron ácidos carboxílicos saturados para brindar ramas con carácter lipófilo a la matriz hidrófila del poliglicerol (véase Figura 12), y así generar moléculas de carácter emulsificante.

Figura 12. Poliglicerol esterificado con ácido oleico



2.1.4 Desafíos de la reacción de esterificación. El paulatino incremento del grado de polimerización del poliglicerol aumenta el tamaño de la zona con carácter hidrófilo de la molécula y aumenta la viscosidad, factores que se reporta mejoran la estabilidad de las emulsiones, pero a expensas de hacer difusa la zona lipófila y disminuir la capacidad de migración y por tanto dificultar la formación de la emulsión. Además debe recordarse que la aparición del carácter lipófilo se hace eliminando hidroxilos de la moléculas y por tanto reduce el carácter hidrófilo. Por lo tanto no se puede avanzar sin medida en la reacción de esterificación pues se puede llegar a un producto con muy poco o nula afinidad al agua.

2.2 METODOLOGÍA

A partir de experimentos preliminares (véase ANEXOS

ANEXO A:

EXPERIMENTOS PRELIMINARES) y las pruebas desarrolladas por Herreño [3]. Se verifica que durante la etapa de esterificación (funcionalización de poliglicerol), se produce en simultaneo las reacciones de esterificación y eterificación, y por ende el crecimiento del poliglicerol, a tal grado que se llega al punto de gel sin haberse alcanzado una apreciable esterificación. Para evitar esta problemática se replantearon las etapas de crecimiento del poliglicerol y funcionalización como una sola etapa de síntesis del emulsificante, en la que se favoreció la reacción de esterificación sobre la de polimerización (eterificación) a través de la disminución de la temperatura de operación hasta $140\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Se desarrolló un diseño experimental en el que se varió el tiempo de reacción, el cual tiene un efecto directo en el grado de polimerización. Los ácidos carboxílicos utilizados fueron: hexanoico, decanoico, dodecanoico y esteárico, ácidos carboxílicos saturados para no tener la perturbación adicional de otros grupos funcionales.

Tabla 6. Diseño experimental- Esterificación medio ácido

Ácido Carboxílico	Relación molar	H ₂ SO ₄	T °C	Rotulo – Tiempo [min]					
				PGF X1H1	180	PGF X1H2	240	PGF X1H3	300
Ácido Hexanoico	1:14	4.80%	140	PGF D1H1	180	PGF D1H2	240	PGF D1H3	300
Ácido Decanoico	1:14	4.80%	140	PGF L1H1	180	PGF L1H2	240	PGF L1H3	300
Ácido Dodecanoico	1:14	4.80%	140	PGF E1H1	180	PGF E1H2	240	PGF E1H3	300
Ácido Esteárico	1:14	4.80%	140						

Tabla 7. Diseño experimental- Esterificación medio básico

Ácido Carboxílico	Relación molar	NaOH	T °C	Rotulo – Tiempo [min]					
				PGNa HX1	270	PGNa HX2	330	PGNa HX3	390
Ácido Hexanoico	1:6	5.00%	230	PGNa DH1	260	PGNa DH2	335	PGNa DH3	390
Ácido Decanoico	1:7	5.00%	220	PGNa LH1	270	PGNa LH2	330	PGNa LH3	390
Ácido Dodecanoico	1:7	5.00%	230	PGNa EH1	240	PGNa EH2	300	PGNa EH3	330

Como puede notarse los tiempos de reacción se extienden hasta valores cercanos a los tiempos de gel que se esperarían en ausencia de la reacción de esterificación, mientras que para las relaciones másicas entre glicerol y ácido carboxílico se tomó en cuenta el cálculo del HLB teórico utilizando en método de contribución de grupos de Davies JT buscando un valor cercano a 18 y así obtener la cantidad necesaria de ácido carboxílico.

2.3 MATERIALES

Glicerol 85%, ácido sulfúrico del 95-97% y NaOH >99%, ácido hexanoico 98%, ácido decanoico 98%, ácido dodecanoico 99%, ácido esteárico 97%, anhídrido acético >99% y piridina >99% fueron comprados de Merck, glicerol grado USP fue comprado de Laboratorios León S.A.

2.4 PROTOCOLOS

2.4.1 Sistema de reacción de polimerización. Se utilizó un reactor con capacidad de 250 mL (vidrio borosilicato 3.3) de cinco bocas; Por una boca dispuesta para flujo de nitrógeno y así garantizar la atmosfera inerte, por la boca central se dispuso un agitador mecánico con aspa de teflón, una boca dispuesta para introducir el sensor de temperatura, una boca para extracción de vapores (conectada a una bomba de vacío) y una boca para entrada de reactivos y extracción de muestras a diferentes tiempos de reacción.

2.4.2 Protocolo de reacción: Síntesis del emulsificante. Se carga el reactor con el glicerol y el ácido carboxílico, se calienta hasta la temperatura de reacción mientras se tiene el flujo de nitrógeno de 50 ml /min, agitación de 500 RPM y la bomba de vacío encendida (P=10 psia). Después de alcanzar la temperatura de reacción, se aumenta el vacío (P=7 psia) y abre el flujo de nitrógeno a 150ml/min y se esperan alrededor de 5min mientras se estabiliza la temperatura reacción, finalmente se adiciona el catalizador e inicia el registro del tiempo de reacción, periódicamente se extraen muestras del reactor para su posterior caracterización.

Cumplido el tiempo de reacción se apaga el sistema de calentamiento, agitación y vacío. Inmediatamente después se cierra el flujo de nitrógeno y se desmonta el reactor.

2.4.3 Protocolo de neutralización. Los emulsificante sintetizados son pesados, luego los sintetizados en medio ácido se neutralizan con una solución 1 N de NaOH, mientras los sintetizados en medio básico se neutralizan con una solución 1 N de HCl. Seguidamente se dejan reposar por 3 días para ser decantados y después son llevados a un horno de secado a $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, construyéndose curvas de secado hasta alcanzar humedades inferiores al 2%.

2.5 CARACTERIZACIONES

2.5.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Para identificación y seguimiento de grupos funcionales se utilizó el Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR Spectrometer en el modo de reflectancia total atenuada ATR en el rango de número de onda $[400 - 4000] \text{ cm}^{-1}$. Los espectros fueron tratados y graficados con SCILAB 5.5.2.

2.6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los emulsificantes obtenidos fueron mezclas de poliglicérols y poliglicérols esterificados, en algunos casos después de la neutralización fue posible separar por decantación el poliglicérol éster (el emulsificante) del poliglicérol sin esterificar (véase **Fotografía 1**).

Fotografía 1. Decantación PGE/PG



Tabla 8. Emulsificantes [decantados-no decantados]

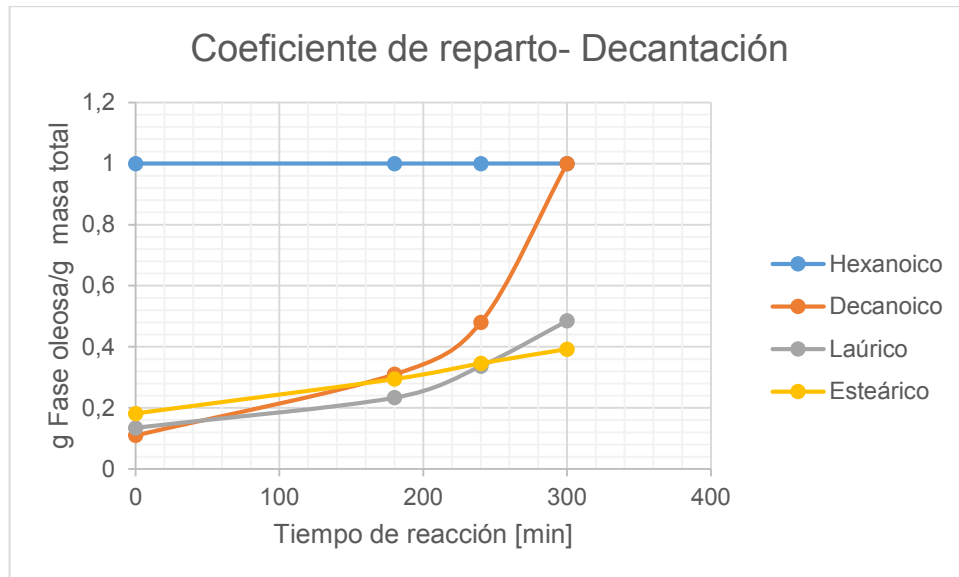
Una sola fase		Dos fases	
---------------	--	-----------	--

Ácido Carboxílico	Relación molar	H ₂ SO ₄	T°C	Rotulo – Tiempo [min]					
				PGF		PGF		PGF	
Hexanoico	1:14	4.80%	140	X1H1	180	X1H2	240	X1H3	300
Decanoico	1:14	4.80%	140	D1H1	180	D1H2	240	D1H3	300
Dodecanoico	1:14	4.80%	140	L1H1	180	L1H2	240	L1H3	300
Estearico	1:14	4.80%	140	E1H1	180	E1H2	240	E1H3	300

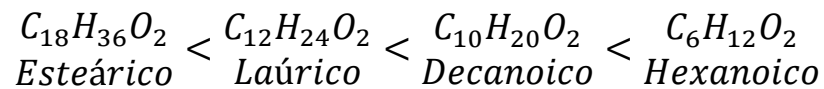
Ácido Carboxílico	Relación molar	NaOH	T°C	Rotulo – Tiempo [min]					
				PGNa		PGNa		PGNa	
Hexanoico	1:6	5.00%	230	HX1	270	HX2	330	HX3	390
Decanoico	1:7	5.00%	220	DH1	260	DH2	335	DH3	390
Dodecanoico	1:7	5.00%	230	LH1	270	LH2	330	LH3	390
Estearico	1:9	5.00%	220	EH1	240	EH2	300	EH3	330

Para el caso de los poligliceroles éster de ácido hexanoico (6 carbonos) no hubo formación de una segunda fase para ninguna de las temperaturas de reacción, comportamiento debido a que el ácido hexanoico contiene una cadena corta, lo que lo hace muy soluble en los poligliceroles sin esterificar. Del otro extremo están los emulsificantes que se sintetizaron con ácido estearico (18 carbonos) que se pudieron separar con gran facilidad, inclusive la parte del poliglicerol esterificado a temperatura ambiente se solidifica a diferencia del poliglicerol sin esterificar que permanece líquida.

Gráfica 19. Coeficiente de reparto

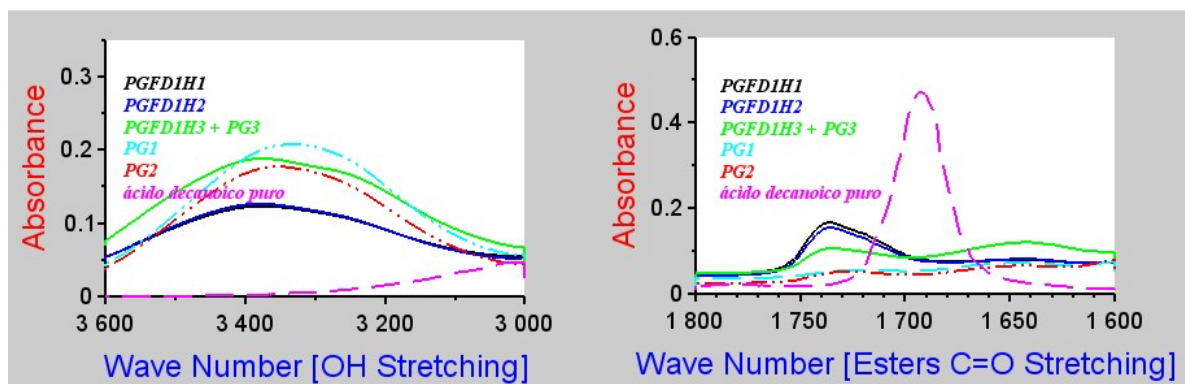


Puede inferirse de la Gráfica 19 que el orden de reactividad de los ácidos carboxílicos es el siguiente:



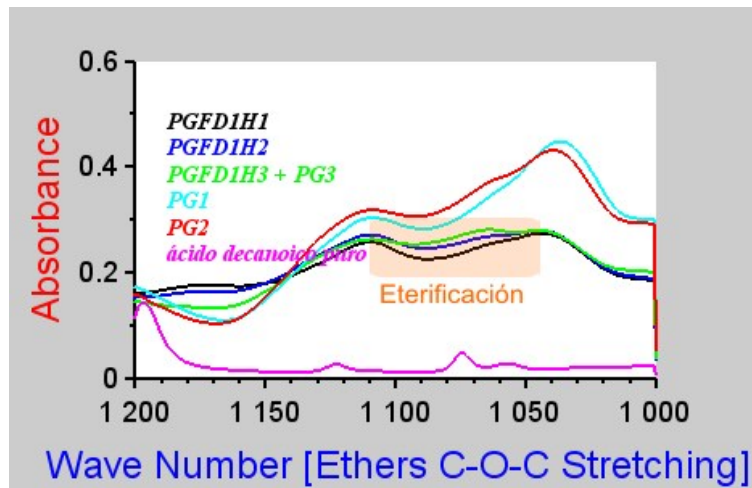
2.6.1 Corroboración de la esterificación

Gráfica 20. FTIR PGFD1H



En el rango de longitud de onda de 1800-1600 se corroboró el corrimiento del pico con longitud de onda entre 1690-1710 característico del estiramiento $C=O$ del ácido carboxílico (presente con intensidad en la muestra de ácido decanoico puro) hacia la longitud 1735 característica del enlace éster (véase Gráfica 20).

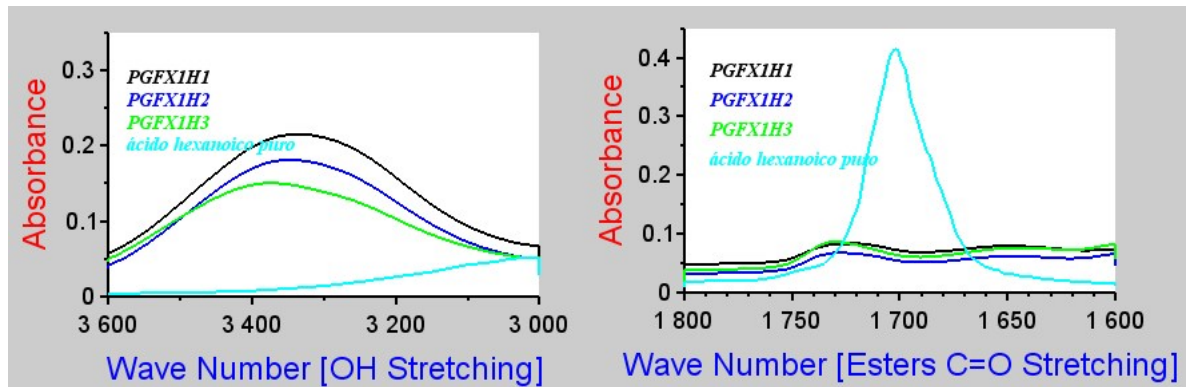
Gráfica 21. Eterificación



En las muestras PGFD1H1 y PGFD1H2 que se pudieron separar del poliglicerol (PG1 y PG2 respectivamente) el pico de estiramiento $C=O$ de esterificación es fuerte y hay presencia de grupos OH que se verifican en la longitud 3000-3600, además se evidencia el proceso de eterificación en la longitud 1100 (véase Gráfica 21) entre las muestras PGFD1H1 y PGFD1H2; para que haya lugar a eterificación en muestras oleosas (pues decantaron como fase superior), se necesita una previa esterificación, así pues se corroboran las dos reacciones.

En las muestras de PG1 y PG2 como es de esperarse los estiramientos del OH son más intensos, pero no hay presencia apreciable del enlace éster, pues es solamente poliglicerol. Para el caso del PGFD1H3 que un producto que no se pudo decantar, comportamiento es el de una mixtura entre poliglicerol y poliglicerol esterificado.

Gráfica 22. FTIR PGFX1H



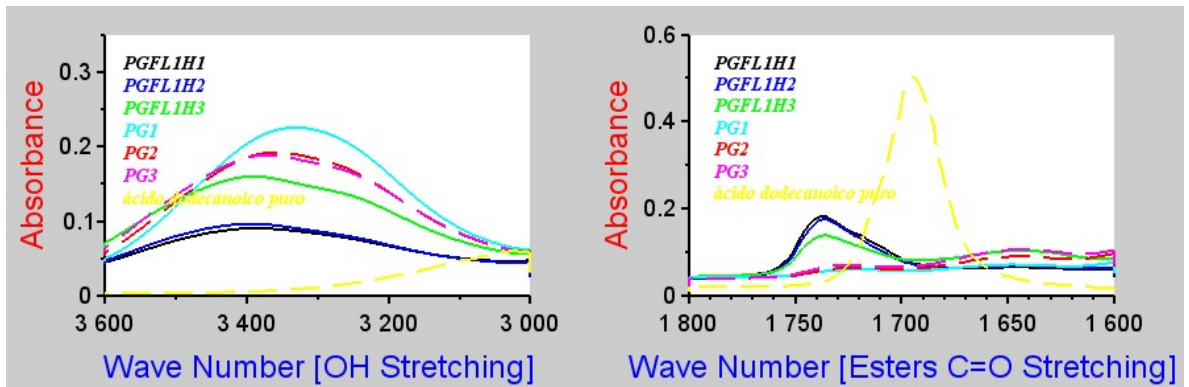
En el caso de las reacciones con ácido hexanoico (véase Gráfica 22), los emulsificantes obtenidos, después de neutralizarse permanecieron en una sola fase y por tanto se comportan como una mezcla del emulsificante con poliglicerol. La reducción de la banda de OH evidencia el avance de las reacciones desde PGFX1H1 hasta PGFX1H3.

De forma similar fueron analizados los demás emulsificantes (véase ANEXO B

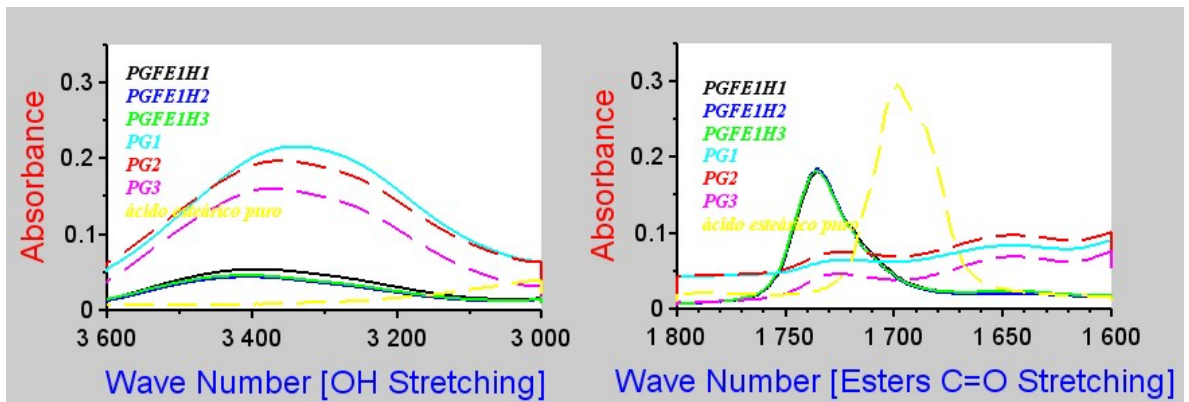
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)- EMULSIFICANTES

), dentro de los cuales cabe resaltar que los emulsificantes de esteárico (PGFE1H1, PGFE1H2 y PGFE1H3) poseen la más baja intensidad de estiramientos OH, lo cual supuso emulsificantes de limitada afinidad al agua. A nivel experimental se mostró que la solubilidad está por debajo de los 12.5 % en peso (véase **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), pues después homogenizarse la muestra y dejarse reposar por 1 día, el emulsificante en exceso se sedimenta, mientras los demás emulsificantes permanecieron como una solución homogénea incluso a concentraciones de 25% en peso.

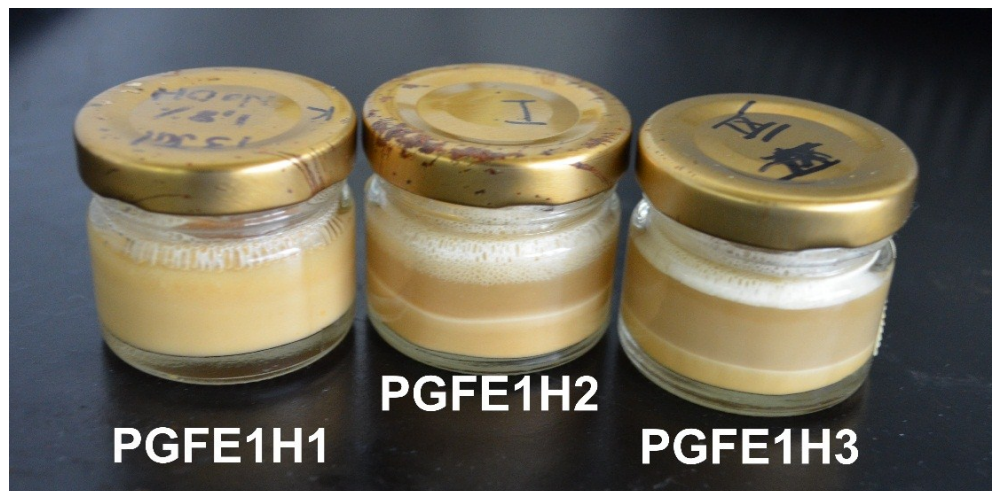
Gráfica 23. FTIR PGFL1H



Gráfica 24. FTIR PGFE1H



Fotografía 2. Soluciones 12.5% de emulsificantes de esteárico



2.7 CONCLUSIONES

Se corroboró que al llevar a cabo la síntesis de emulsificantes a 160°C con 4.8% de H₂SO₄, 140°C con 4.8% de H₂SO₄ y a 230°C con NaOH se presentan simultáneamente las reacciones de esterificación y eterificación, siendo la eterificación la reacción preponderante. Por lo tanto disminuyó la temperatura de reacción a 140°C para favorecer la esterificación, lograron sintetizar poligliceroles éster, utilizando los ácidos hexanoico, decanoico, laúrico y esteárico con un procedimiento de una sola etapa, observándose que entre más larga es la cadena carbonada es menor la reactividad del ácido carboxílico.

Los emulsificantes sintetizados con ácido esteárico (el ácido carboxílico de la cadena carbonada más larga del diseño experimental), son los únicos que presentaron una solubilidad limitada en agua.

3. FORMULACIÓN: TENSION SUPERFICIAL Y TIEMPO DE DESESTABILIZACIÓN

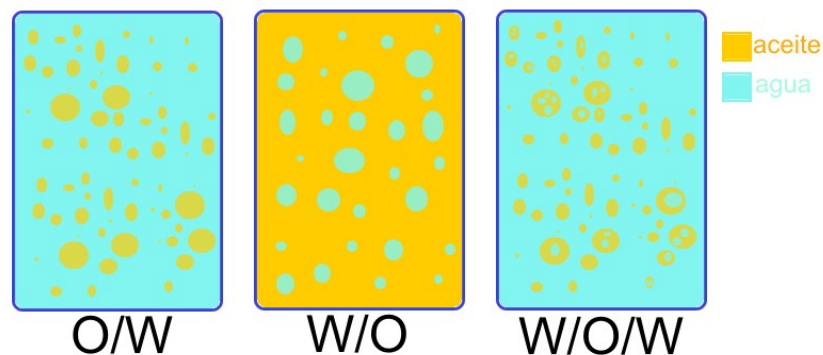
3.1 PRELIMINAR

3.1.1 Elaboración de emulsiones. En la elaboración de emulsiones se identifican tres elementos fundamentales:

- La fase dispersa
- La fase continua o medio de dispersión
- El emulsificante

Cuando el aceite forma pequeñas gotas dispersas en el agua se dice que se tiene una emulsión O/W, cuando se forman pequeñas gotas de agua dispersas en el aceite se tiene una emulsión W/O. Aunque estos son los casos primarios, existe toda una gama de posibilidades que incluyen la formación de emulsiones múltiples, tales como O/WO y W/O/W que son gotas de agua dispersas en gotas de aceite que a su vez están dispersas en agua (véase Figura 13).

Figura 13. Tipos de emulsiones



El emulsificante cumple su función en la interfase entre los dos líquidos inmiscibles (el agua y el aceite), tiene efecto sobre la tensión interfacial, reduciendo su valor. A mayor cantidad de emulsificante, mayor cantidad de moléculas que migran a la interfase, hasta llegar a una concentración (**concentración micelar crítica CMC**) en la cual la interfase se encuentra saturada por las mismas, y es entonces cuando las moléculas de emulsificante en exceso empiezan a interactuar entre si formando estructuras de mayor tamaño llamadas micela [24].

3.1.2 Tensión Superficial y tiempo de estabilidad. La tensión superficial es una propiedad relevante en los fenómenos que involucran superficies y la presencia de varias fases, brinda información acerca de las fuerzas intermoleculares en la interfase. Se han desarrollado experimentalmente diversos métodos para medición de la misma, entre estos el método de perfil de gota muestra algunas ventajas, tales como precisión, tamaño pequeño de muestra, es aplicable a interfases líquido-vapor y líquido-líquido y a condiciones extremas de presión y temperatura [25].

[24] PILOTZI XAHUENTITLA, Arturo. Comportamiento de la tensión superficial en la interfase agua-aceite y su influencia sobre la estabilidad de emulsiones. Trabajo de grado Licenciado en Física Aplicada. Puebla, Mexico. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Físico- Matemáticas. Colegio de Física, 2015.

[25] ALBIS ARRIETA, Alberto Ricardo, FERNANDEZ ALVIZ, Darmys Cristina y NUEZ COBA, Andrés Camilo. Implementación del método de perfil de gota para la medición de la tensión interfacial en Matlab, utilizando un nuevo sistema de coordenadas de referencia. Trabajo de grado Ingeniería Química, Barranquilla.:Universidad del Atlántico de Colombia. Facultad de Ingeniería. Programama de Ingeniería Química, 2011.

El método de perfil de gota se basa en el desarrollo de la ecuación de Young-Laplace para la capilaridad. Esta ecuación proviene del balance de fuerzas de gravedad y presión hidrostática considerando el efecto de la tensión en la superficie.

3.2 METODOLOGÍA

Para evaluar los emulsificantes sintetizados se realizaron medidas de tensión superficial para un barrido de concentraciones desde 0.5% hasta 12.5% en peso de emulsificante en solución acuosa, este rango de barrido se seleccionó en base a trabajos previos realizados por Herreño y Osma [23] que calcularon la concentración micelar crítica de algunos poligliceroles éster sintetizados a 130°C usando 4.8% de H₂SO₄ como catalizador:

Tabla 9. Concentración micelar crítica [23]

Rotulo	ácido carboxílico	CMC (g/L)
PGE-AH	ácido hexanoico	24.1
PGE-AD	ácido decanoico	22.7
PGE-AE	ácido esteárico	21.5
PGE-AO	ácido oleico	34.3

[23] HERREÑO PEÑA, Sergio Alberto y OSMA PINZÓN, Laura Angélica. Caracterización de tensoactivos sintetizados a partir de polimerización y esterificación de glicerol mediante formulación de emulsiones agua-diesel. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2017.

Para la medición de la tensión superficial se utilizó el método de perfil de gota, se diseñó un equipo para la captura de las imágenes (véase **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y se realizaron modificación de forma a un algoritmo de cálculo desarrollado por Albis, Fernández y Nuez (2011) implementado en el software MATLAB (ANEXO C).

Posteriormente se elaboraron emulsiones 50% de agua y 50% de aceite (ácido oleico), variando la concentración de emulsificante desde 0.5% hasta 5% y se registró el tiempo de desestabilización (tiempo en que inicia la aparición de una segunda fase en la emulsión). Por último, basados en los resultados de tensión superficial y tiempo de estabilización se seleccionaron los emulficantes PGFX1H1,PGFD1H1, PGFD1H3, PGFL1H1 y PGFL1H3 , analizar el efecto del tamaño de la cadena carbonada del ácido carboxílico y el grado de polimerización sobre la viscosidad de las emulsiones 50/50, para una concentración de emulsificante de 2.5%.

3.3 MATERIALES

Glicerol 85%, ácido sulfúrico del 95-97% y NaOH >99%, ácido hexanoico 98%, ácido decanoico 98%, ácido dodecanoico 99%, ácido esteárico 97%,anhídrido acético>99% y piridina>99% fueron comprados de Merck, glicerol grado USP fue comprado de Laboratorios León S.A.

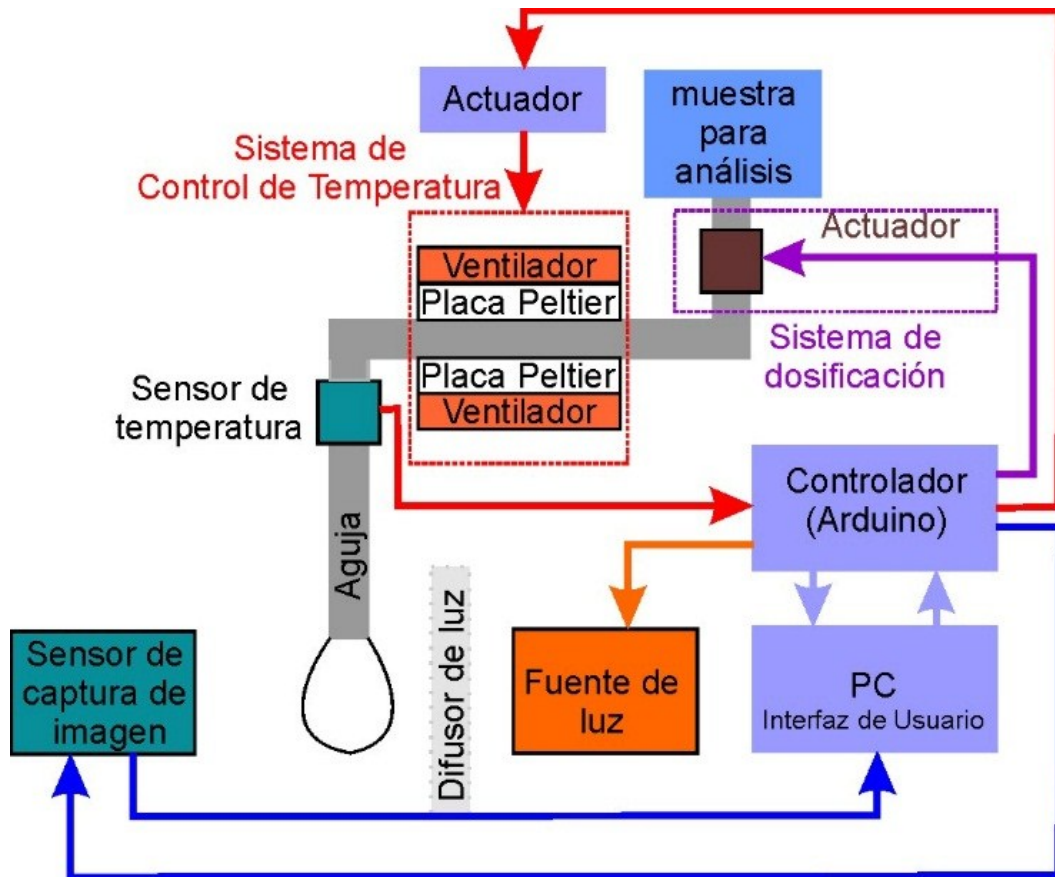
3.4 PROTOCOLOS

3.4.1 Protocolo formulación de emulsiones. Previamente a la formulación de las emulsiones, cada recipiente de emulsificante se agitó vigorosamente para garantizar la homogeneidad de las muestras. En tubo de ensayo rotulados se introdujeron dos ml de agua destilada, después se introdujo y disolvió la cantidad correspondiente de emulsificante en cada tubo de ensayo, seguidamente se agregaron 2 gramos de ácido oleico, para finalmente homogeneizar a 15000 RPM durante 3 minutos usando un homogeneizador T25 digital ULTRA TURRAX con un elemento dispersor S25N-8G. Finalizada la agitación cada tubo de ensayo se almacenó a temperatura ambiente (aprox 21°C).

3.4.2 Protocolo tiempo de desestabilización (T=20 °C). Los tubos de ensayo rotulas con las emulsiones preparadas se ubicaron en un estante tipo gradilla que permitió ver la totalidad del tubo de ensayo y se implementó un sistema de monitorio utilizando una cámara fotográfica NIKON D5100 y el software camera control pro.

3.4.3 Protocolo Captura de imágenes – Perfil de gota. El equipo de captura de imágenes cuenta con una cámara fotográfica y un goteo controlado, el dosificador permite controlar la velocidad con que las gotas se forman y desprenden de la aguja, el controlador de temperatura permite hacer las mediciones a la misma temperatura, pues la tensión superficial es dependiente de la misma, y por último la fuente de luz y el difusor permiten controlar el fondo de la imagen para resaltar los bordes de la gota colgantes y así facilitar el posterior procesamiento de la imagen (véase Figura 14).

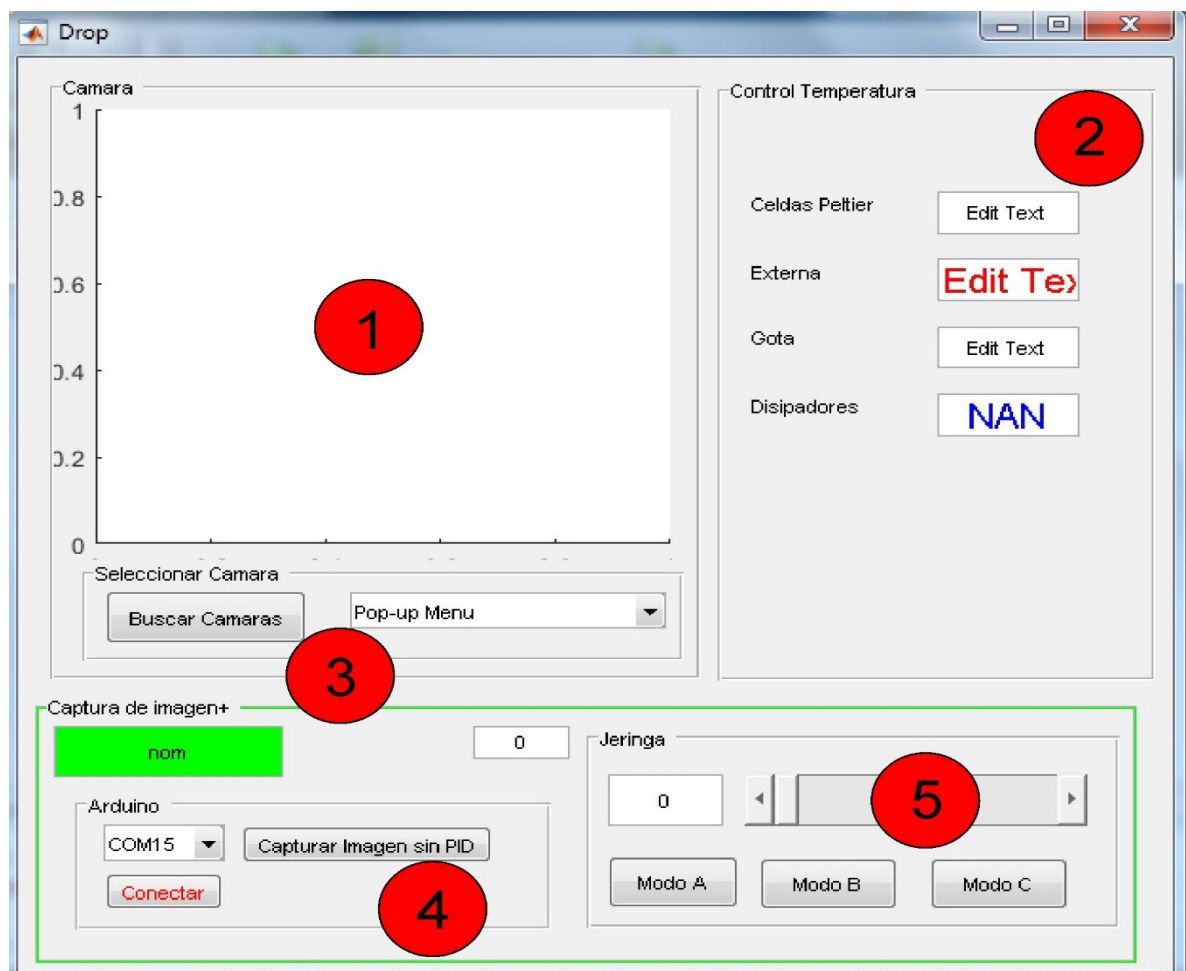
Figura 14. Equipo de captura de imágenes



✓ La interfaz de la captura de imágenes cuenta con 5 secciones (véase Figura 15. Interfaz software de captura de imágenes):

1. Ventana de video: permite ver la imagen de las gotas en tiempo real para la captura
2. Lectura de los sensores de temperatura
3. Botón de capturar imágenes (con la opción de nombrarlos)
4. Comunicación serial con arduino: permite conectar y desconectar la tarjeta arduino del pc, además permite prender o apagar el sistema de control de temperatura.
5. Dosificación: permite accionar la jeringa de dosificación de la muestra a través de un servomotor.

Figura 15. Interfaz software de captura de imágenes



De los emulsificantes disponibles se seleccionaron 16, los de mayor y menor tiempo de reacción para cada uno de los catalizadores:

Tabla 10. Emulsificantes seleccionados para pruebas de tensión superficial

	Hexanoico		Decanoico		Laúrico		Esteárico	
Medio ácido	PGNA HX1	PGNA HX3	PGNA DH1	PGNA DH3	PGNA LH1	PGNA LH3	PGNA EH1	PGNA EH3
Medio básico	PGFH1 X1	PGFH1 X3	PGFD1 H1	PGFD1 H3	PGFL1 H1	PGFL1 H3	PGFE1 H1	PGFE1 H3
Tiempo	BAJO	ALTO	BAJO	ALTO	BAJO	ALTO	BAJO	ALTO

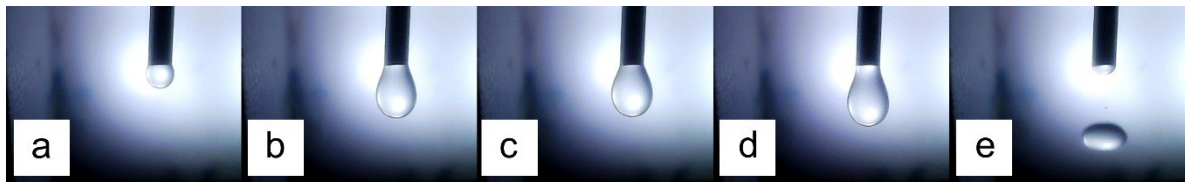
Se prepararon 3 ml de soluciones acuosas de emulsificante para las siguientes concentraciones:

Tabla 11. Barrido de concentraciones

12.50%	6.25%	3.13%	1.56%	0.78%	0.39%	0.20%	0.10%	0.05%
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

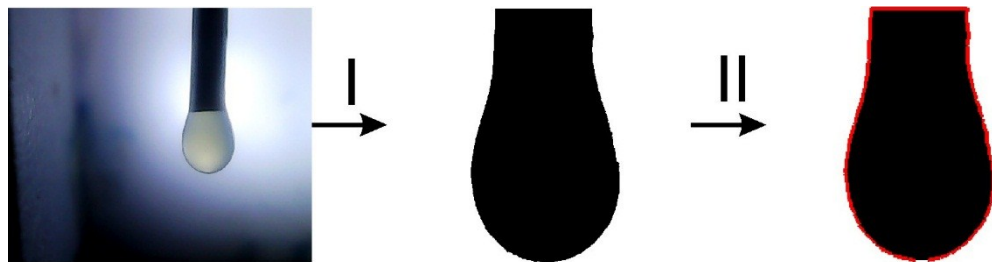
El equipo de captura de imágenes se purgó con 2 ml de agua destilada, después con un 1ml solución de la muestra a analizar, seguido de la carga y dosificación de los otros 2 ml de muestra para la captura de imágenes (aproximadamente 16 imágenes por muestra). Las imágenes de la gota deben ser tomados cuando la gota ya se ha formado y antes de desprenderse de la aguja, véase la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** , donde tomar la foto a) resulta inadecuada porque la gota aún no se forma completamente, la foto e) tampoco es adecuada pues la gota ya se desprendió. Y las fotos b, c y d sí podrían ser utilizadas para calcular la tensión superficial.

Fotografía 3. Formación de la gota

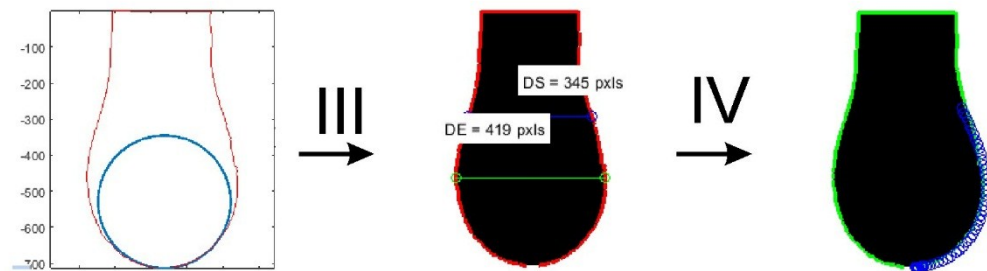


3.4.4 Protocolo Gip_TS2: Algoritmo de Cálculo de la tensión superficial. La tensión superficial se calculó utilizando Gip_TS2, un algoritmo implementado en MATLAB (véase anexo C) que lleva a cabo 4 etapas:

Fotografía 4. Etapas I y II: Calculo de tensión superficial



Fotografía 5. Etapas III y IV: Calculo de tensión superficial



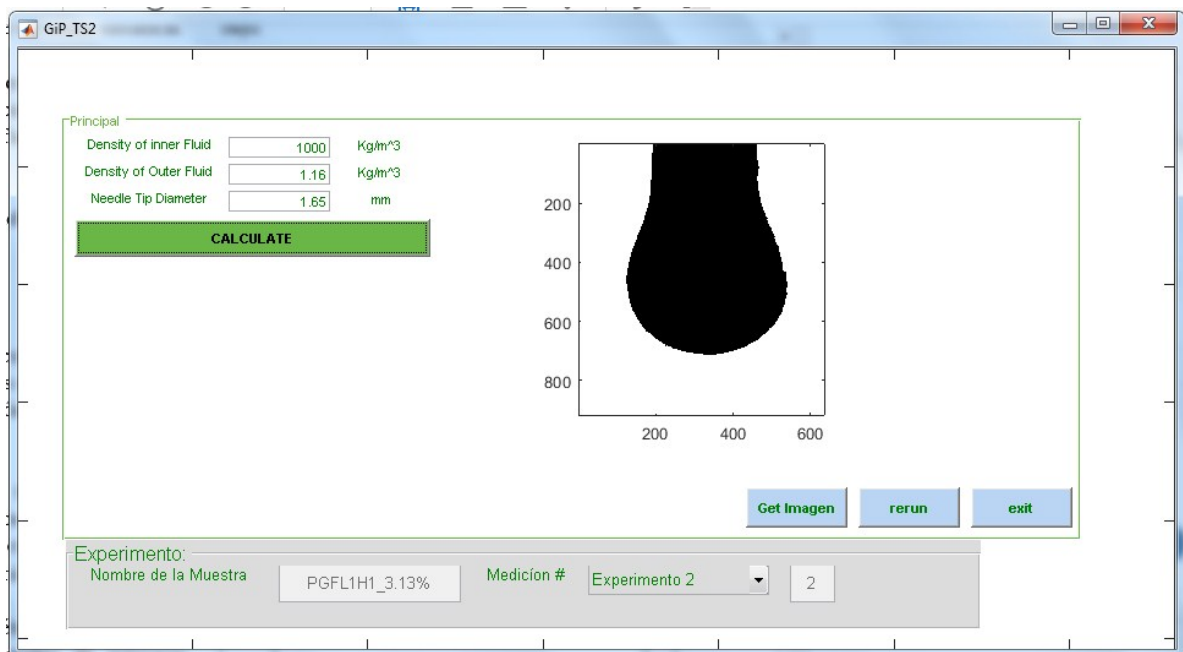
En la etapa I la fotografía se recorta y lleva a formato binario, en la etapa II se detectan los bordes de la gota, en la etapa III se ajusta el ápice de la gota a una circunferencia para hallar la curvatura de la gota en este punto, que es un punto de simetría. En esta misma etapa III a partir del radio de curvatura se usa el método DS/DE para calcular la tensión superficial y en la etapa IV se calcula la tensión

superficial usando el método de ajuste de curva al perfil de la gota (previamente detectado).

A continuación se muestran los pasos para el tratamiento de cada imagen:

Al iniciar el programa se deben ingresar: la densidad del fluido interno (densidad de la solución acuosa del emulsificante), la densidad del fluido externo que en este caso es el aire y el diámetro de la aguja. En la parte inferior se ingresa el nombre de la muestra, que será el nombre del archivo que se creara para guardar el dato de tensión superficial calculado, después de ingresar la información se busca en el ordenador la imagen a procesar a través del botón **Get Imagen** y finalmente se presiona el botón **Calculate**.

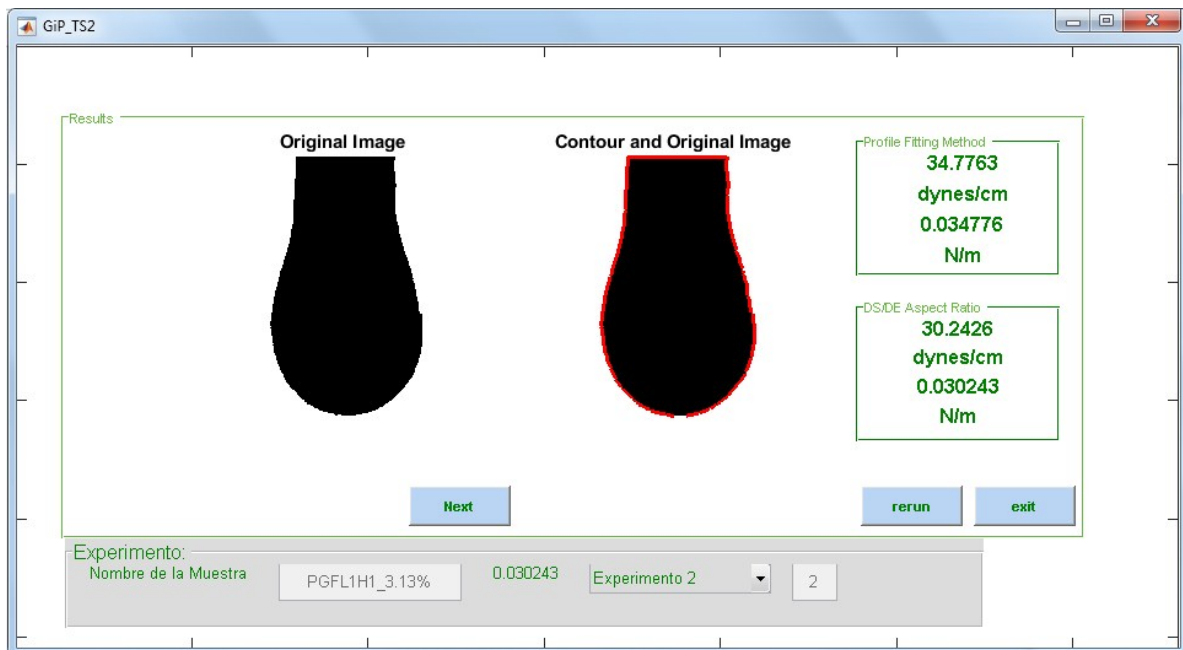
Fotografía 6. Gip_TS2 Pantallazo 1



Después de unos segundos de computo, aparece la ventana mostrada en la Fotografía 7, donde aparecen los resultados de tensión superficial calculados por dos métodos y además se puede verificar que la detección de bordes se haya

llevado a cabo correctamente, si los bordes son correctos se presiona el botón **Next**, de lo contrario presionar el botón **rerun** para reiniciar el programa y seleccionar otra imagen.

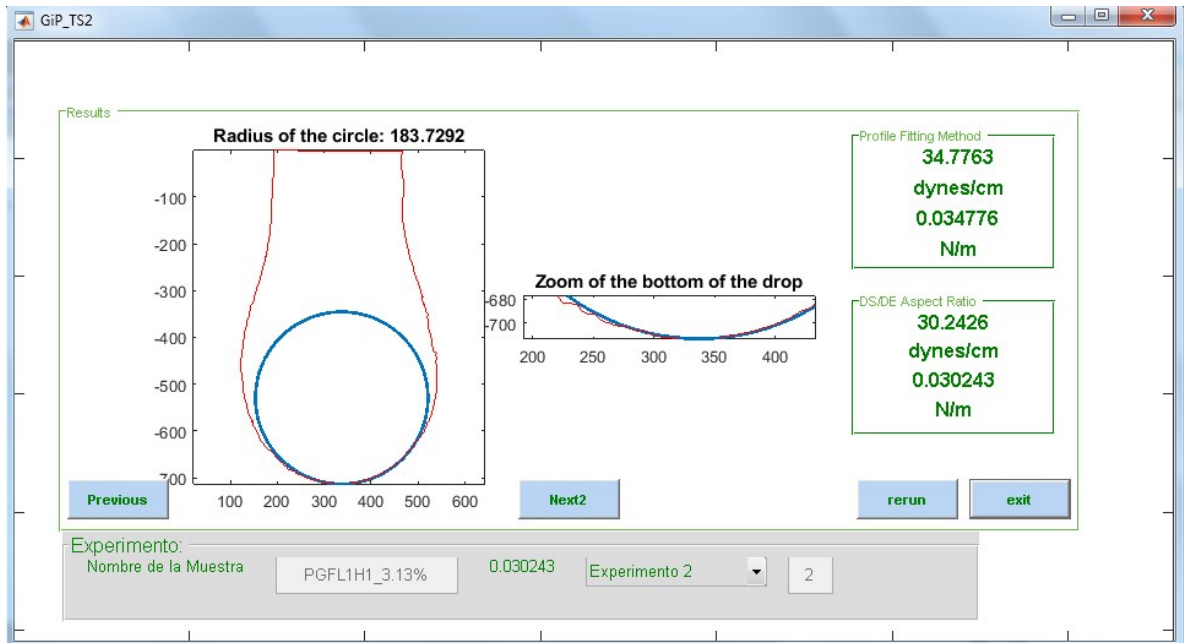
Fotografía 7. Gip_TS2 Pantallazo 2



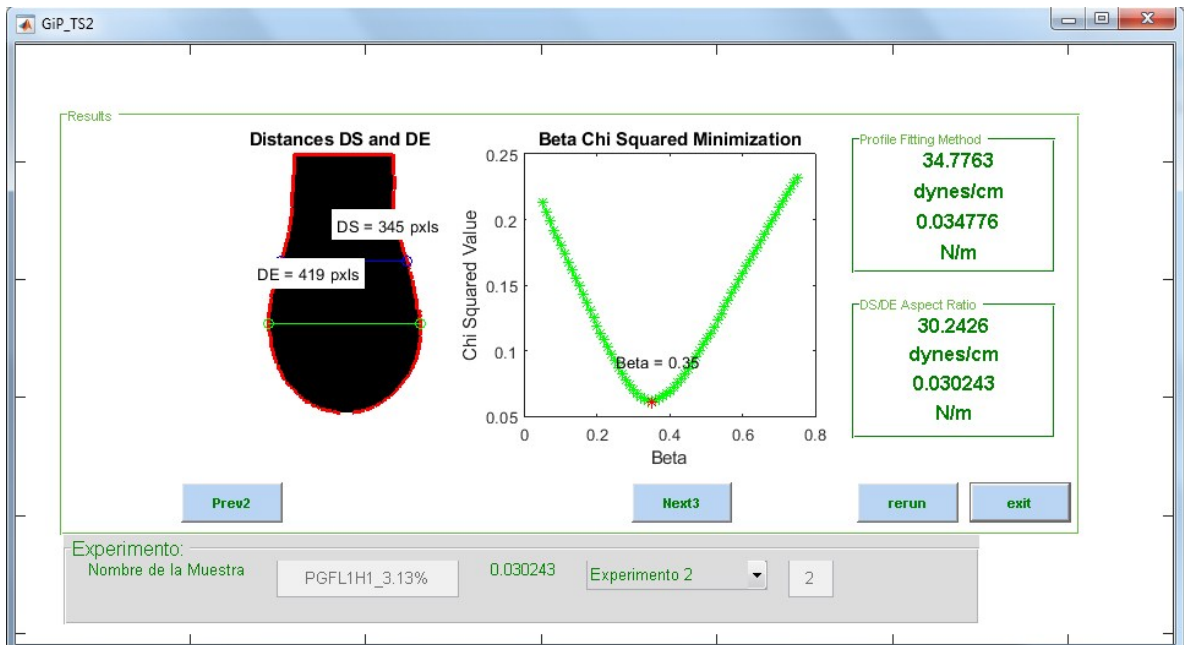
Después aparece la ventana mostrada en la Fotografía 8, donde se puede verificar el ajuste del radio de curvatura en el ápice de la gota, la siguiente ventana es la mostrada en la

Fotografía 9 muestra el ajuste del método DS/DE y la última ventana, la mostrada en la Fotografía 10 donde se puede verificar el ajuste del perfil de la gota y se puede **Guardar** la información.

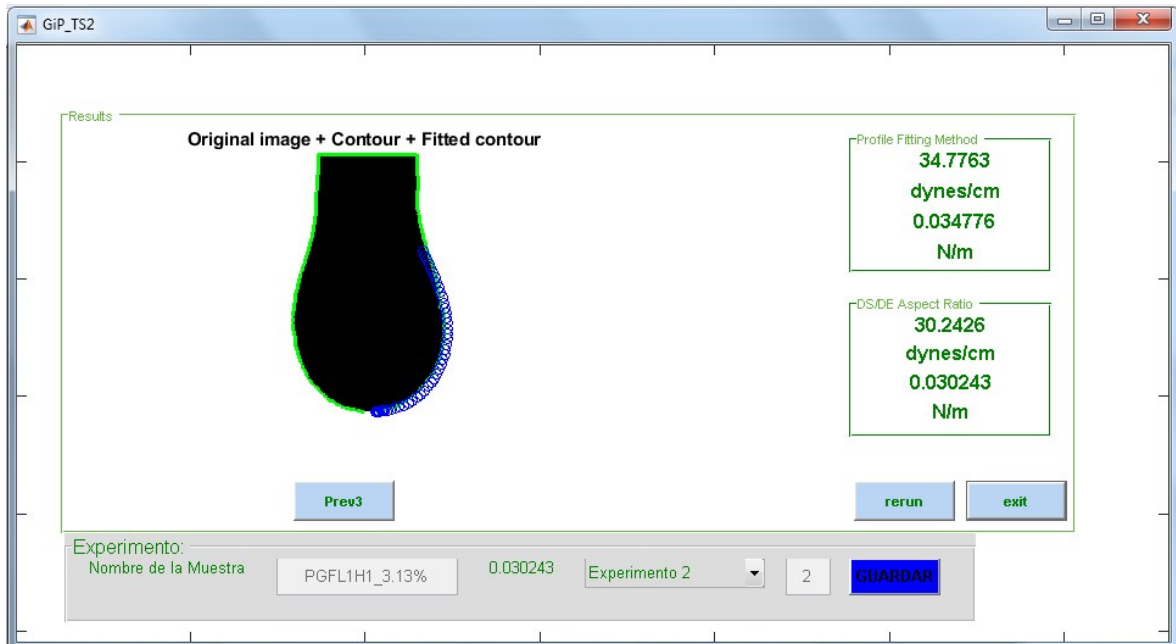
Fotografía 8. Gip_TS2 Pantallazo 3



Fotografía 9. Gip_TS2 Pantallazo 4

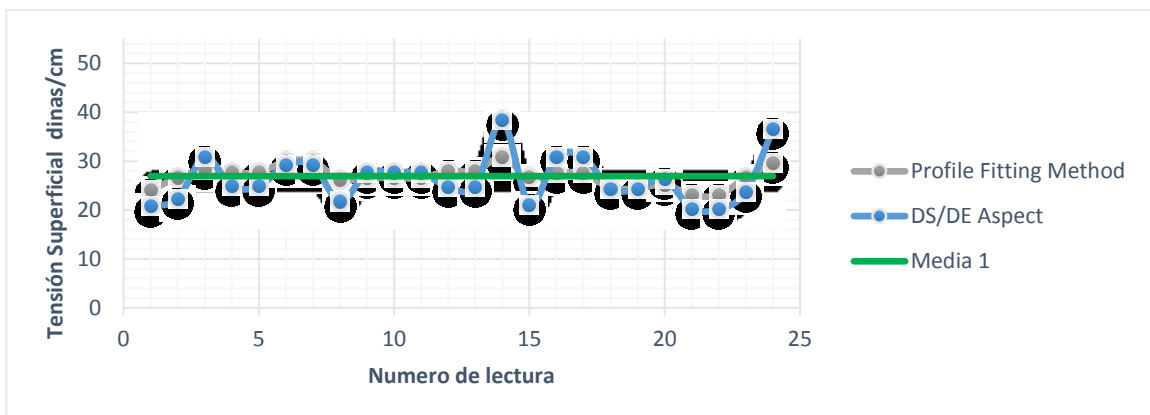


Fotografía 10. Gip_TS2 Pantallazo 5



La interfaz permite crear un archivo con extensión csv para cada muestra e ir acumulando los resultados obtenidos imagen a imagen para su posterior revisión. Cada imagen fue procesada y calculado el valor de tensión superficial, después los valores obtenidos son promediados para obtener el valor medio de tensión superficial de la muestra (véase Gráfica 25).

Gráfica 25. Tensión superficial PGFL1H1 al 6.25%



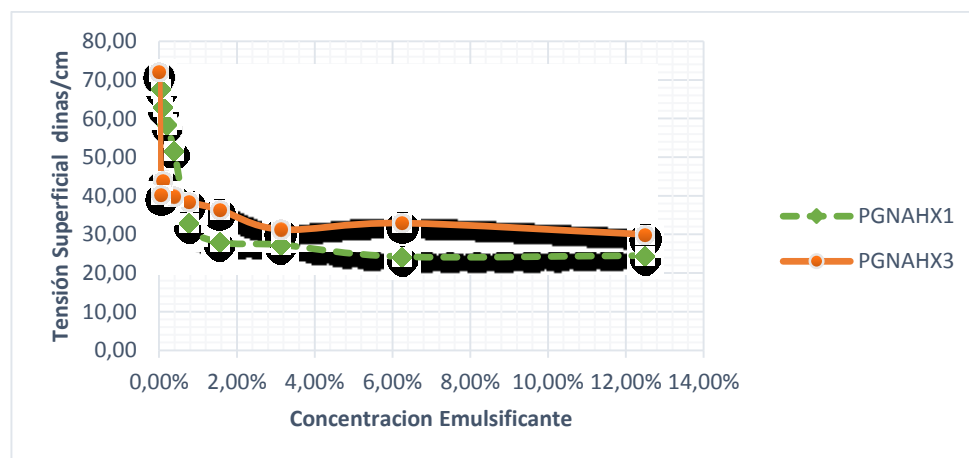
3.4.5 Medición de viscosidad. Se utilizó un Reómetro Anton Paar MCR 302, Se prepararon emulsiones 50/50 agua – aceite, con 2.5% para cada uno de los emulsificantes seleccionados, se dejaron reposar por 30 minutos y en seguida se realizaron curvas de esfuerzo vs velocidad de deformación para una temperatura de 20°C.

3.5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.5.1 Tensión Superficial: (véase ANEXO D: Algoritmo de implementación Captura de imágenes – Perfil de gota en MATLAB R2017b:)

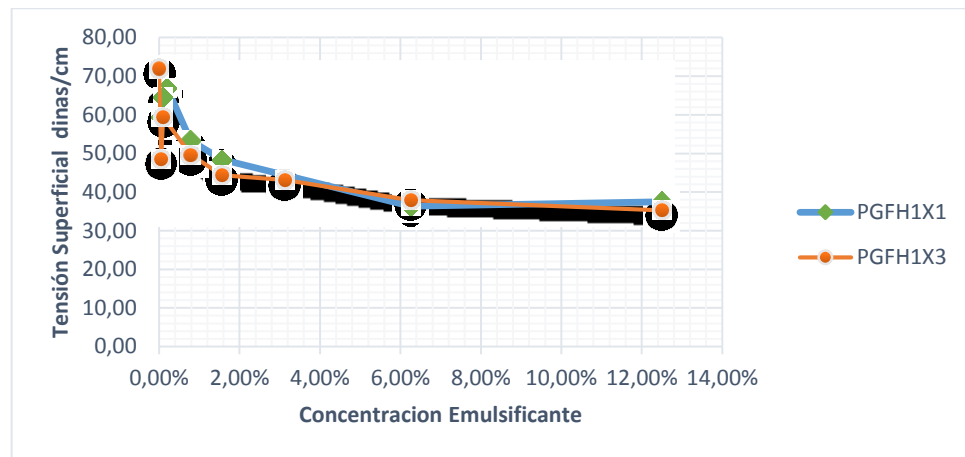
✓ Ácido Hexanoico-Emulsificantes de ácido hexanoico en medio básico: Para el PGNAHX1 se encontró que la concentración micelar crítica es tiene un valor comprendido [1.56%, 3.13%] mientras que para el PGNaHx3 la CMC se reduce a menos de 0.05%, lo que podría deberse al aumento de la concentración de moléculas esterificadas (avance de la esterificación), pero la tensión superficial mínima que se alcanza paso de ser 24.50 dinas/cm a 29.58, tal vez debido al aumento del tamaño de las moléculas (eterificación) .

Gráfica 26. Emulsificantes de ácido hexanoico en medio básico



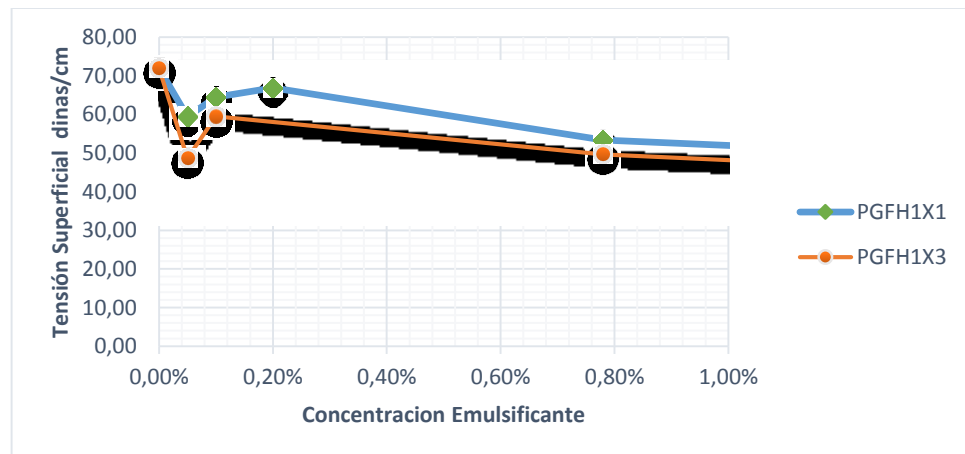
La para el caso de los emulsificantes de ácido hexanoico sintetizados en medio ácido la CMC es de 6.25% y la mínima tensión superficial que se obtiene es de 35.27 dinas/cm.

Gráfica 27. Emulsificantes de ácido hexanoico en medio ácido



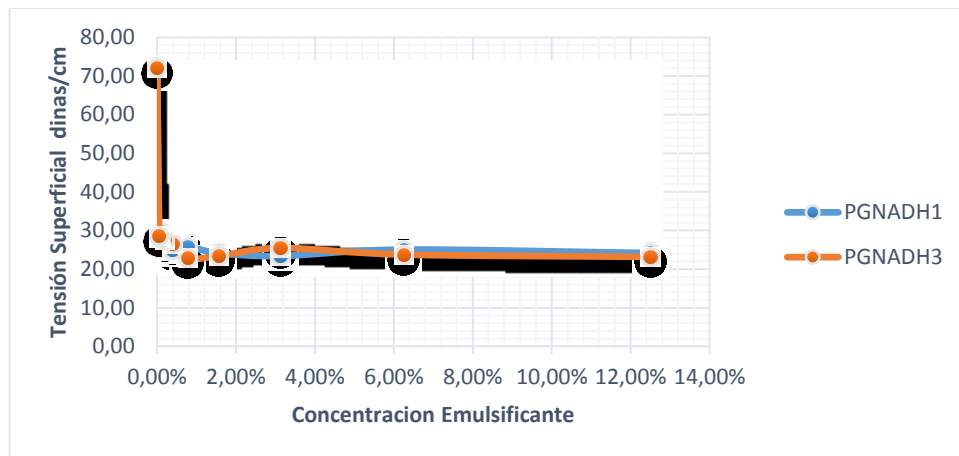
Además en el rango inferior a la CMC se evidencia un comportamiento [descenso y ascenso] característico de surfactantes no iónicos no puros [7](véase Gráfica 28).

Gráfica 28. Emulsificante No-iónico con impurezas

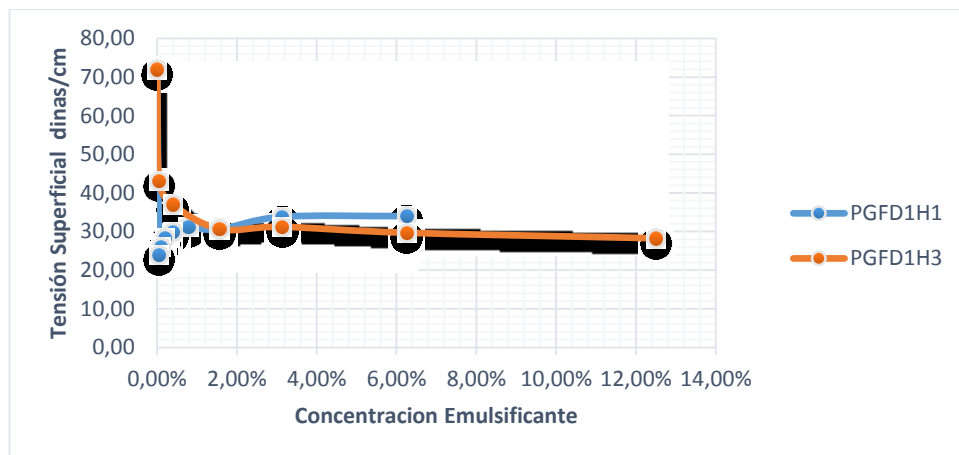


- ✓ Ácido decanoico -Para el caso de los emulsificantes de ácido decanoico en medio básico la CMC es menor a 0.05% y se alcanza una tensión superficial de 23.14 dinas/cm.

Gráfica 29. Emulsificantes de ácido decanoico en medio básico



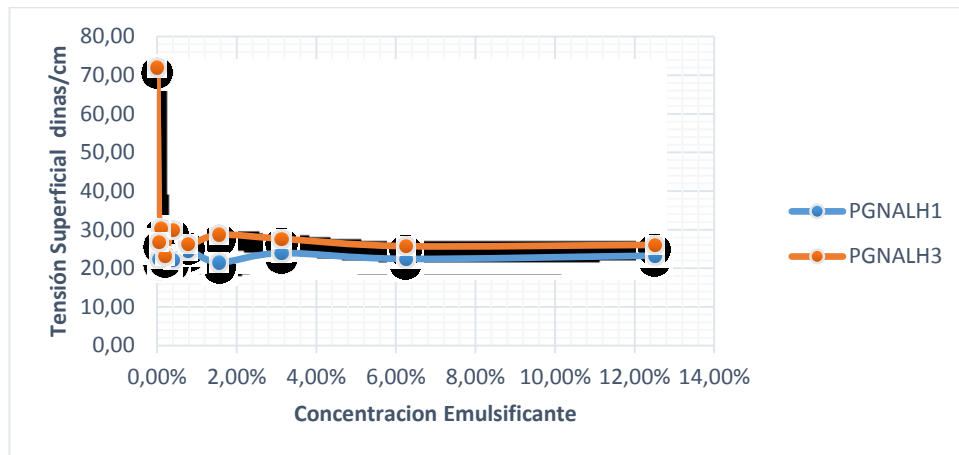
Gráfica 30. Emulsificantes de ácido decanoico en medio ácido



Para el PGFD1H1 la CMC es menor a 0.05% y el aumento del grado de polimerización aumento la CMC a 1.56% para PGFD1H3.

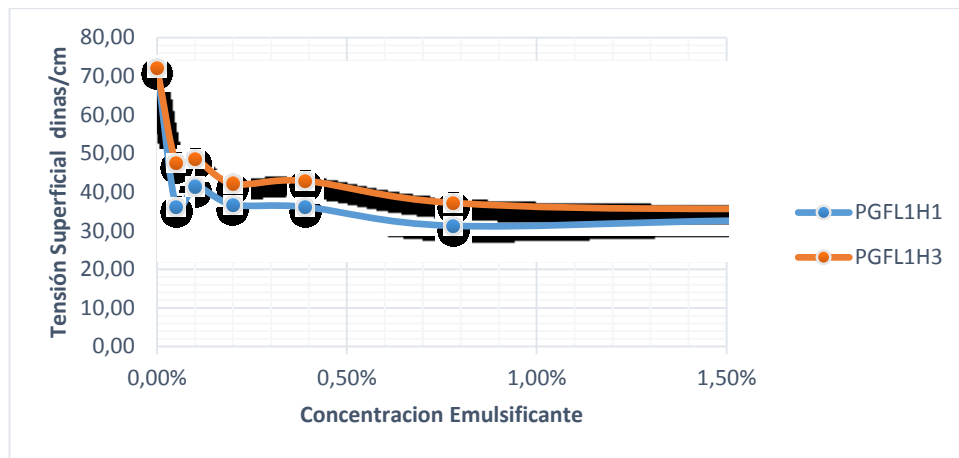
- ✓ Ácido láurico - Tanto para el PGNALH1 y PGNALH2 la CMC es inferior a 0.05%, y con el aumento del tiempo de reacción se pierde capacidad de reducir la tensión superficial a altas concentraciones, cambia de 23.23 dinas/cm a 26.07 dinas/cm.

Gráfica 31. Emulsificantes de ácido láurico en medio básico



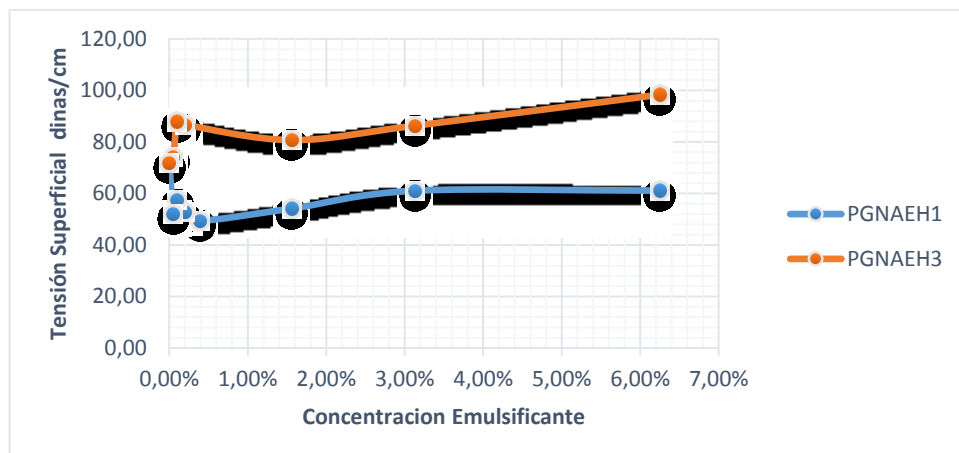
La CMC del PGFL1H1 y el PGFL1H3 es 0.78%, ambos presentan comportamiento de mixtura antes de la CMC (véase **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Como puede verse el aumento del grado de polimerización reduce la capacidad surfactante del emulsificante.

Gráfica 32. Emulsificantes de ácido laúrico en medio ácido



✓ Ácido esteárico-EI PGNAEH1 presenta una baja capacidad emulsificante, en una concentración de 0.39% apenas reduce la tensión superficial a 49.40 dinas/cm y después se evidencia un aumento cuasi lineal probablemente debido al efecto cruzado de la sal que se genera en la neutralización. En el caso del PGNAEH3 el efecto del aumento de la tensión superficial es más pronunciado, alcanzando una tensión superficial de 98.40 dinas/cm para una concentración de 6.25%.

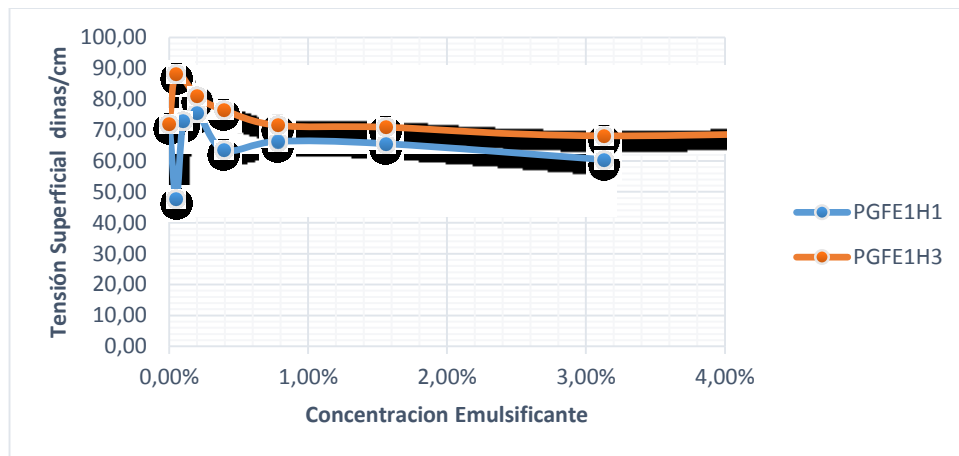
Gráfica 33. Emulsificantes de ácido esteárico en medio básico



Para el caso de los emulsificantes de esteárico en medio ácido PGFE1H1 y PGFE1H3, que fueron separados del poliglicerol no esterificado (y también de la

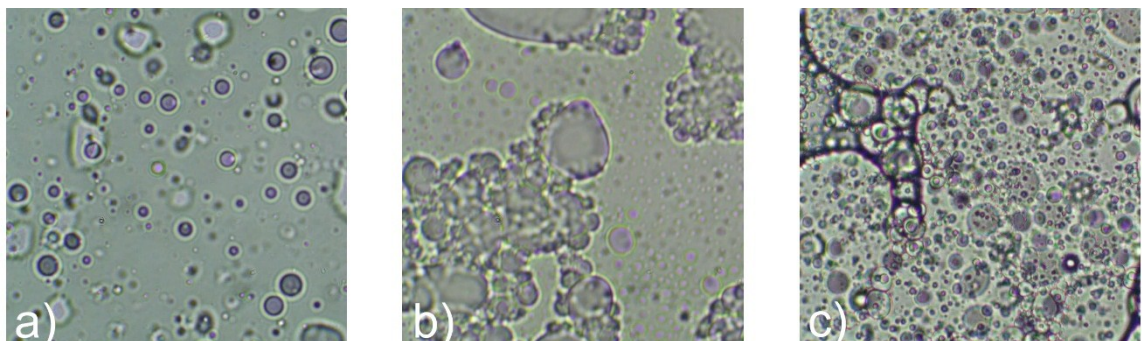
mayor parte de la sal de neutralización) no exhiben buen comportamiento surfactante, pero tampoco exhiben el aumento lineal de tensión superficial (véase Gráfica 34).

Gráfica 34. Emulsificantes de ácido esteárico en medio ácido



3.5.2 Tipos de emulsión. La mayoría de los emulsificantes mostraron tendencia a la formación de emulsiones O/W, excepto los emulsificantes de esteárico los cuales formaron emulsiones W/O y multi emulsiones, comportamiento que es de esperarse por su larga cadena carbonada (véase Fotografía 11).

Fotografía 11. Tipos de emulsión



Las emulsiones fueron analizadas con microscopía óptica (lente 100x), puede observarse en la imagen a) una emulsión tipo O/W, en b) una emulsión tipo W/O y

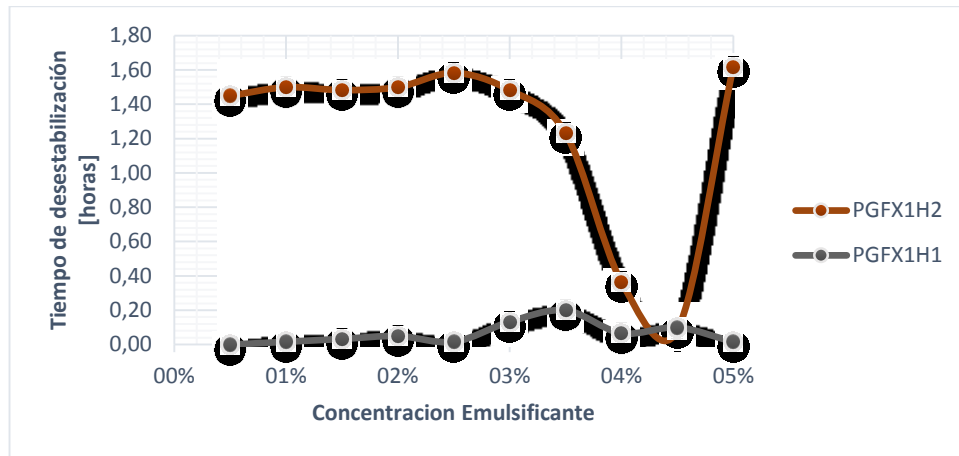
3.5.3 Tiempo de desestabilización. Los tubos de ensayo con las emulsiones preparadas se ubicaron en un estante tipo gradilla que permitió ver la totalidad del tubo de ensayo (Fotografía 12) y se implementó un sistema de monitorio utilizando una cámara fotográfica NIKON D5100 y el software camera control pro.

Fotografía 12. Gradilla de monitoreo

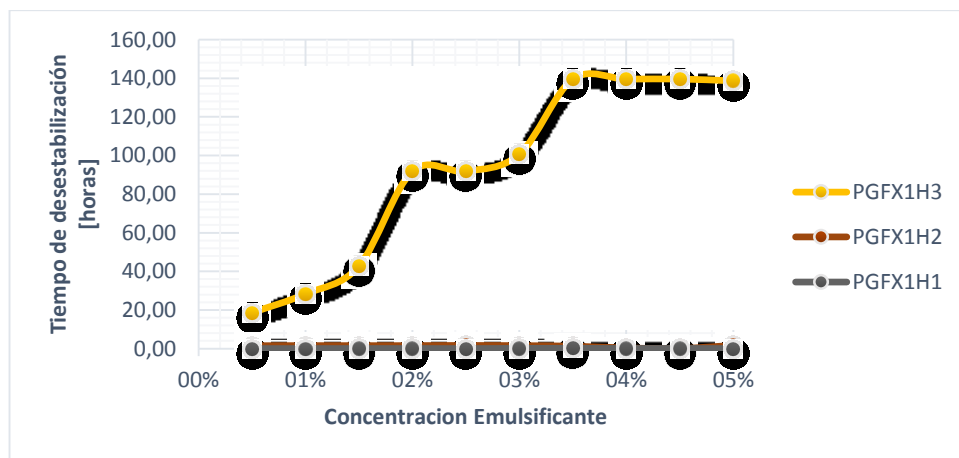


✓ **Ácido hexanoico-** Como puede observarse en la Gráfica 35, el aumento del tiempo de reacción favorece los tiempos de estabilidad de la emulsión 50/50, pasa de unos minutos con PGFX1H1 a más de una hora para PGFX1H2, y para el caso de PGFX1H3 el aumento en el tiempo de desestabilización es aún más grande (véase Gráfica 36) superando las 140 horas para la concentración de 3.5%.

Gráfica 35. Tiempo de desestabilización- PGFX1H1, PGFX1H2

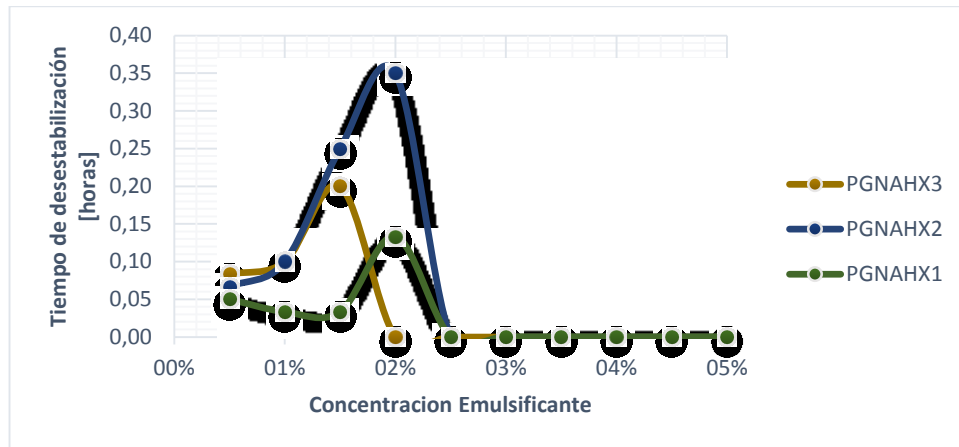


Gráfica 36. Tiempo de desestabilización-Hexanoico-Medio ácido



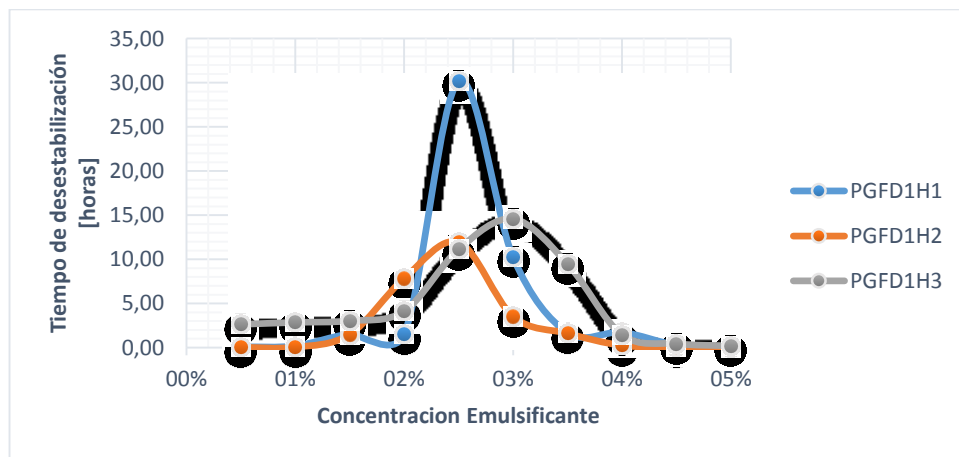
En el caso los emulsificantes PGNAHX1, PGNAHX2 y PGNAHX3 los tiempos de estabilidad son mayores para el emulsificante de tiempo de reacción medio PGNAHX2.

Gráfica 37. Tiempo de desestabilización-Hexanoico-Medio básico



✓ Ácido decanoico- El poliglicerol éster de menor grado de polimerización presenta el tiempo más largo de estabilidad, siendo de 30 horas para una concentración de 2.5. Sin embargo para concentraciones diferentes los productos con mayor grado de polimerización muestra mejores resultados.

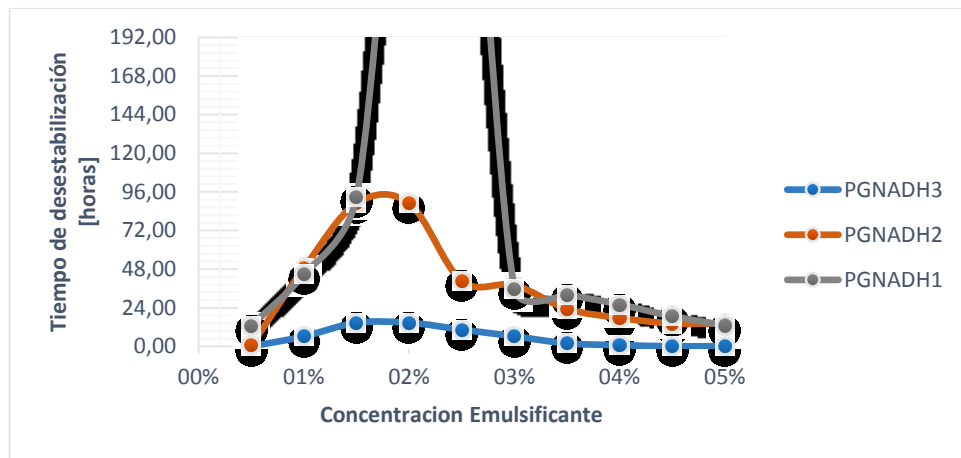
Gráfica 38. Tiempo de desestabilización- Decanoico- Medio ácido



Puede notarse que para el PGNADH1 se alcanzan tiempos de estabilidad que superan los 8 días (>192 horas) y este tiempo de estabilidad se reducen con el aumento del grado de polimerización como puede verse en la Gráfica 39 [PGNADH1>PGNADH2>PGNADH3].

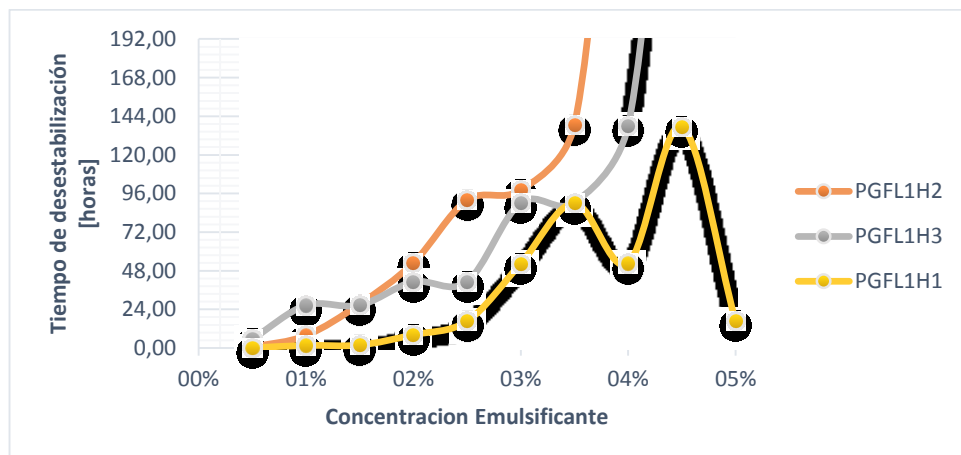
Cabe resaltar que estos tiempos que superan las 2.5 horas reportados por Arévalo y Sánchez [8] para una concentración de 10% de un poliglicerol éster de ácido decanoico.

Gráfica 39. Tiempo de desestabilización- Decanoico- Medio básico

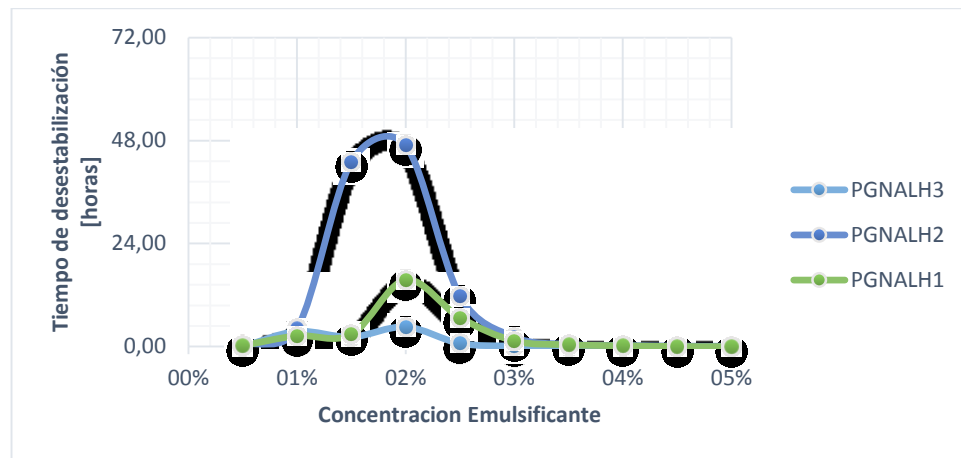


✓ Ácido láurico- Para los PGFL1H2 se obtienen los mayores tiempos de desestabilización, siendo mayores a 192 para las concentraciones mayores a 4%.

Gráfica 40. Tiempo de desestabilización- Láurico- Medio ácido



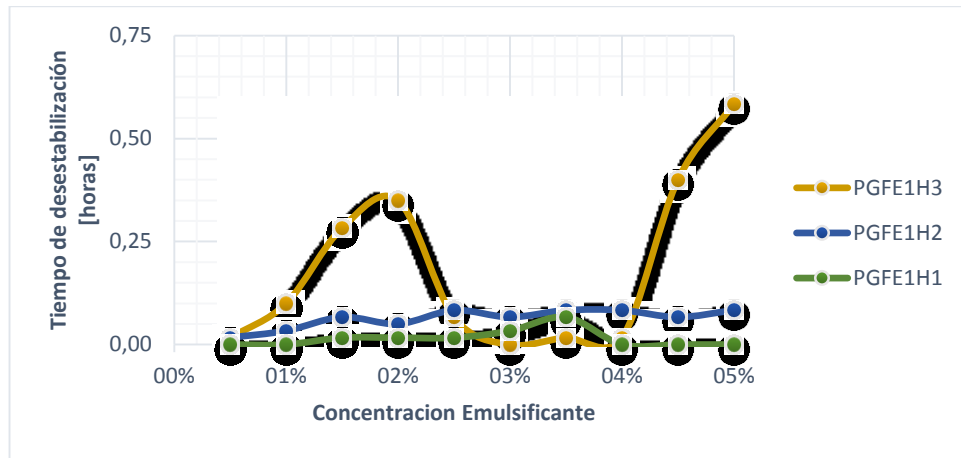
Gráfica 41. Tiempo de desestabilización- Laúrico- Medio básico



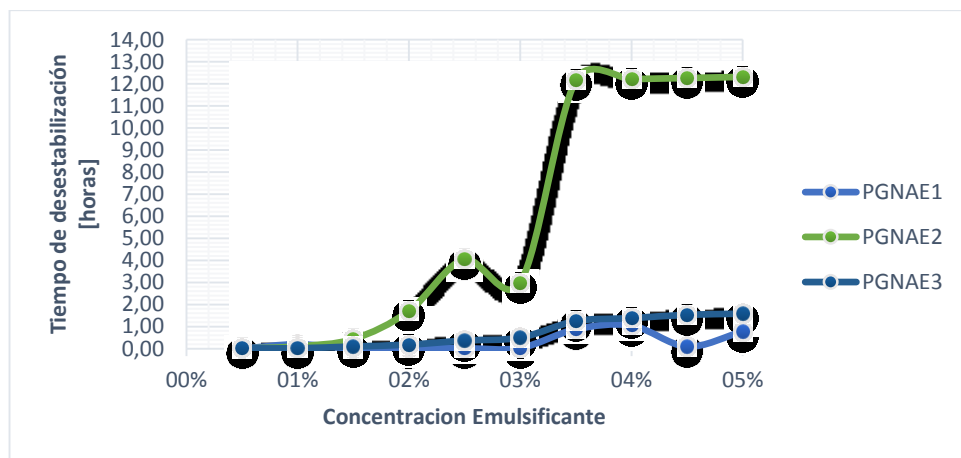
Para el caso de los emulsificantes en medio básico el PGNALH2 representa los mayores tiempos de desestabilidad, con un máximo de 48 horas para el 2% de emulsificante, al aumentar el grado de polimerización, el tiempo de estabilidad se reduce a menos de 5 horas.

✓ Ácido esteárico- El PGFE1H3 tiene el mayor tiempo de desestabilización sin embargo el mayor tiempo es apenas de 0.58 horas. Para el caso de las síntesis en medio básico el PGNAE2 alcanza un tiempo de desestabilización de 12 horas, mientras los emulsificantes de PGNAE1 y PGNAE3 no superan las 2 horas.

Gráfica 42. Tiempo de desestabilización- Esteárico- Medio ácido

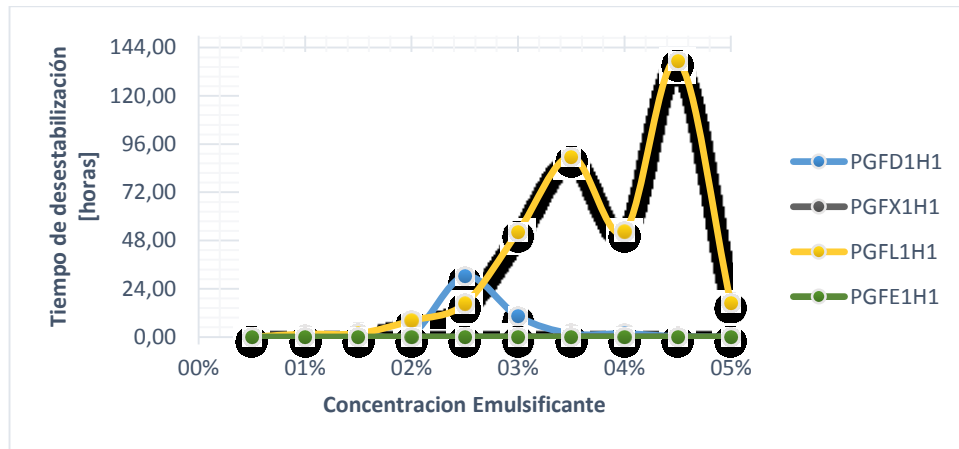


Gráfica 43. Tiempo de desestabilización- Esteárico- Medio básico



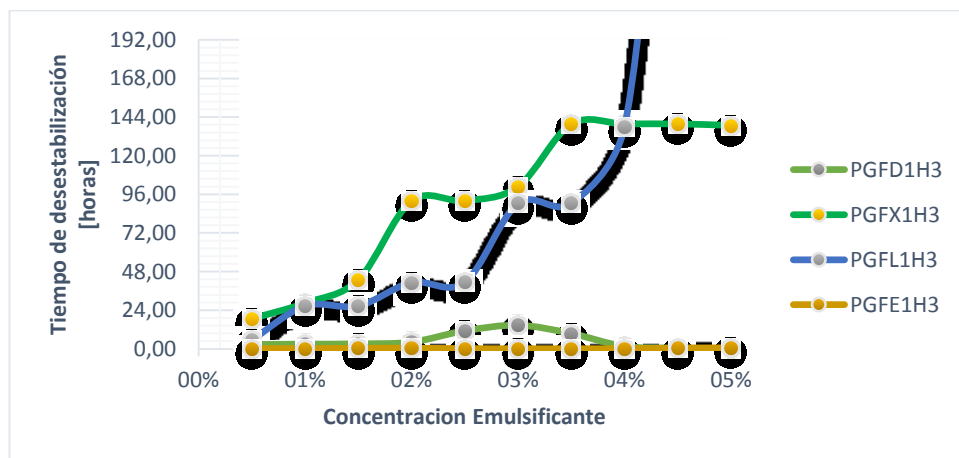
Al comparar los emulsificantes sintetizados en medio ácido con un tiempo de reacción de 180 minutos (Gráfica 44) se verifica que el emulsificante sintetizado con ácido láurico PGFL1H1 presenta los mayores tiempos de desestabilización, seguido por el PGFD1H1, mientras los derivados del hexanoico (el más corto) y el esteárico (el más largo) presentaron los más bajos tiempos de desestabilidad.

Gráfica 44. Medio ácido- Tiempo de reacción 180 min



En una comparación de los emulsificantes de medio ácido para un mismo tiempo de 300 minutos (véase Gráfica 45) se encuentra que el emulsificante de ácido láurico PGFD1H3 muestra el mejor desempeño, mientras el PGFE1H3 el desempeño más pobre, resultado que concuerda con la baja capacidad para reducir la tensión superficial previamente reportada.

Gráfica 45. Medio ácido- Tiempo de reacción 300 min



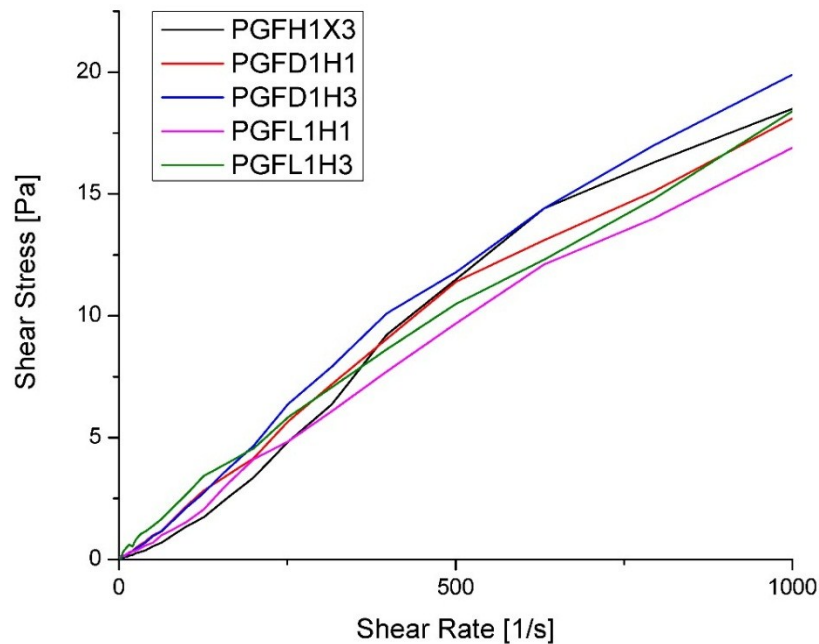
3.5.4 Viscosidad aparente (Véase ANEXO D

3.5.5

VISCOSIDAD

3.5.6). Basados en las pruebas de tensión superficial y tiempos de desestabilización, se seleccionaron los emulsificantes PGFH13, PGFD1H1, PGFD1H3, PGFL1H1 y PGFL1H3 para la realización de pruebas de esfuerzo de cizalla (Shear Stress) vs velocidad de deformación (Shear Rate).

Gráfica 46. Esfuerzo de cizalla vs Velocidad de deformación Rango [0-1000]



Al realizar un ajuste lineal $y = A + Bx$ se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 14. Ajuste lineal

	A	$B \sim \mu$ Viscosidad aparente [Pa S]	R^2
PGFH1X3	-0.1856	0.02056	0.9853
PGFD1H1	0.142	0.019	0.98848
PGFD1H3	0.088	0.021	0.989

PGFL1H1	0.0493	0.0178	0.99438
PGFL1H3	0.379	0.018	0.99195

$$y = A + Bx \quad \rightarrow \quad \tau = -\mu\dot{\gamma}$$

En un símil con modelo newtoniano, se observa que la viscosidad aparente de las emulsiones aumenta con el tiempo de reacción de la síntesis de los emulsificantes; Para el caso del ácido decanoico la viscosidad pasa del 0.019 PaS para el PGFD1H1 hasta 0.021 PaS para el PGFD1H3, en el caso del ácido láurico la viscosidad pasa de 0.0178 PaS para el PGFL1H1 a 0.018 PaS. En general se obtuvieron emulsiones con viscosidades aparentes en el rango [0.017-0.021] PaS.

Al realizar un ajuste modelo de Ostwald-de Waele se obtuvieron los siguientes resultados:

$$y = Ax^B \quad \rightarrow \quad \tau = -k|\dot{\gamma}|^{n-1}(\dot{\gamma}) \quad \tau = -k|\dot{\gamma}|^n$$

Tabla 15. Ajuste ley de potencia

	A	B=n	R ²
PGFH1X3	0.0207	0.9959	0.98438
PGFD1H1	0.0426	0.882	0.99412
PGFD1H3	0.04125	0.90154	0.994
PGFL1H1	0.027	0.937	0.99591
PGFL1H3	0.056	0.836	0.9993

Para la emulsión de PGFH1X3 se obtuvo un n=0.9959, cual ratifica el carácter newtoniano de la emulsión mientras el resto de emulsiones exhiben comportamiento pseudoplástico (n<1).

3.6 CONCLUSIONES

Se diseñó un equipo y su respectivo software para la medición de la tensión superficial, basado en el método de gota colgante (Pendant Drop).

Se encontró que los emulsificantes sintetizados a partir de los ácidos decanoico y laúrico exhiben mejores características emulsificantes que los sintetizados a partir de cadenas cortas del ácido hexanoico y que los sintetizados con cadenas largas del ácido esteárico:

Los emulsificantes sintetizados con el ácido esteárico (18 carbonos) presentan una baja capacidad para reducir la tensión superficial, propiedad que se ve refleja en sus bajos tiempos de desestabilización de las emulsiones 50/50 agua-aceite.

Los emulsificantes de ácido laúrico (12 carbonos) y decanoico presentan una buena capacidad surfactante (reducen la tensión superficial del agua a menos de 25 dinas/cm) y para concentraciones inferiores a 5% logran tiempos de estabilidad superiores a 192 horas, generando emulsiones de comportamiento dilatante para la concentración de 2.5% con viscosidades aparentes en el rango de los 0.017-0.021 PaS.

El aumento del grado de polimerización mejorar el desempeño de los emulsificantes de aceite en agua al ir incrementando la zona hidrófila, hasta un punto en que el crecimiento de la misma, hace difusa la zona lipófila y se la efectividad del emulsificante decae.

4. CONCLUSIONES

Se realizó un análisis teórico del índice de hidroxilo que además de proveer una medida del avance de la reacción de polimerización de poliglicerol, brinda un límite teórico para el tamaño macromoléculas de poliglicerol. Esta herramienta puede utilizarse para validar o rechazar medidas de pesos moleculares de poliglicerol hechas a través de técnicas como la cromatografía líquida.

Se usó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para analizar de forma cualitativa y cuantitativa la reacción de síntesis de poliglicerol a través de la creación de curvas de calibración para diferentes bandas características de la síntesis, lográndose así establecer una metodología para la medición del avance de reacción.

El modelo matemático propuesto en el presente trabajo consiguió describir en forma coherente el comportamiento cinético de la síntesis de poliglicerol como una función de la temperatura de reacción y de la concentración de catalizador, contemplando fenómenos como el arrastre y la protonación del glicerol, Sin embargo el modelo subestima el fenómeno de arrastre de glicerol.

Se corroboró que al llevar a cabo la síntesis de emulsificantes a 160°C con 4.8% de H₂SO₄, 140°C con 4.8% de H₂SO₄ y a 230°C con NaOH se presentan simultáneamente las reacciones de esterificación y eterificación, siendo la eterificación la reacción preponderante. Por lo tanto disminuyó la temperatura de reacción a 140°C para favorecer la esterificación, lograron sintetizar poligliceroles éster, utilizando los ácidos hexanoico, decanoico, laúrico y esteárico con un procedimiento de una sola etapa, observándose que entre más larga es la cadena carbonada es menor la reactividad del ácido carboxílico.

Los emulsificantes sintetizados con ácido esteárico (el ácido carboxílico de la cadena carbonada más larga del diseño experimental), son los únicos que presentaron una solubilidad limitada en agua.

Se diseñó un equipo y su respectivo software para la medición de la tensión superficial, basado en el método de gota colgante (Pendant Drop).

Se encontró que los emulsificantes sintetizados a partir de los ácidos decanoico y laúrico exhiben mejores características emulsificantes que los sintetizados a partir de cadenas cortas del ácido hexanoico y que los sintetizados con cadenas largas del ácido esteárico:

Los emulsificantes sintetizados con el ácido esteárico (18 carbonos) presentan una baja capacidad para reducir la tensión superficial, propiedad que se ve refleja en sus bajos tiempos de desestabilización de las emulsiones 50/50 agua-aceite.

Los emulsificantes de ácido laúrico (12 carbonos) y decanoico presentan una buena capacidad surfactante (reducen la tensión superficial del agua a menos de 25 dinas/cm) y para concentraciones inferiores a 5% logran tiempos de estabilidad superiores a 192 horas, generando emulsiones de comportamiento dilatante para la concentración de 2.5% con viscosidades aparentes en el rango de los 0.017-0.021 PaS.

El aumento del grado de polimerización mejorar el desempeño de los emulsificantes de aceite en agua al ir incrementando la zona hidrófila, hasta un punto en que el crecimiento de la misma, hace difusa la zona lipófila y se la efectividad del emulsificante decae.

5. RECOMENDACIONES

Utilizar espectrofotometría para establecer el modelo de función de arrastre de glicerol como una función de superficie y concentración.

Implementar algoritmos de modelamiento cinético usando TGA y DSC, pero en tiempo real, pudiendo solicitar los algoritmos información específica a estos equipos, dependiendo de los datos de simulación.

Establecer estrategias de tratamiento y/y recuperación de los subproductos de la polimerización, debido a que en estos procesos el agua que se produce puede llegar a representar más del 25% en peso respecto al producto final.

Establecer estrategias para eliminar las sales de neutralización de los emulsificantes obtenidos, pues estas sales generan perturbaciones en la estabilidad de las emulsiones, la cual se evidenció en algunas curvas de tensión superficial.

Desarrollar curvas de tensión superficial vs temperatura para analizar el comportamiento de los emulsificantes, teniendo presente un análisis minucioso en el rango de concentraciones menores a 0.05%.

Desarrollar diagramas ternarios Agua-Aceite-Emulsificante para todos los emulsificantes sintetizados.

BIBLIOGRAFÍA

ABRO, S, POUILLOUX, Y and BARRAULT, J. Selective synthesis of monoglycerides from glycerol and oleic acid in the presence of solid catalysts. En: Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. 1997, Vol. 4, p. 539-546.

ADELI, M., et al. Synthesis of multiarm star copolymers based on polyglycerol cores with polylactide arms and their application as nanocarriers. En: Royal society of chemistry. 2015.

ALBIS ARRIETA, Alberto Ricardo, FERNANDEZ ALVIZ, Darmys Cristina y NUEZ COBA, Andrés Camilo. Implementación del método de perfil de gota para la medición de la tensión interfacial en Matlab, utilizando un nuevo sistema de coordenadas de referencia. Trabajo de grado Ingeniería Química, Barranquilla.:Universidad del Atlántico de Colombia. Facultad de Ingeniería. Programama de Ingeniería Química, 2011.

ARDI, M.S., AROUA, M.K. y HASHIM, Awanis. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, Vol. 42, p. 1164-1173.

ARDILA SUÁREZ, Carolina. Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.

ARÉVALO VACA, Angie Carolina y SÁNCHEZ PEÑA, Marleny Mercedes. Estudio del efecto de la proporción y longitud de cadena del ácido graso en las características anfífilas del poliglicerol éster. Trabajo de grado Ingeniería Química.

Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015.

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. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.

CHENG, Shujun, YANG, Lijing and GONG, Feirong. Novel branched poly(L-lactide) with poly(glycerol-co-sebacate) core. En: Polymer Bulletin. 2010 , p. 13.

EBEWEL, Robert O. Polymer Science and Technology. 1 ed. New York : CRC Press, 2000. págs. 47-53. ISBN 0-8493-8939-9.

GARTI, N, ASERIN, A y Z Aidman, B. Polyglycerol esters. Optimization and techno-economic evaluation. En: Journal of the American Oil Chemist' Society. 1981, Vol. 58, .p. 878-883.

Gholami, Zahra, Zuhairi Abdullah, Ahmad y Lee, Keat Teong. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews . July 31, 2014, Vol. 39 no. 1,. p. 327-341.

Gholami, Zhara, Zuhairi Abdullah, Ahmad y Teong Lee, Keat. Glycerol etherification to polyglycerols using $\text{Ca}(1+x)\text{Al}(1-x)\text{La}(x)\text{O}(3)$ composite catalysts in a solventless medium. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012 , Vol. 44 no. 1,. p. 117-122.

HASS, Michael J, *et al.* A process model to estimate biodiesel production costs. En: Bioresource Technology, 2006, Vol 97 no.1,. p. 671-678.

HERNANDEZ SIERRA, Yuly Milena y ROJAS LÓPEZ, Silvia Lucia. Síntesis y caracterización de moléculas anfífilas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos. Bucaramanga Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2015.

HERREÑO PEÑA, Sergio Alberto y OSMA PINZÓN, Laura Angélica. Caracterización de tensoactivos sintetizados a partir de polimerización y esterificación de glicerol mediante formulación de emulsiones agua-diesel. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2017.

MAHUNGU, Symon M. Emulsifiers. Food Additives. New York : Marcel Dekker, 2002. p. 707-755.

MÁRQUEZ ALVAREZ, Carlos, SASTRE, Enrique y PÉREZ PARIENTE, Joaquín. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. En: Topics in Catalysis. 2004, Vol. 27, p. 105-117.

MARTINEZ COLMENARES, Anyelo Alexander y URIBE SANTOS, Dora Lucía. Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.

MOORE, Eli, THISSEN, Helmut y VOELCKER, Nicolas H. Hyperbranched polyglycerols at the biointerface. En: Progress in Surface Science, 2013, Vol. 88 no.1,. p. 213-236.

PILOTZI XAHUENTITLA, Arturo. Comportamiento de la tensión superficial en la interfase agua-aceite y su influencia sobre la estabilidad de emulsiones. Trabajo de grado Licenciado en Física Aplicada. Puebla, Mexico. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Físico- Matemáticas. Colegio de Física, 2015.

SALEHPOUR, Somaieh y MARC, Dubé A. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular Chemistry and Physics Journals. 2011, p. 10.

SALEHPOUR, Somaieh. Synthesis of stimuli-responsive hidrogels from glycerol. Ottawa, Canada : s.n., 2012. Trabajo de grado Doctorado en Ingeniería Química, Ottawa, Canada. Universidad de Ottawa. Departamento de Ingeniería Química y Biológica. Escuela de Ingeniería Química, 2012.

SCHICK, Martin J. Nonionic surfactants Physical chemistry. New York : Marcel Dekker, 1987.

TORRES JIMENEZ, Carlos Mario y SILVA SUPELANO, Sandra Lorena. 2014. Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga, Santander, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2014.

Patente de Estados Unidos. Polyether-polyol compound. NAKAMURA, *et al.* Fecha de solicitud, 31, agosto, 2001. Estados Unidos, patente de investigación 6,683,222 United States, 27, enero, 2004.

Patente de Estados Unidos. One phase production of polyglycerol esters. HARVEY, Scott B and SHEN, Shilan.. Fecha de solicitud, 22, julio, 1994. Estados Unidos, patente de investigación 5585506. 17, diciembre, 1996.

VALENZUELA ABARZÚA, Catalina Francisca. Caracterización reológica de mayonesa formulada con fibra de trigo. Trabajo de grado Ingeniería de Alimentos. Santiago de Chile, Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Departamento de Agencia de los Alimentos y la Tecnología Química, 2010.

WADE, Leroy. 2011. Química orgánica. Traducido por Aurora Lanto Arriola y Laura Fernandez Enriquez. 7 ed. Mexico : Pearson educación, 2011. ISBN 978-607-32-0790-4.

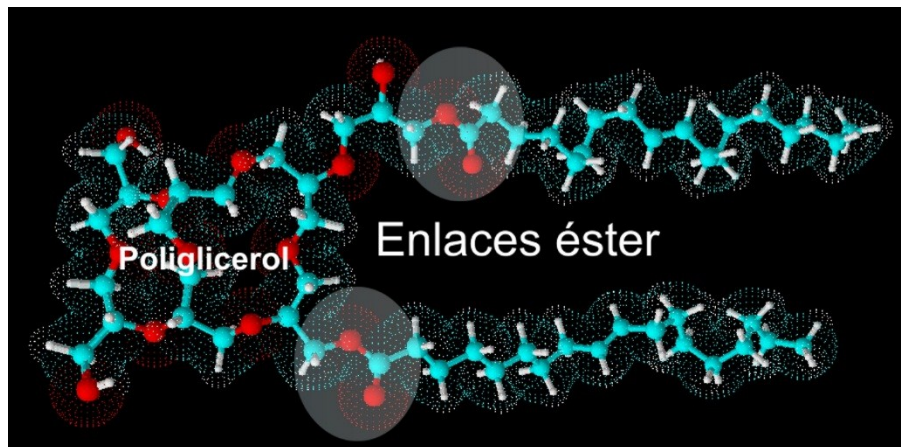
ANEXOS

ANEXO A:

EXPERIMENTOS PRELIMINARES

En el presente trabajo se seleccionaron ácidos carboxílicos saturados para brindar ramas con carácter lipófilo a la matriz hidrófila del poliglicerol (Figura A. 1 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), y así generar moléculas de carácter emulsificante.

Figura A. 1 Poliglicerol éster



Los ácidos carboxílicos seleccionados fueron:

- ✓ Ácido hexanoico
- ✓ Ácido decanoico
- ✓ Ácido dodecanoico
- ✓ Acido esteárico

Para cada ácido carboxílico se seleccionaron dos diferentes relaciones molares (# moles de ácido: # moles de glicerol), las reacciones se llevaron a cabo a una

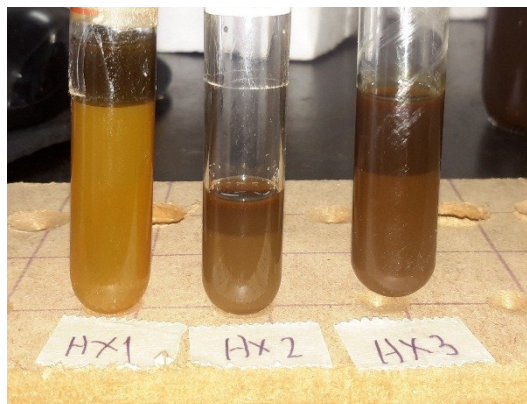
temperatura de 150°C, usando 4:8% de H₂SO₄ como catalizador, y se registraron para diferentes tiempos de reacción.

Tabla A. 1 Diseño experimental preliminar

Ácido	Relación	H ₂ SO ₄	T °C	Rotulo – Tiempo [min]									
	molar												
Hexanoico	01:06	4.80%	150	HX1	30	HX2	60	HX3	70				
Hexanoico	01:12	4.80%	150	H2X1	29	H2X2	62	H2X3	90	H2X4	120		
Decanoico	01:07	4.80%	150	DH1	30	DH2	60	DH3	105	DH4	120		
Decanoico	01:14	4.80%	150	D2H1	45	D2H2	120						
Dodecanoico	01:07	4.80%	150	LH1	30	LH2	60	LH3	90	LH4	120	LH5	150
Dodecanoico	01:14	4.80%	150	L2H1	30	L2H2	58	L2H3	90	L2H4	120	L2H5	150
Esteárico	01:09	4.80%	150	EH1	28	EH2	60	EH3	90	EH4	120		
Esteárico	01:18	4.80%	150	E2H1	27	E2H2	60			E2H4			

Se dispusieron las muestras en tubos de ensayo y se dejaron reposar por 24 horas. Para la reacción con ácido hexanoico en relación 1:6 las tres muestras (HX1, HX2 y HX3) tienen dos fases; una rica en ácido carboxílico y otra fase compuesta por glicerol sin esterificar (Véase Fotografía A. 1).

Fotografía A. 1 Esterificación ácido hexanoico HX



De forma similar para ácido hexanoico en relación 1:12 las cuatro muestras (H2X1, H2X2, H2X3 y H2X4) muestran el avance de la reacción. Los cambios en coloración

y viscosidad son un reflejo del crecimiento del polímero, además se puede ver la reducción en la proporción de la fase rica en hexanoico (fase liviana) entre la muestra H2X3 y H2X4 (véase Fotografía A. 2).

Fotografía A. 2 Esterificación ácido hexanoico H2X



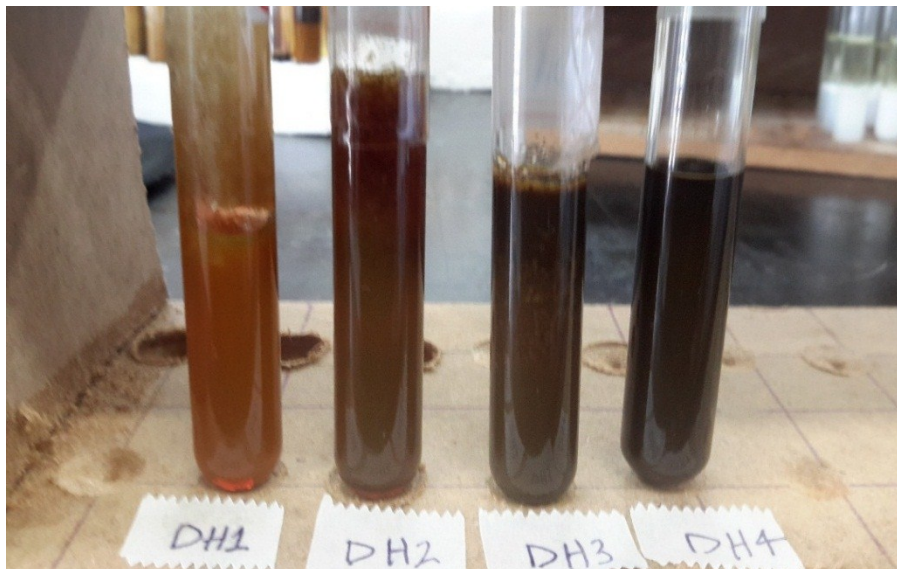
Para la reacción con ácido decanoico en relación 1:7 se encontró que para las muestras D2H1 (45 min) el polímero presentaba dos fases, una rica en ácido carboxílico y otra fase compuesta por glicerol sin esterificar, el producto es de color caramelo transparente y es notoria aun la baja viscosidad del material, pues no han avanzado lo suficiente la reacción de esterificación ni la de eterificación. En la muestra D2H2 (120 min) la reacción ya ha avanzado, la viscosidad aumentó y el color es oscuro, sin embargo aún se ven dos fases.

Fotografía A. 3 Esterificación ácido decanoico D2H



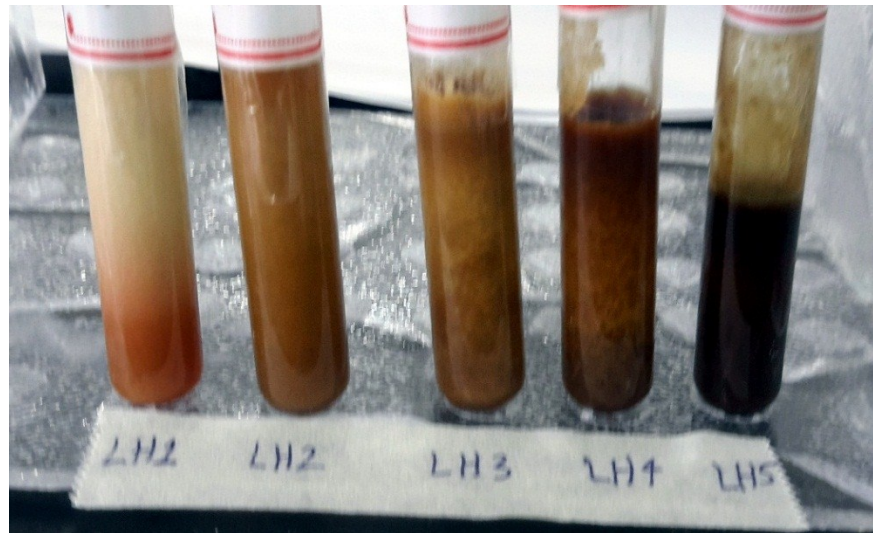
Para la reacción con ácido decanoico en relación 1:14 se encontró que para las muestras DH1 (30 min), DH2 (60 min) y DH3(105 min) hay presencia de dos fases, una rica en ácido carboxílico y otra fase compuesta por poliglicerol sin esterificar, y para tiempos de esterificación de 120 min se logra un producto homogéneo de una sola fase (DH4).

Fotografía A. 4 Esterificación ácido decanoico D1H

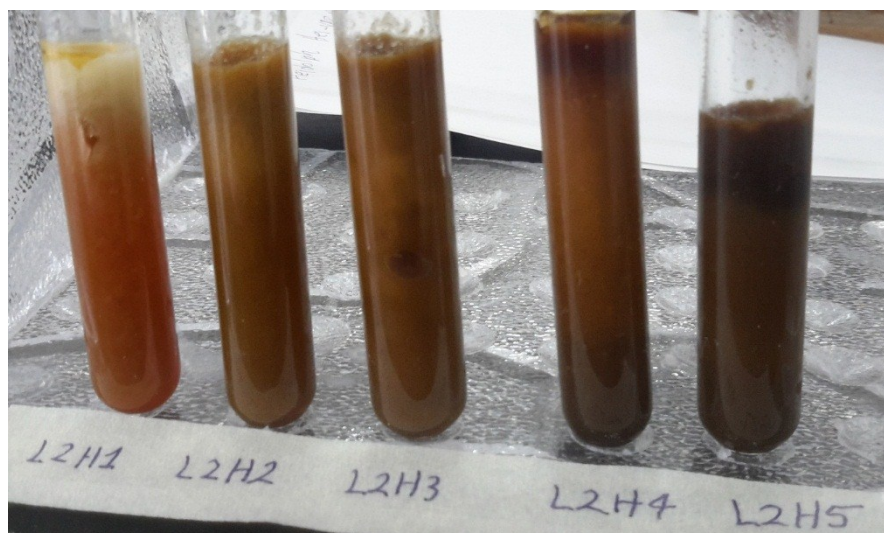


En el caso de la reacción 1:7 con ácido dodecanoico x, para la primera muestra LH1 el avance de reacciones es mínimo, pues la muestra se separó quedando en la parte superior prácticamente todo el ácido dodecanoico (véase **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), con el avance del tiempo de reacción llegamos a la muestra LH5 donde el producto se ve homogéneo.

Fotografía A. 5 Esterificación ácido laúrico LH



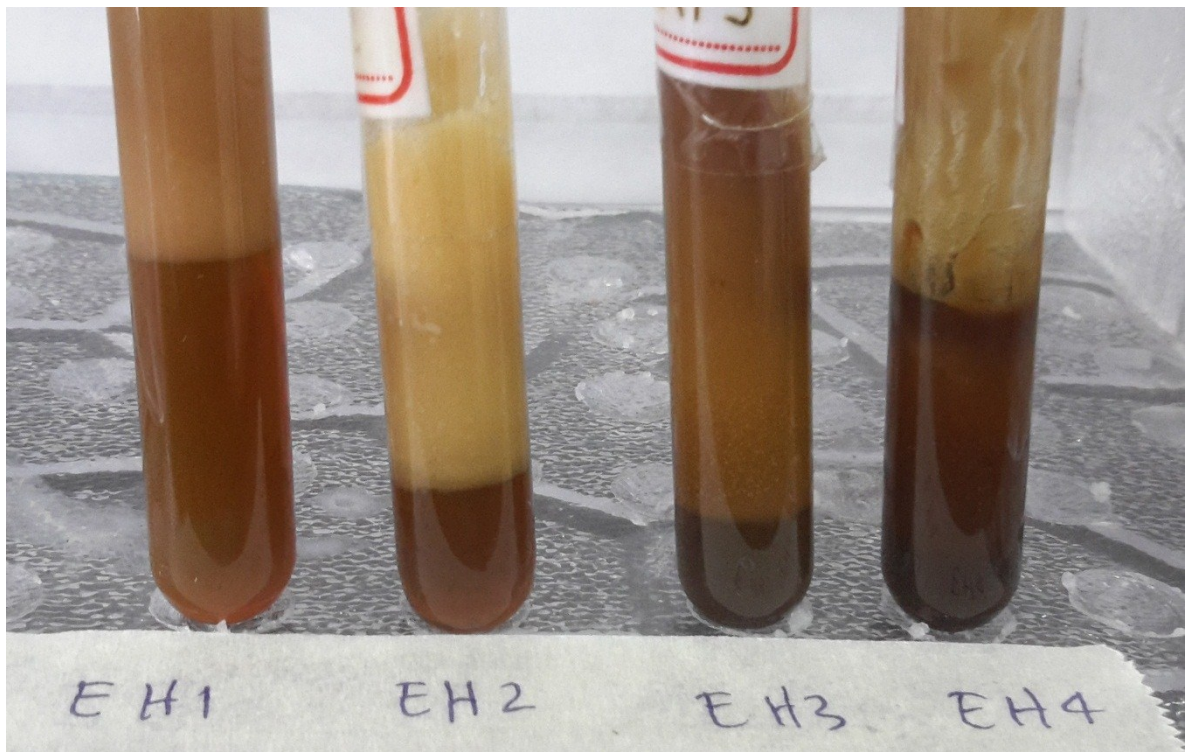
Fotografía A. 6 Esterificación ácido laúrico L2H



De forma similar ocurre con la relación 1:14 ácido dodecanoico (véase Fotografía A. 6).

Para las reacciones con ácido esteárico, el producto se torna con un aspecto arenoso en las muestras finales EH4 (véase Fotografía A. 7).

Fotografía A. 7 Esterificación ácido esteárico EH



A partir de esta estos experimentos preliminares y las pruebas desarrolladas por Herreño S. y Osma L.. Se verifica que durante la etapa de esterificación (funcionalización de poliglicerol), se produce en simultaneo la reacción de eterificación y por ende el crecimiento del poliglicerol, a tal punto que se llega al punto de gel sin haberse alcanzado una apreciable esterificación.

Para evitar esta problemática se replantean estas dos etapas como una sola etapa de síntesis del emulsificante, en la que se favoreció la reacción de esterificación

sobre la polimerización (esterificación) a través de la disminución de la temperatura de operación hasta $140 \pm 2^\circ\text{C}$, quedando de la siguiente forma:

Tabla A. 2 Diseño experimental- Esterificación medio ácido

Ácido Carboxílico	Relación molar	H ₂ SO ₄	T °C	Rotulo – Tiempo [min]					
Ácido Hexanoico	01:14	4.80%	140	PGFX1H1	180	PGFX1H2	240	PGFX1H3	300
Ácido Decanoico	01:14	4.80%	140	PGFD1H1	180	PGFD1H2	240	PGFD1H3	300
Ácido Dodecanoico	01:14	4.80%	140	PGFL1H1	180	PGFL1H2	240	PGFL1H3	300
Ácido Esteárico	01:14	4.80%	140	PGFE1H1	180	PGFE1H2	240	PGFE1H3	300

Tabla A. 3 Diseño experimental- Esterificación medio básico

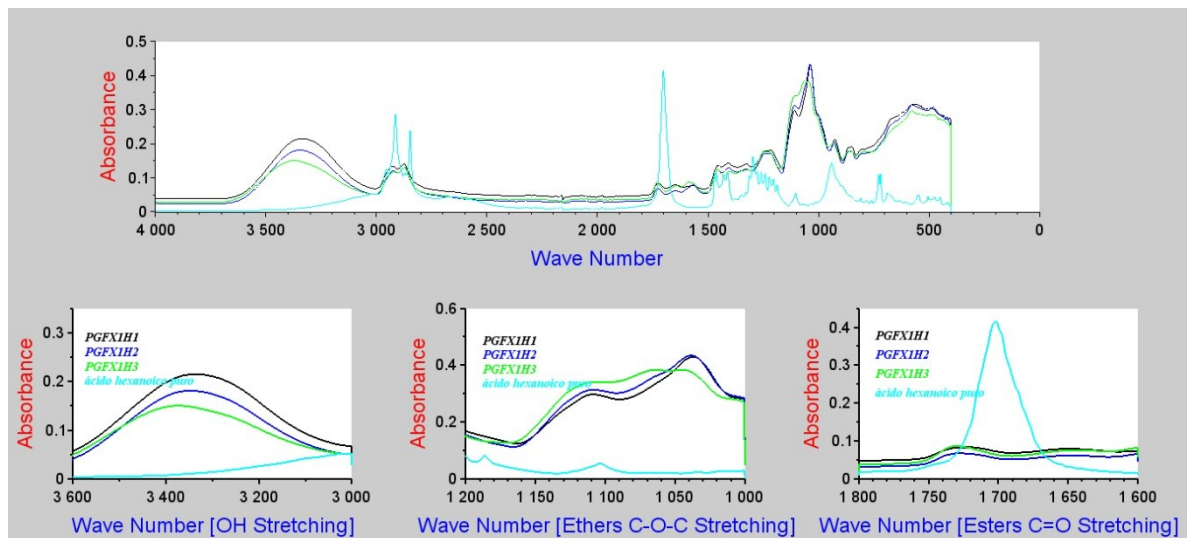
Ácido Carboxílico	Relación molar	NaOH	T °C	Rotulo – Tiempo [min]					
Ácido Hexanoico	01:06	5.00%	230	PGNaHX1	270	PGNaHX2	330	PGNaHX3	390
Ácido Decanoico	01:07	5.00%	220	PGNaDH1	260	PGNaDH2	335	PGNaDH3	390
Ácido Dodecanoico	01:07	5.00%	230	PGNaLH1	270	PGNaLH2	330	PGNaLH3	390
Ácido Esteárico	01:09	5.00%	220	PGNaEH1	240	PGNaEH2	300	PGNaEH3	330

Como puede notarse los tiempos de reacción se extienden hasta valores cercanos a los tiempos de gel que se esperarían en ausencia de la reacción de esterificación.

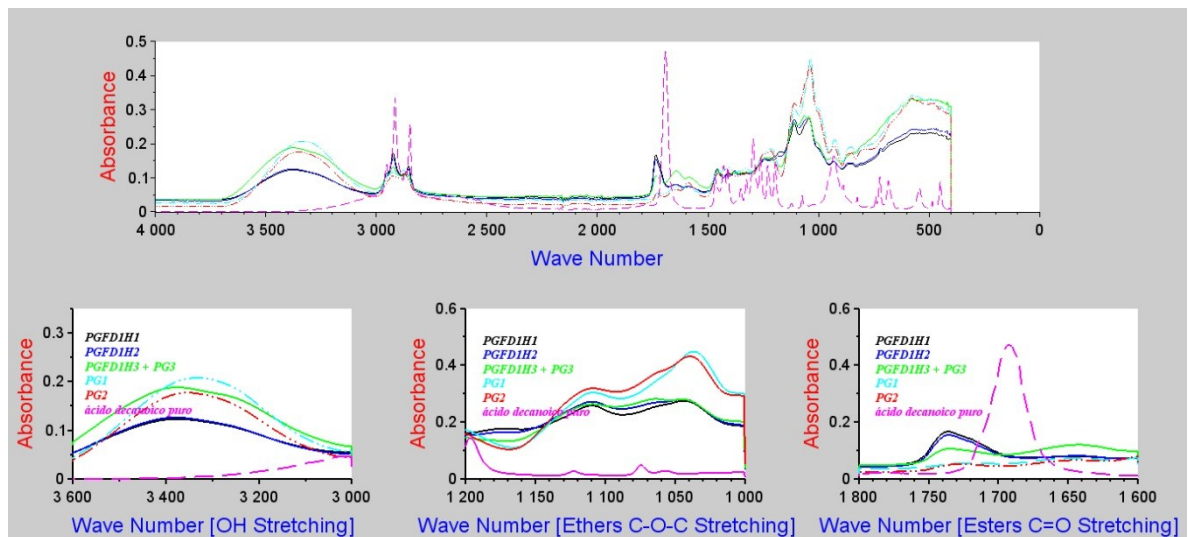
ANEXO B

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)- EMULSIFICANTES

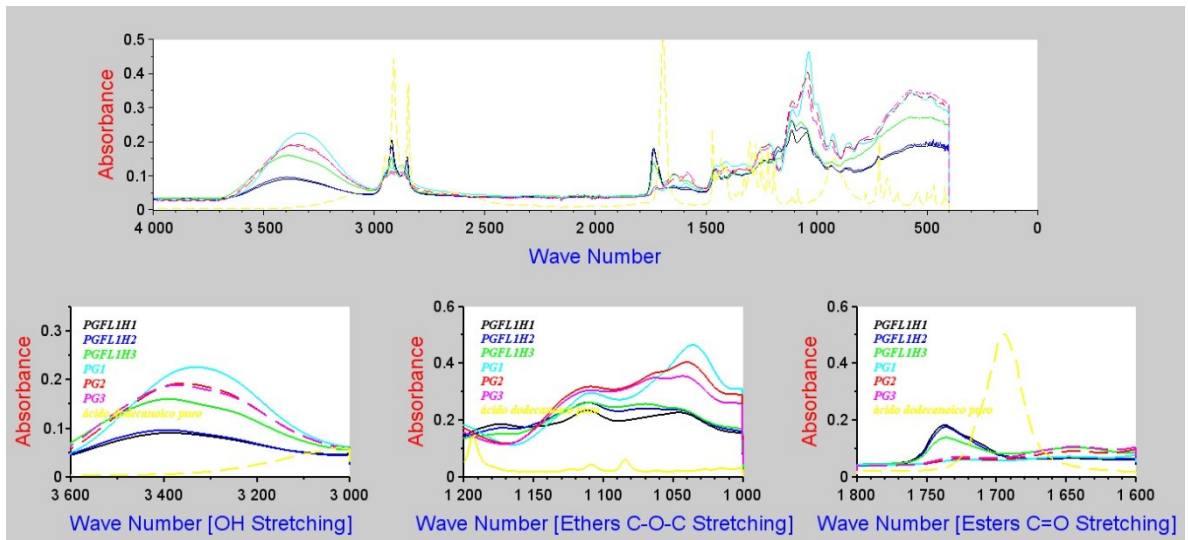
Gráfica B. 1 FTIR 4000-400 PGFX1H



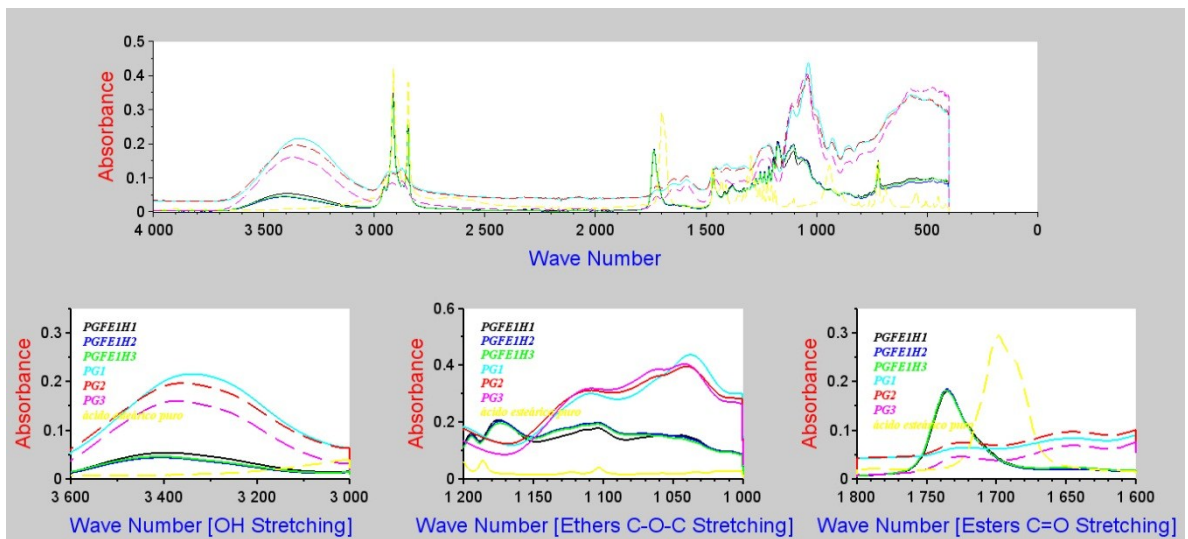
Gráfica B. 2 FTIR 4000-400 PGFD1H



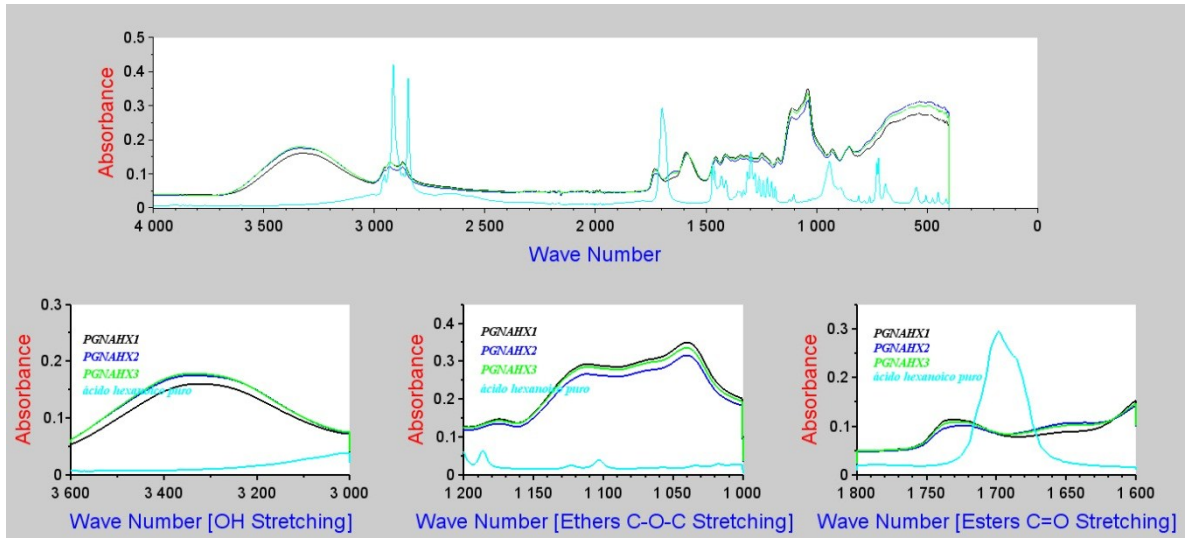
Gráfica B. 3 FTIR 4000-400 PGFL1H



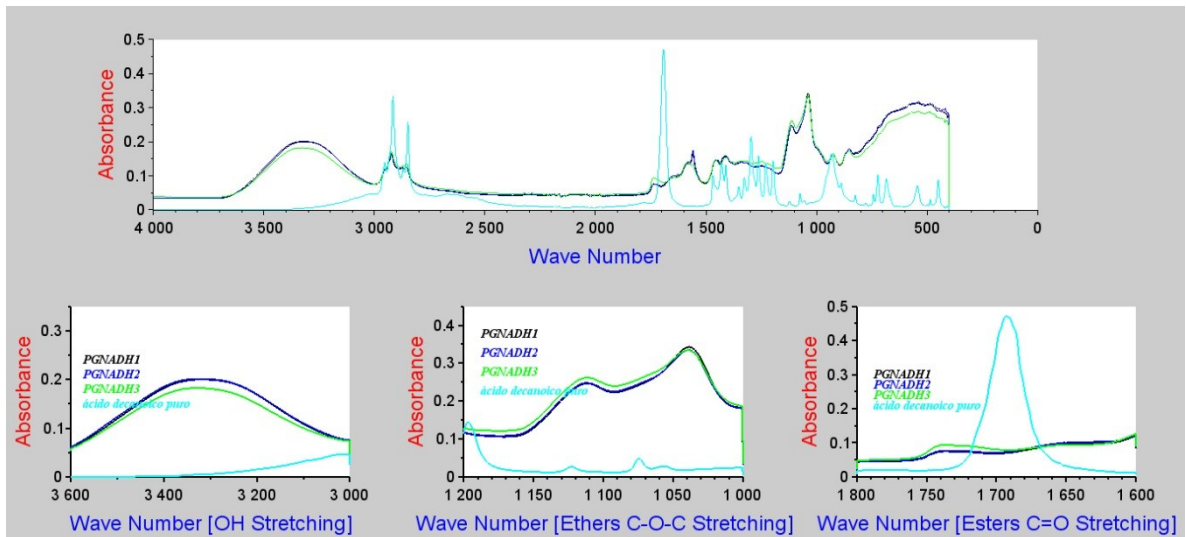
Gráfica B. 4 FTIR 4000-400 PGFE1H



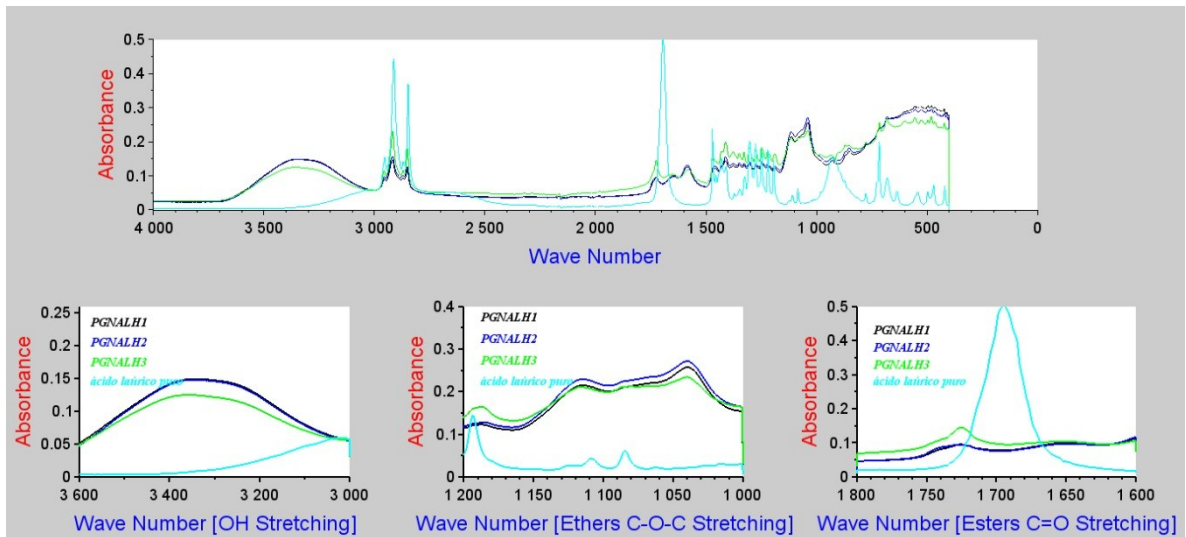
Gráfica B. 5 FTIR 4000-400 PGNAHX



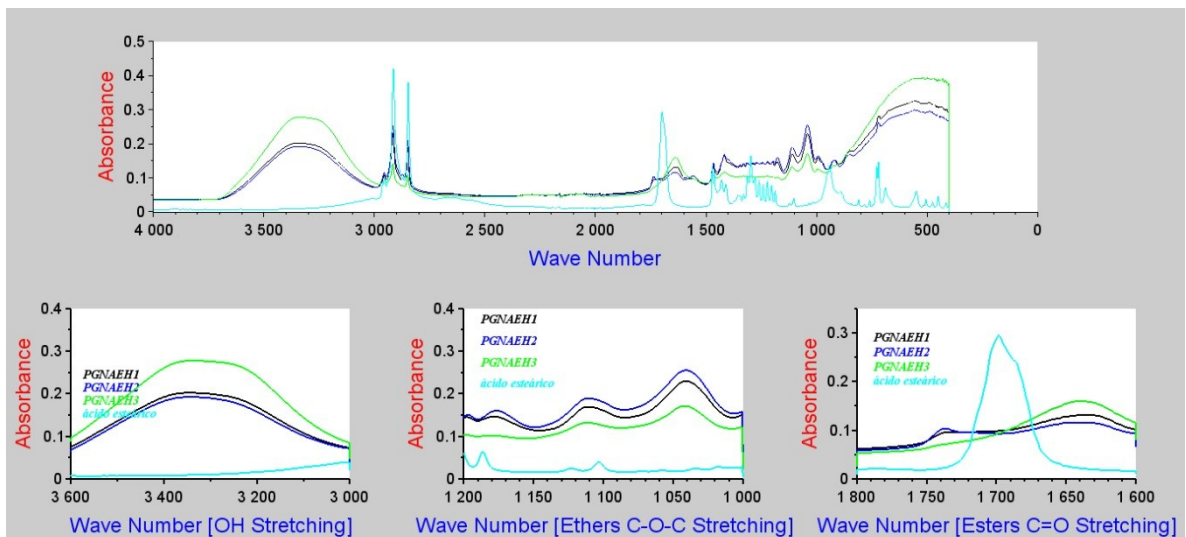
Gráfica B. 6 FTIR 4000-400 PGNADH



Gráfica B. 7 FTIR 4000-400 PGNALH



Gráfica B. 8 FTIR 4000-400 PGNAEH



ANEXO C

ALGORITMO DE IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE PERFIL DE GOTA PARA LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL EN MATLAB R2017B

```
function varargout = GiP_TS2(varargin)
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
    'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
    'gui_OpeningFcn', @GiP_TS2_OpeningFcn, ...
    'gui_OutputFcn', @GiP_TS2_OutputFcn, ...
    'gui_LayoutFcn', [] , ...
    'gui_Callback', []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end

function GiP_TS2_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
handles.output = hObject;
guidata(hObject, handles);
initialize_gui(hObject, handles, false);

function varargout = GiP_TS2_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
varargout{1} = handles.output;
```

```
clc;clear secondarycalc
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function density1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
global density1
density1 = str2double(get(hObject, 'String'));
function density1_Callback(hObject, eventdata, handles)
global density1
density1 = str2double(get(hObject, 'String'));
if isnan(density1)
    set(hObject, 'String', 0);
    errordlg('Input must be a number','Error');
end
handles.metricdata.density1 = density1;
guidata(hObject,handles)
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function density2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
global density2
density2 = str2double(get(hObject, 'String'));

function density2_Callback(hObject, eventdata, handles)
```


% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```
function calculate_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
set(handles.Principal,'Title','Processing Image...');
```

```
set(handles.origimage,'Visible','off');
```

```
set(handles.calculate,'Visible','off');
```

```
set(handles.density1,'Visible','off');
```

```
set(handles.density2,'Visible','off');
```

```
set(handles.getImagen,'Visible','off');
```

```
set(handles.needleTipDiameter,'Visible','off');
```

```
set(handles.text5,'Visible','off');
```

```
set(handles.text16,'Visible','off');
```

```
set(handles.text18,'Visible','off');
```

```
set(handles.text30,'Visible','off');
```

```
set(handles.text1,'Visible','off');
```

```
set(handles.text2,'Visible','off');
```

```
set(handles.Next1,'Visible','on');
```

```
global needleTipDiameter
```

```
global density1
```

```
global density2
```

```
global inputImgOriginal
```

```
global adjustprofilex
```

```
global betaminind
```

```
global rad
```

```
global xcrop
```

```
global adjustprofiley
```

```
global ycrop
```

```
global ytemp
```

```
global xcoordr
```

```
global ycoordr
```

```
global a0
```

```
global mx
global xcoordl
global ycoordl
global deind
global deVert
global de
global ds
global bi
global stddev
global betaval
inputImg = bwperim(~edge(uint8(imfill(~im2bw(inputImgOriginal),'holes'))));
%quitar borde blanco
[n,m]=size(inputImg);
inputImg=inputImg(2:n-1,2:m-1);
[n,m]=size(inputImg);
alfa1=1;
[img,desviacion] = RotarImg(inputImg,alfa1);
intento=1
for alfa1=-9:0.05:9
    [img,desviacion(intento)] = RotarImg(inputImg,alfa1);
    alfa(intento)=alfa1;
    intento=intento+1;
end
[minima posiciond]=min(desviacion);
[img,minima] = RotarImg(inputImg,alfat(posiciond));
%-----
[col,row]=size(img);
leftOutlineColumn = []; rightOutlineColumn = []; DBLR = [];
for i=1:col
    for j=1:row
```

```
    if img(i,j) == 1
        leftOutlineColumn = [leftOutlineColumn j]; break
    end
end
for k=row:-1:1
    if img(i,k) == 1
        rightOutlineColumn = [rightOutlineColumn k]; break
    end
end
DBLR = [DBLR abs(j-k)];
if DBLR(i) == (row-1)
    DBLR(i) = 0;
end
end
ratio1 = DBLR(15); %% Needle diameter. We use this number to the conversion
from pixel to m
% Now we find the contour

[numrows,numcols] = size(img);
for rowindex = 1:numrows
    for columnindex = 1:numcols
        if(img(rowindex,columnindex) == 1)
            xcoordr(rowindex) = columnindex;
            ycoordr(rowindex) = rowindex;
        end
    end
end
for rowindex = 1:numrows
    for columnindex = numcols:-1:1
        if(img(rowindex,columnindex) == 1)
```

```
xcoordl(rowindex) = columnindex;  
ycoordl(rowindex) = rowindex;  
end  
end  
end  
  
totalradxtest = [];  
for i = round(3*length(xcoordr)/4):length(xcoordr)-1  
    x1temp = xcoordr(i:length(xcoordr));  
    y1temp = ycoordr(i:length(xcoordr));  
    x2temp= xcoordl(i:length(xcoordr));  
    y2temp = ycoordl(i:length(xcoordr));  
    % We smooth this data and do subpixel interpolation  
    xtemp=[x1temp;x2temp];  
    ytemp=[y1temp;y2temp];  
    [xtemp,m,n]=unique(xtemp);  
    ytemp=ytemp(m);  
    f2 = fit(xtemp,ytemp,'spline');  
    % figure  
    % plot(f2,xtemp,ytemp)  
    % hold on  
    % plot(xtemp,ytemp,'o')  
    % hold off  
    x=xtemp(1):0.1:xtemp(end);  
    y=f2(x);  
    x=x';  
    % figure  
    % plot(x,y,'go')  
    mx = mean(x);  
    my = mean(y);
```

```
X = x - mx;  
Y = y - my;  
dx2 = mean(X.^2);  
dy2 = mean(Y.^2);  
t = [X,Y]\(X.^2-dx2+Y.^2-dy2)/2;  
a0 = t(1);  
b0 = t(2);  
totalradxtest(i)=sqrt(dx2+dy2+a0^2+b0^2);  
npoints(i)=2*(length(xcoordr)-1-i);  
clc;  
end  
% Curvature vs number the points used to fit  
elm=find(totalradxtest>0);  
npoints=npoints(elm);  
radxtest=totalradxtest(elm);  
% figure  
% plot(npoints,radxtest,'.')  
% title('Curvature')  
% hold off  
% The have to find the plateau of the former plot to get the real value of  
% the radius  
n=5;% we take segments which length is n pixels  
for i = 1:length(npoints)-n  
    slope(i) = (radxtest(i+n)-radxtest(i))/(n);  
    if abs(slope(i))< 0.05  
        fslop(i)=slope(i);  
        xslop(i)=npoints(i);  
        curv(i)=radxtest(i);  
    end  
end  
end
```

```

rad=mean(radxtest); %% Radius of the circle that fit with the drop
% figure;
% % circle = rsmak('circle',rad, [a0+mx b0+my-44]);
% circle = rsmak('circle',rad, [a0+mx -max(ytemp)+rad]);
% circ2 = fncmb(circle);
% fnplt(circ2);hold on;axis equal;
% plot(xcoodr,-ycoodr,'r');hold on; plot(xcoordl,-ycoordl,'r');
% title(['Radius of the circle: ',num2str(rad)]);hold off
%
% figure;
% circle = rsmak('circle',rad, [a0+mx -max(ytemp)+rad]);
% circ2 = fncmb(circle);
% fnplt(circ2);hold on;axis equal;
% plot(xcoodr,-ycoodr,'r');hold on; plot(xcoordl,-ycoordl,'r');
% axis([max(xcoordl)*0.6 max(xcoodr)*0.8 -max(ycoodr) -0.95*max(ycoodr)]);
% title('Zoom of the bottom of the drop');hold off
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%
% First method to obtain beta: from the distances DS and DE
for i=1:length(xcoodr)
    xdif(i)=abs(xcoodr(i)-xcoordl(i));
end
[de,deind]=max(xdif);
deVert=length(ycoodr)-de;
ds=xdif(deVert);
beta = 0.12836 - 0.7577*(ds/de) + 1.7713*(ds/de)^2 - 0.5426*(ds/de)^3;
% figure;
% imshow(inputImgOriginal);title('DS DE')

```

```

% hold on;plot(xcoodr,ycoodr,'r','LineWidth',2);hold
on;plot(xcoordl,ycoordl,'r','LineWidth',2);hold on;
% hold on; plot([xcoordl(deind) xcoodr(deind)],[ycoordl(deind) ycoodr(deind)],'go-
');hold on;
% plot([xcoordl(deVert) xcoodr(deVert)],[deVert deVert],'bo-');
% title('Distances DS and DE');text(90,de-90,['DE =
',num2str(de)],'BackgroundColor',[1 1 1]);
% text(deVert + 15,ds-150,['DS = ',num2str(ds)],'BackgroundColor',[1 1 1]);
% hold off;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Second method to obtain beta: solve Young-Laplace equation
global b123;
counter = 1; Yall = [];
for b123 = 0.05:0.01:0.75
    [T Y] = ode45(@rigid, [0 3.1415926535897932], [10^-100,10^-100,10^-100]);
    Yall(:,counter) = Y;
    counter = counter + 1;
end
for temp = 1:counter-1
    xbeta(:,temp) = Yall(:,2,temp);
    ybeta(:,temp) = Yall(:,3,temp);
    % plot(Yall(:,2,temp),Yall(:,3,temp),'g');axis equal;hold
    % on;plot(-Yall(:,2,temp),Yall(:,3,temp),'g'); % Take care if you
    % uncomment this plot because it's inside a loop
end
% Crop the top part of the drop to eliminate the needle part
ycrop = ycoodr(length(ycoodr)-round(0.80*length(ycoodr)):length(ycoodr));
xcrop = xcoodr(length(xcoodr)-round(0.80*length(xcoodr)):length(xcoodr));

```

```
% Make the contour nondimensional, and traslading the apex to (0,0)
xnorn=(xcrop-min(xcrop))/rad;
ynorn=(ycrop-min(ycrop))/rad;
ynorn = ynorn(end:-1:1); %% to get the bottom of the drop at the bottom of the image
% figure
% plot(xnorn,ynorn,'-r')
% To compare the contour obtained from the image with the calculated one,
% we need to have the same number of points. In our case, the experimental
% contour has more points, so we are going to 'neglect' some of them.
%Crop the calculated contour (we are not fitting the whole contour)
maxexperimental = max(ynorn);
for betai = 1:length(ybeta(1,:))
    maxtheoretical(betai) = max(ybeta(:,betai));
    maxsafecropy(betai) = min(maxexperimental,maxtheoretical(betai));
    for i = 1:length(ybeta(:,betai))
        if(ybeta(i,betai) < maxsafecropy(betai))
            ybetan(i) = ybeta(i,betai);
            xbetan(i) = xbeta(i,betai);
        end
    end
end
% For the comparison (calculus of the residues), we only keep to points with the
same y
for j = 1:length(ybetan)
    for i = 1:length(ynorn)
        if((ybetan(j)-ynorn(i))<0.001)
            ydef(j)=ynorn(i);
            xdef(j)=xnorn(i);
        end
    end
end
adjustprofilex{betai}=xbetan;
```

```
adjustprofiley{betai}=ybetan;  
adjustprofilex2{betai}=xdef;  
adjustprofiley2{betai}=ydef;  
end  
% figure % take care if you uncomment this figure because it's inside a loop  
% plot(xbetan,ybetan,'o')  
% hold on  
% plot(xdef,ydef,'go-')  
% title(num2str(betai))  
% hold off  
for temp = 1:length(ybetan)  
    residstemp = xbetan(temp) - xdef(temp);  
end  
stddev(betai) = sqrt(sum(resids.^2)/(length(ydef)-1));  
end  
bi = 0.05:0.01:0.75;  
[kk,betaminind] = min(stddev);  
betaval = bi(betaminind);  
%  
% figure;  
% plot(bi,stddev,'o-r')  
% title('Chi Squared Values');xlabel('Beta');ylabel('Chi Squared');hold off;  
% we have to undo:  
% normalize using r  
% we deleted one white column of pixels when we tried to find the edge  
% we also moved the edge to get (0,0) in the bottom  
% figure;  
% imshow(inputImgOriginal);hold on;  
%  
% plot(xcoordr,ycoordr,'g','LineWidth',2);hold  
on;plot(xcoordl,ycoordl,'g','LineWidth',2);hold on;
```

```
%          plot(adjustprofilex{betaminind}*rad+min(xcrop)-1,(-
adjustprofiley{betaminind})*rad+max(ycrop)-1,'bo')
% hold on;title('Original image + Contour + Fitted contour');hold off;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  GiP_TS2  TENSION  FINAL
CALCULATION %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
deltarho = abs(density1-density2);
preliminarycalc = 9.81*deltarho*(rad/ratio1*(needleTipDiameter/1000)).^2/beta;
secondarycalc = 9.81*deltarho*(rad/ratio1*(needleTipDiameter/1000)).^2/betaval;
set(handles.Principal,'Title','Results');
set(handles.uipanel12,'Visible','on');
set(handles.uipanel14,'Visible','on');
set(handles.uipanel12,'Title','Profile Fitting Method');
set(handles.uipanel14,'Title','DS/DE Aspect Ratio');
set(handles.calc2,'String',num2str(secondarycalc*1000));
set(handles.calc2Nm,'String',num2str(secondarycalc));
set(handles.calc2,'Visible','on');
set(handles.calc2Nm,'Visible','on');
set(handles.text34,'Visible','on');
set(handles.text23,'Visible','on');
set(handles.calc1,'String',num2str(preliminarycalc*1000));
set(handles.text33,'String',num2str(preliminarycalc));
set(handles.text31,'Visible','on');
set(handles.calc1,'Visible','on');
set(handles.text33,'Visible','on');
set(handles.text27,'Visible','on');
set(handles.origimage,'Position',[0.013,0.147,0.76,0.841]);
set(handles.origimage,'Visible','on');
```

```
axes(handles.origimage);% seleccionar axes
```

```
subplot(1,5,[1 2]);
```

```
imshow(inputImgOriginal);
```

```
title('Original Image');hold off;zoom on;
```

```
subplot(1,5,[3 4]);imshow(inputImgOriginal);title('Contour and Original Image');zoom  
on;
```

```
hold on;plot(xcoodr,ycoodr,'r','LineWidth',2);hold on;
```

```
plot(xcoodr,ycoodr,'r','LineWidth',2);hold off;
```

```
set(handles.Next1,'Visible','on');
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% --- Executes on button press in getImagen.
```

```
function getImagen_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
global inputImgOriginal
```

```
global needleTipDiameter
```

```
global density1
```

```
global density2
```

```
inputImgOriginal = imread(imgetfile);
```

```
if ~((density1 == 0) && (density2 == 0) && (needleTipDiameter == 0))
```

```
set(handles.calculate,'Visible','on');
```

```
end
```

```
set(handles.origimage,'Visible','on');
```

```
image(inputImgOriginal,'Parent',handles.origimage)
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
function initialize_gui(fig_handle, handles, isreset)  
guidata(handles.figure1, handles);  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
function dy = rigid(t,y)  
global b123  
dy(1,1) = 2 - b123*y(3) - sin(y(1))/y(2);  
dy(2,1) = cos(y(1));  
dy(3,1) = sin(y(1));  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
% --- Executes on button press in Next1.  
function Next1_Callback(hObject, eventdata, handles)  
global rad  
global ytemp  
global xcoordr  
global ycoordr  
global xcoordl  
global ycoordl  
global a0  
global mx  
  
subplot(1,5,[1 2]);circle = rsmak('circle',rad, [a0+mx -max(ytemp)+rad]);circ2 =  
fncmb(circle);  
fnplt(circ2);hold on;axis equal;plot(xcoordr,-ycoordr,'r');hold on; plot(xcoordl,-  
ycoordl,'r');  
title(['Radius of the circle: ',num2str(rad)]);zoom on;hold off;
```

```
subplot(1,5,[3 4]);circle = rsmak('circle',rad, [a0+mx -max(ytemp)+rad]);
circ2 = fncmb(circle);fnplt(circ2);hold on;axis equal;
plot(xcoodr,-ycoodr,'r');hold on; plot(xcoordl,-ycoordl,'r');
axis([max(xcoordl)*0.6 max(xcoodr)*0.8 -max(ycoodr) -0.95*max(ycoodr)]);
title('Zoom of the bottom of the drop');zoom on;hold off
set(handles.Next1,'Visible','off');
set(handles.Prev1,'Visible','on');
set(handles.Next2,'Visible','on');
% --- Executes on button press in Prev1.
function Prev1_Callback(hObject, eventdata, handles)
global inputImgOriginal
global xcoodr
global ycoodr
global xcoordl
global ycoordl
subplot(1,5,[1 2]);imshow(inputImgOriginal);title('Original Image');zoom on;hold off;
subplot(1,5,[3 4]);imshow(inputImgOriginal);title('Contour and Original Image')
hold on;plot(xcoodr,ycoodr,'r','LineWidth',2);hold on;
plot(xcoordl,ycoordl,'r','LineWidth',2);zoom on;hold off;
set(handles.Prev1,'Visible','off');
set(handles.Next2,'Visible','off');
set(handles.Next1,'Visible','on');
% --- Executes on button press in Next2.
function Next2_Callback(hObject, eventdata, handles)
global inputImgOriginal
global xcoodr
global ycoodr
global xcoordl
global ycoordl
global deind
```

```
global deVert
global de
global ds
global bi
global stddev
global betaval
global betaminind
subplot(5,5,[1 2 6 7 11 12 16 17 21 22]);imshow(inputImgOriginal);title('DS DE')
hold on;plot(xcoodr,ycoodr,'r','LineWidth',2);hold
on;plot(xcoordl,ycoordl,'r','LineWidth',2);hold on;
hold on; plot([xcoordl(deind) xcoodr(deind)],[ycoordl(deind) ycoodr(deind)],'go-
');hold on;
plot([xcoordl(deVert) xcoodr(deVert)],[deVert deVert],'bo-');
title('Distances DS and DE');text(90,de-90,['DE = ',num2str(de),'
pxls'],'BackgroundColor',[1 1 1]);
text(deVert + 15,ds-150,['DS = ',num2str(ds),' pxls'],'BackgroundColor',[1 1 1]);zoom
on;hold off;
subplot(5,5,[3 4 8 9 13 14 18 19]);plot(bi,stddev,'*-g');hold
on;plot(betaval,stddev(betaminind),'*r');
title('Beta Chi Squared Minimization');xlabel('Beta');ylabel('Chi Squared Value');
text(0.25,stddev(betaminind)*1.5,['Beta = ',num2str(betaval)]);
zoom on;hold off;
set(handles.Prev1,'Visible','off');
set(handles.Next2,'Visible','off');
set(handles.Next3,'Visible','on');
set(handles.Prev2,'Visible','on');
% --- Executes on button press in Next3.
function Next3_Callback(hObject, eventdata, handles)
global inputImgOriginal
global xcoodr
```

```
global ycoordr
global xcoordl
global ycoordl
global adjustprofilex
global betaminind
global rad
global xcrop
global adjustprofiley
global ycrop
subplot(1,2,1);imshow(inputImgOriginal);hold on;
plot(xcoordr,ycoordr,'g','LineWidth',2);hold
on;plot(xcoordl,ycoordl,'g','LineWidth',2);hold on;
plot(adjustprofilex{betaminind}*rad+min(xcrop)-1,(-
adjustprofiley{betaminind})*rad+max(ycrop)-1,'bo')
hold on;title('Original image + Contour + Fitted contour');zoom on;hold off;
set(handles.Prev2,'Visible','off');
set(handles.Next3,'Visible','off');
set(handles.Prev3,'Visible','on');
set(handles.exit,'Visible','on');
set(handles.rerun,'Visible','on');
set(handles.guardar,'Visible','on');
% --- Executes on button press in Prev2.
function Prev2_Callback(hObject, eventdata, handles)
global rad
global ytemp
global xcoordr
global ycoordr
global xcoordl
global ycoordl
global a0
```

```
global mx
subplot(1,5,[1 2]);circle = rsmak('circle',rad, [a0+mx -max(ytemp)+rad]);circ2 =
fncmb(circle);
fnplt(circ2);hold on;axis equal;plot(xcoodr,-ycoodr,'r');hold on; plot(xcoodr,-
ycoodr,'r');
title(['Radius of the circle: ',num2str(rad)]);zoom on;hold off;
subplot(1,5,[3 4]);circle = rsmak('circle',rad, [a0+mx -max(ytemp)+rad]);
circ2 = fncmb(circle);fnplt(circ2);hold on;axis equal;
plot(xcoodr,-ycoodr,'r');hold on; plot(xcoodr,-ycoodr,'r');
axis([max(xcoodr)*0.6 max(xcoodr)*0.8 -max(ycoodr) -0.95*max(ycoodr)]);
title('Zoom of the bottom of the drop');zoom on;hold off
set(handles.Next3,'Visible','off');
set(handles.Prev2,'Visible','off');
set(handles.Prev1,'Visible','on');
set(handles.Next2,'Visible','on');
% --- Executes on button press in Prev3.
function Prev3_Callback(hObject, eventdata, handles)
global inputImgOriginal
global xcoodr
global ycoodr
global xcoodrI
global ycoodrI
global deind
global deVert
global de
global ds
global bi
global stddev
global betaminind
global betaval
```

```

subplot(5,5,[1 2 6 7 11 12 16 17 21 22]);imshow(inputImgOriginal);title('DS DE')
hold on;plot(xcoordr,ycoordr,'r','LineWidth',2);hold
on;plot(xcoordl,ycoordl,'r','LineWidth',2);hold on;
hold on; plot([xcoordl(deind) xcoordr(deind)],[ycoordl(deind) ycoordr(deind)],'go-
');hold on;
plot([xcoordl(deVert) xcoordr(deVert)],[deVert deVert],'bo-');
title('Distances DS and DE');text(90,de-90,['DE = ',num2str(de),'
pxls'],'BackgroundColor',[1 1 1]);
text(deVert + 15,ds-150,['DS = ',num2str(ds),' pxls'],'BackgroundColor',[1 1 1]);zoom
on;hold off;
subplot(5,5,[3 4 8 9 13 14 18 19]);plot(bi,stddev,'*-g');hold
on;plot(betaval,stddev(betaminind),'*r');
title('Beta Chi Squared Minimization');xlabel('Beta');ylabel('Chi Squared Value');
text(0.25,stddev(betaminind)*1.5,['Beta = ',num2str(betaval)]);
zoom on;hold off;
set(handles.Prev3,'Visible','off');
set(handles.Next3,'Visible','on');
set(handles.Prev2,'Visible','on');
set(handles.exit,'Visible','off');
set(handles.rerun,'Visible','off');
set(handles.guardar,'Visible','off');
function Principal_ButtonDownFcn(hObject, eventdata, handles)
function origimage_ButtonDownFcn(hObject, eventdata, handles)

% --- Executes on button press in exit.
function exit_Callback(hObject, eventdata, handles)
button = questdlg('Are you sure you want to quit?','Exit Dialog','Yes','No','No');
switch button
case 'Yes',
clear all; clear; clc; close all;

```

```
disp('Exiting MATLAB');  
exit;  
case 'No',  
quit cancel;  
end  
function rerun_Callback(hObject, eventdata, handles)  
global fid  
fclose(fid);  
clear all;clear;clc;close all;  
run GiP_TS2
```

```
function nombre_Callback(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to nombre (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)  
  
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of nombre as text  
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of nombre as a double  
global fid  
global nombre_archivo  
nombre_archivo=get(handles.nombre,'String');  
fid=fopen(nombre_archivo,'a+');  
set(handles.nombre,'Enable','off');  
set(handles.numexp,'Visible','on');  
%open(nombre_archivo)  
  
% --- Executes during object creation, after setting all properties.  
function nombre_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject handle to nombre (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
%set(hObject,'Parent',Principal)
```

```
% --- Executes on button press in guardar.
```

```
function guardar_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
global fid
```

```
global nombre_archivo
```

```
global dato1
```

```
global dato2
```

```
% hObject handle to guardar (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
```

```
dato1 = str2double(get(handles.calc1, 'String'));
dato2 = str2double(get(handles.calc2, 'String'));
fprintf(fid, '%s\t', nombre_archivo);
fprintf(fid, '%8.3f\t', dato1);
fprintf(fid, '%8.3f\n', dato2);
```

```
% --- Executes on selection change in numexp.
```

```
function numexp_Callback(hObject, eventdata, handles)
global numero_experimento
global nombre_archivo
global fid
numero_experimento=(get(hObject, 'Value'));
set(handles.Tnumexp, 'String', numero_experimento);
set(handles.getImagen, 'Visible', 'on');
nombre_archivo=strcat(get(handles.nombre, 'String'), int2str(numero_experimento));
```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```
function numexp_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to numexp (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: popupmenu controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
end
```

```
function Tnumexp_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to Tnumexp (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject, 'String') returns contents of Tnumexp as text
```

```
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of Tnumexp as a double  
set(handles.Experimento,'Position',[.4 .1 .5 .5]);
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function Tnumexp_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject handle to Tnumexp (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
```

```
% See ISPC and COMPUTER.
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
```

```
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
```

```
set(hObject,'BackgroundColor','white');
```

```
end
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function Principal_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject handle to Principal (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function Experimento_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject handle to Experimento (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.  
function text5_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)  
% hObject    handle to text5 (see GCBO)  
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.  
function fondo_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)  
global fondo1  
% hObject    handle to fondo (see GCBO)  
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called  
fondo1=imread('fondo1.jpg');  
image(fondo1)
```

ANEXO D: Algoritmo de implementación Captura de imágenes – Perfil de gota en MATLAB R2017b:

```
function varargout = Drop(varargin)
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
    'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
    'gui_OpeningFcn', @Drop_OpeningFcn, ...
    'gui_OutputFcn', @Drop_OutputFcn, ...
    'gui_LayoutFcn', [] , ...
    'gui_Callback', []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before Drop is made visible.
function Drop_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to Drop (see VARARGIN)
```

```
% Choose default command line output for Drop
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);
clear all
clc
global camusada
global simular
global pos
global posmanual
global tlimite
global img
camusada=0;
simular=1;
pos=0;
posmanual=25;
tlimite=3;

% UIWAIT makes Drop wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = Drop_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
% varargout cell array for returning output args (see VARARGOUT);
% hObject handle to figure
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
```

```
% Get default command line output from handles structure
```

```
varargout{1} = handles.output;
```

```
% --- Executes on button press in buscar_camaras.
```

```
function buscar_camaras_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
global camaras
```

```
global cam
```

```
global camusada
```

```
camaras=webcamlist;
```

```
mncamaras=size(camaras);
```

```
set(handles.popupmenu1,'String',camaras);
```

```
if (camusada==1)
```

```
    closePreview(cam)
```

```
    clear cam
```

```
end
```

```
% --- Executes on selection change in popupmenu1.
```

```
function popupmenu1_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
global idcamara
```

```
global cam
```

```
global camlive
```

```
global camusada
```

```
if (camusada==1)
```

```
    closePreview(cam)
```

```
    clear cam
```

```
end
```

```
camusada=1;
```

```
set(handles.visor,'Visible','on');  
idcamara=get(hObject,'Value');  
cam = webcam(idcamara);  
camlive=preview(cam);  
set(handles.foto,'Visible','on');
```

```
% Hints: contents = cellstr(get(hObject,'String')) returns popupmenu1 contents as  
cell array
```

```
% contents{get(hObject,'Value')} returns selected item from popupmenu1
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function popupmenu1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
    set(hObject,'BackgroundColor','white');  
end
```

```
% --- Executes on button press in foto.
```

```
function foto_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
global idcamara
```

```
global cam
```

```
global camlive
```

```
global nombre
```

```
global numeracion
```

```
global img
```

```
numeracion=str2double(get(handles.toma,'String'))+1;
```

```
set(handles.toma,'String',num2str(numeracion));
```

```
nombre = strcat(get(handles.muestra,'String'), num2str(enumeracion));  
nombre = strcat(nombre,'T');  
nombre = strcat(nombre,get(handles.temperatura4,'String'));  
nombre = strcat(nombre,'.tif');  
img = snapshot(cam);  
imwrite(img,nombre);  
set(handles.visor,'Visible','on');  
imshow(img,'Parent',handles.visor)
```

```
function temperatura2_Callback(hObject, eventdata, handles)  
% hObject   handle to temperatura2 (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles   structure with handles and user data (see GUIDATA)  
  
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of temperatura2 as text  
%       str2double(get(hObject,'String')) returns contents of temperatura2 as a double  
  
% --- Executes during object creation, after setting all properties.  
function temperatura2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)  
% hObject   handle to temperatura2 (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles   empty - handles not created until after all CreateFcns called  
  
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.  
%       See ISPC and COMPUTER.  
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
```

end

```
function temperatura1_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to temperatura1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of temperatura1 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of temperatura1 as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function temperatura1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to temperatura1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- If Enable == 'on', executes on mouse press in 5 pixel border.
% --- Otherwise, executes on mouse press in 5 pixel border or over buscar_camaras.
function buscar_camaras_ButtonDownFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
global camaras  
camaras=webcamlist;  
mncamaras=size(camaras);  
set(handles.popupmenu1,'String',camaras);
```

```
function toma_Callback(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to toma (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)  
  
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of toma as text  
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of toma as a double
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function toma_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to toma (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called  
  
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.  
% See ISPC and COMPUTER.  
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
set(hObject,'BackgroundColor','white');  
end
```

% --- Executes on selection change in popupmenu2.

```
function popupmenu2_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject handle to popupmenu2 (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
```

```
% Hints: contents = cellstr(get(hObject,'String')) returns popupmenu2 contents as  
cell array
```

```
% contents{get(hObject,'Value')} returns selected item from popupmenu2
```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```
function popupmenu2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject handle to popupmenu2 (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% Hint: popupmenu controls usually have a white background on Windows.
```

```
% See ISPC and COMPUTER.
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
    set(hObject,'BackgroundColor','white');  
end
```

% --- Executes on button press in arduino.

```
function arduino_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
global puerto
```

```
global s
```

```
global estado
```

```
global simular
estado=string(get(handles.arduino,'String'));
disp(estado)
if (estado=='Conectar')
    puertos=get(handles.popupmenu2,'String');
    puertoe=get(handles.popupmenu2,'Value');
    puerto=puertos(puertoe);
    disp(puerto)
    s = serial(string(puerto));
    fopen(s)
    fprintf(s,'f');
    pause(0.5);
    set(handles.arduino,'String','Desconectar');
    set(handles.controlPID,'Visible','on');
else
    idn = fscanf(s);
    fclose(s)
    set(handles.arduino,'String','Conectar');
    set(handles.controlPID,'Visible','off');
    simular=0;
end

% --- Executes on button press in controlPID.
function controlPID_Callback(hObject, eventdata, handles)
global s
global estadoPID
estadoPID=string(get(handles.controlPID,'String'));
if (estadoPID=='Encender PID')
```

```
fprintf(s,'c');
set(handles.controlPID,'String','Apagar PID');
set(handles.actualizar,'Visible','on');
pause(0.05);
else
    fprintf(s,'p');
    set(handles.controlPID,'String','Encender PID');
    set(handles.actualizar,'Visible','off');
    pause(0.05);
end

% --- Executes on button press in foto2.
function foto2_Callback(hObject, eventdata, handles)
global idcamara
global cam
global camlive
global nombre
global numeracion
global img
global s
fprintf(s,'f');
pause(2.5);
numeracion=str2double(get(handles.toma,'String'))+1;
set(handles.toma,'String',num2str(numeracion));
nombre = strcat(get(handles.muestra,'String'), num2str(numeracion));
nombre = strcat(nombre,'T');
nombre = strcat(nombre,get(handles.temperatura4,'String'));
nombre = strcat(nombre,'.tif');
img = snapshot(cam);
```

```
imwrite(img,nombre);  
set(handles.visor,'Visible','on');  
imshow(img,'Parent',handles.visor)  
  
controlPID_Callback(handles.controlPID, eventdata, handles);
```

```
function muestra_Callback(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to muestra (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)  
  
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of muestra as text  
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of muestra as a double
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.  
function muestra_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to muestra (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called  
  
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.  
% See ISPC and COMPUTER.  
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
set(hObject,'BackgroundColor','white');  
end
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function tiempo_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to tiempo (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in actualizar.
function actualizar_Callback(hObject, eventdata, handles)
global simular
global s

while (simular==1)
    idn = fscanf(s);
    k = strfind(idn, '!');
    mp=size(k);
    pause(0.1)
    if (mp(2)>=5)
        dato1=idn(1:k(1)-1);
```

```
    dato2=idn(k(1)+1:k(2)-1);
    dato3=idn(k(2)+1:k(3)-1);
    dato4=idn(k(3)+1:k(4)-1);
    dato5=idn(k(4)+1:k(5)-1);
    set(handles.temperatura1,'String',dato2);
    set(handles.temperatura2,'String',dato3);
    set(handles.temperatura3,'String',dato4);
    set(handles.temperatura4,'String',dato5);
end
end

% --- Executes on slider movement.
function sliderjeringa_Callback(hObject, eventdata, handles)
global pos
global s
global posmanual
global tlimite
tlimite=3;
posmanual=get(handles.sliderjeringa,'Value');
set(handles.posicion,'String',string(posmanual));
pos =1;
disp('pos,'+string(posmanual))
fprintf(s,('pos,'+string(posmanual)));
tic();
%esperar que empiecen los datos
mp=[1,1];
while mp(2)<=1
    idn = fscanf(s);
    k = strfind(idn,',');
```

```
mp=size(k);
timer=toc();
if timer > tlimite
    break
end
end
dato1=string(idn(k(1)+1:k(2)-1))
while (dato1~='posicion' & (pos==1))
    idn = fscanf(s);
    k = strfind(idn,',' );
    mp=size(k);
    dato1=string(idn(1:k(1)-1));
    dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));
    timer=toc();
    if timer > tlimite
        break
    end
end
while (pos==1)
    mp=[1,1];
    while mp(2)<=1
        idn = fscanf(s);
        k = strfind(idn,',' );
        mp=size(k);
        timer=toc();
        if timer > tlimite
            break
        end
    end
end
dato1=string(idn(1:k(1)-1));
```

```
dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));
if (dato1=='posicion')
    pos=1;
    set(handles.posicion,'String',dato2);

else
    pos=0;
end
timer=toc();
if timer > tlimite
    break
end
end

% Hints: get(hObject,'Value') returns position of slider
%       get(hObject,'Min') and get(hObject,'Max') to determine range of slider

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function sliderjeringa_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to sliderjeringa (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: slider controls usually have a light gray background.
if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end
```

```
% --- Executes on button press in modoA.
function modoA_Callback(hObject, eventdata, handles)
global pos
global s
global tlimite
tlimite=3;
tic();
pos =1;
fprintf(s,'m');
%esperar que empiecen los datos
mp=[1,1];
while mp(2)<=1
    idn = fscanf(s);
    k = strfind(idn,'!');
    mp=size(k);
    timer=toc();
    if timer > tlimite
        break
    end
end
dato1=string(idn(k(1)+1:k(2)-1))
while (dato1~='posicion' & (pos==1))
    idn = fscanf(s);
    k = strfind(idn,'!');
    mp=size(k);
    dato1=string(idn(1:k(1)-1));
    dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));
    timer=toc();
    if timer > tlimite
        break
```

```
    end
end
while (dato1=='posicion' & pos==1)
    mp=[1,1];
    while mp(2)<=1
        idn = fscanf(s);
        k = strfind(idn,',');
        mp=size(k);
        timer=toc();
        if timer > tlimite
            break
        end
    end
    dato1=string(idn(1:k(1)-1));
    dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));
    if (dato1=='posicion')
        pos=1;
        set(handles.posicion,'String',dato2);
        set(handles.sliderjeringa,'Value',str2double(dato2));
    else
        pos=0;
    end
    timer=toc();
    if timer > tlimite
        break
    end
end
end
```

% --- Executes on button press in modoB.

```
function modoB_Callback(hObject, eventdata, handles)
global pos
global s
global tlimite
tlimite=3;
tic();
pos =1;
fprintf(s,'n');
%esperar que empiecen los datos
mp=[1,1];
while mp(2)<=1
    idn = fscanf(s);
    k = strfind(idn, '!');
    mp=size(k);
    timer=toc();
    if timer > tlimite
        break
    end
end
dato1=string(idn(k(1)+1:k(2)-1))
while (dato1~='posicion' & (pos==1))
    idn = fscanf(s);
    k = strfind(idn, '!');
    mp=size(k);
    dato1=string(idn(1:k(1)-1));
    dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));
    timer=toc();
    if timer > tlimite
        break
    end
end
```

```
end
while (dato1=='posicion' &pos==1)
    mp=[1,1];
    while mp(2)<=1
        idn = fscanf(s);
        k = strfind(idn,',');
        mp=size(k);
        timer=toc();
        if timer > tlimite
            break
        end
    end
    dato1=string(idn(1:k(1)-1));
    dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));
    if (dato1=='posicion')
        pos=1;
        set(handles.posicion,'String',dato2);
        set(handles.sliderjeringa,'Value',str2double(dato2));
    else
        pos=0;
    end
    timer=toc();
    if timer > tlimite
        break
    end
end
end
```

```
function posicion_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject    handle to posicion (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of posicion as text
%         str2double(get(hObject,'String')) returns contents of posicion as a double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function posicion_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to posicion (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%         See ISPC and COMPUTER.
if      ispc      &&      isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in modoC.
function modoC_Callback(hObject, eventdata, handles)
global pos
global s
global tlimite
tlimite=3;
tic();
pos =1;
```

```
fprintf(s, '|');  
%esperar que empiecen los datos  
mp=[1,1];  
while mp(2)<=1  
    idn = fscanf(s);  
    k = strfind(idn, '|');  
    mp=size(k);  
    timer=toc();  
    if timer > tlimite  
        break  
    end  
end  
dato1=string(idn(k(1)+1:k(2)-1))  
while (dato1~='posicion' & (pos==1))  
    idn = fscanf(s);  
    k = strfind(idn, '|');  
    mp=size(k);  
    dato1=string(idn(1:k(1)-1));  
    dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));  
    timer=toc();  
    if timer > tlimite  
        break  
    end  
end  
while (dato1=='posicion' & pos==1)  
    mp=[1,1];  
    while mp(2)<=1  
        idn = fscanf(s);  
        k = strfind(idn, '|');  
        mp=size(k);
```

```
timer=toc();  
if timer > tlimite  
    break  
end  
end  
dato1=string(idn(1:k(1)-1));  
dato2=string(idn(k(1)+1:k(2)-1));  
if (dato1=='posicion')  
    pos=1;  
    set(handles.posicion,'String',dato2);  
    set(handles.sliderjeringa,'Value',str2double(dato2));  
else  
    pos=0;  
end  
timer=toc();  
if timer > tlimite  
    break  
end  
end
```

```
function temperatura3_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject   handle to temperatura3 (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles   structure with handles and user data (see GUIDATA)
```

```
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of temperatura3 as text
```

```
%   str2double(get(hObject,'String')) returns contents of temperatura3 as a double
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.  
function temperatura3_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to temperatura3 (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called  
  
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.  
% See ISPC and COMPUTER.  
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
    set(hObject,'BackgroundColor','white');  
end
```

```
function temperatura4_Callback(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to temperatura4 (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)  
  
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of temperatura4 as text  
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of temperatura4 as a double
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.  
function temperatura4_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to temperatura4 (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.

% See ISPC and COMPUTER.

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
    set(hObject,'BackgroundColor','white');  
end
```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```
function foto2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

% hObject handle to foto2 (see GCBO)

% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB

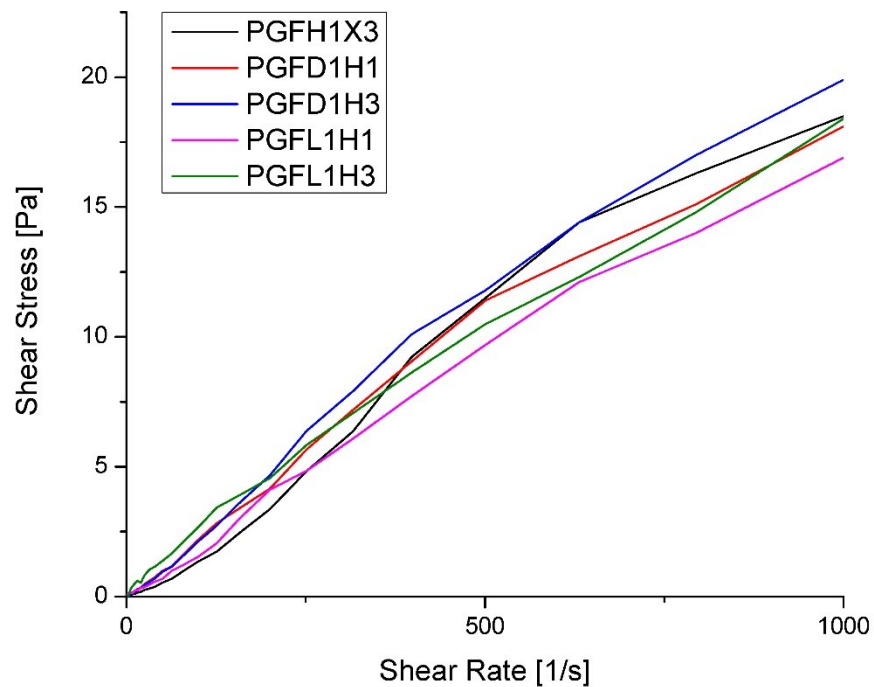
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called

ANEXO D

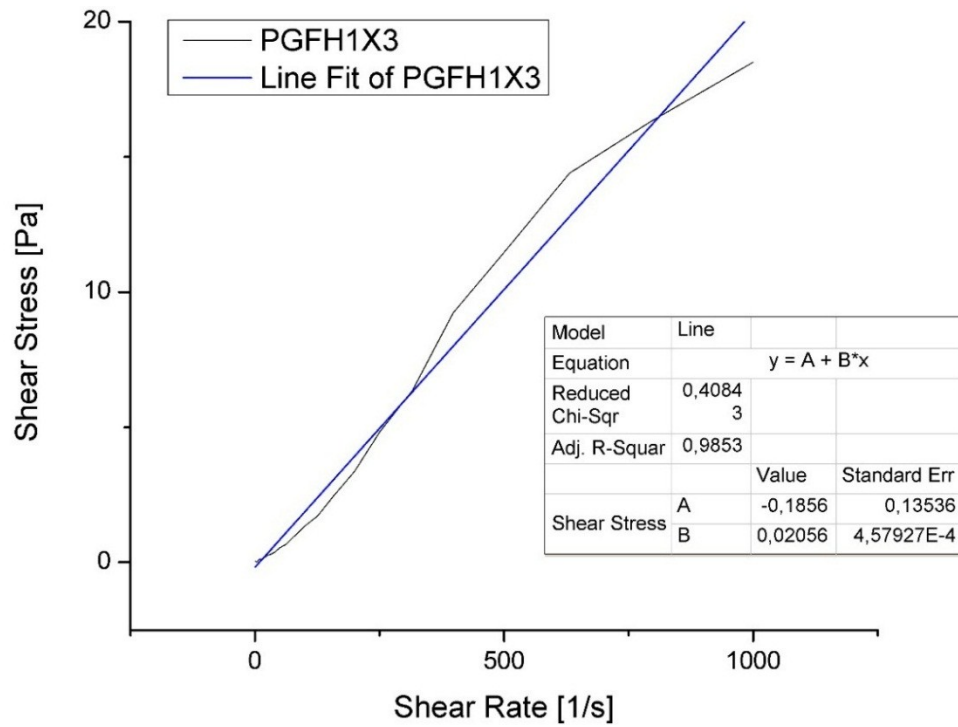
VISCOSIDAD

Basados en las pruebas de tensión superficial y tiempos de desestabilización, se seleccionaron los emulsificantes PGFH13, PGFD1H1, PGFD1H3, PGFL1H1 y PGFL1H3 para la realización de pruebas de esfuerzo de cizalla (Shear Stress) vs velocidad de deformación (Shear Rate).

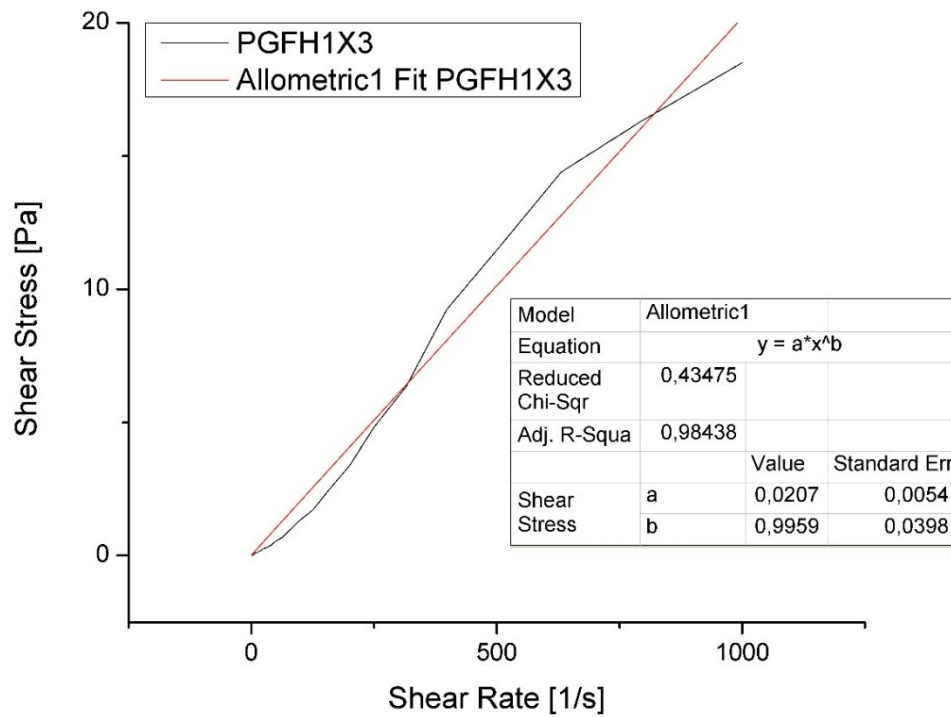
Gráfica D. 1 Esfuerzo de cizalla vs Velocidad de deformación



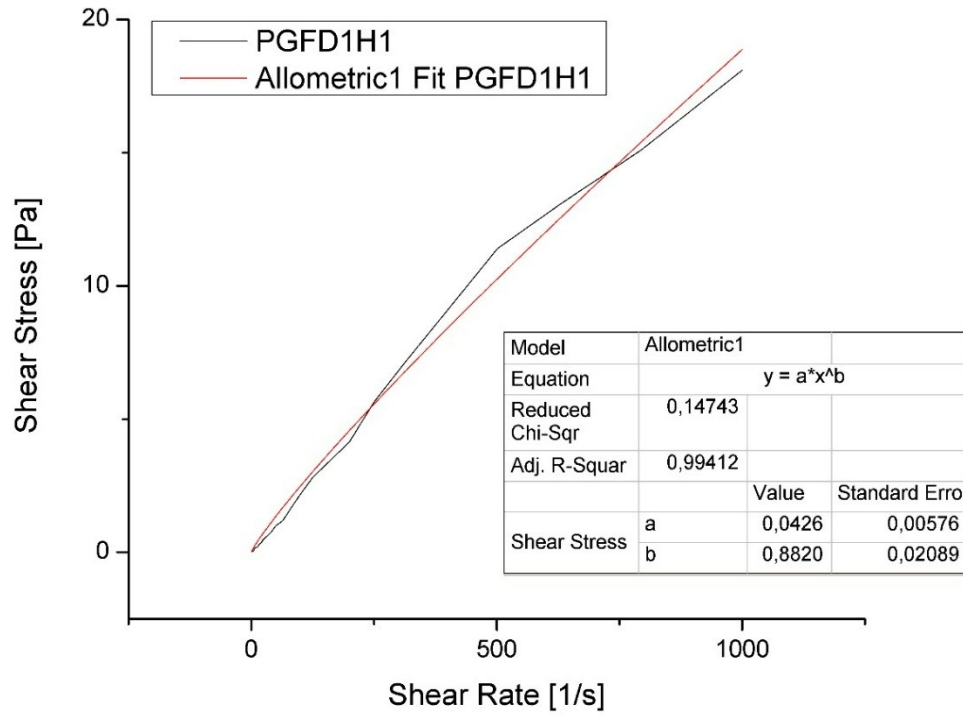
Gráfica D. 2 Ajuste lineal PGFH1X3



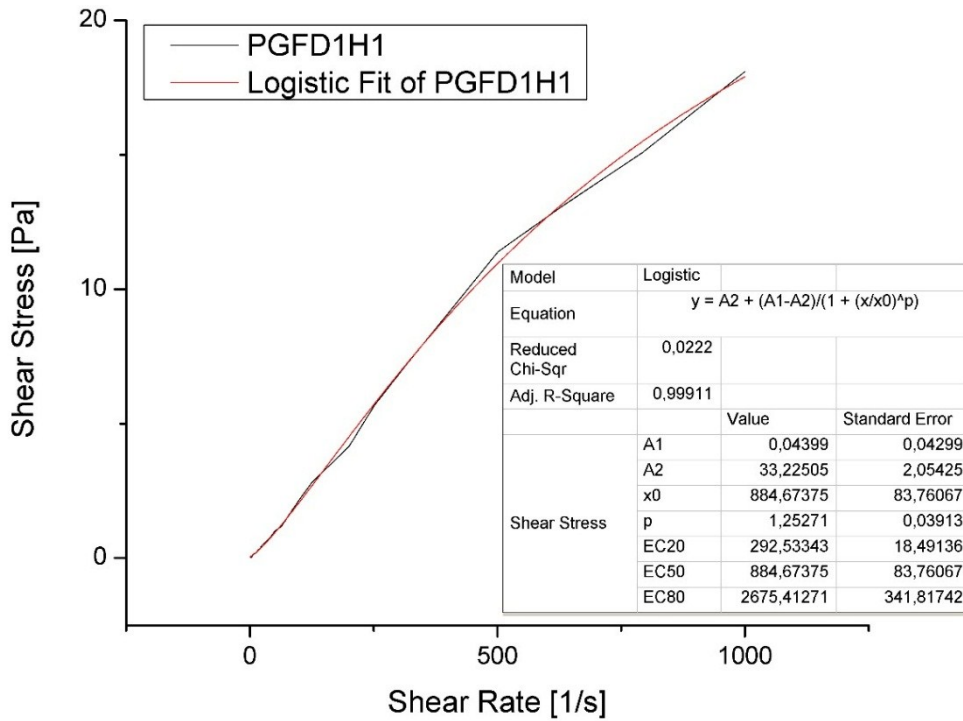
Gráfica D. 3 Ajuste ley de potencia PGFH1X3



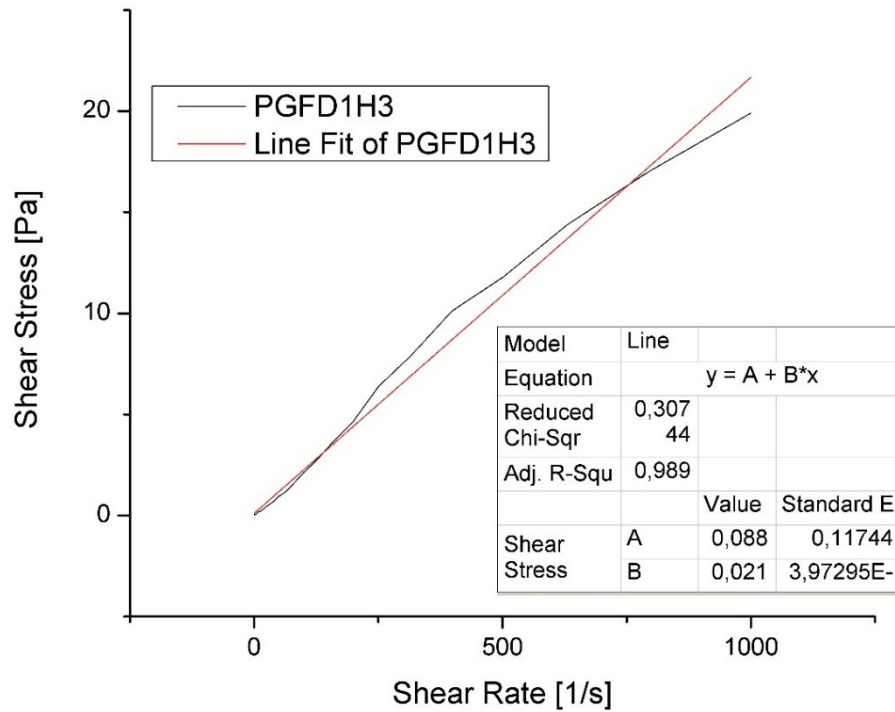
Gráfica D. 6 Ajuste ley de potencia PGFD1H1



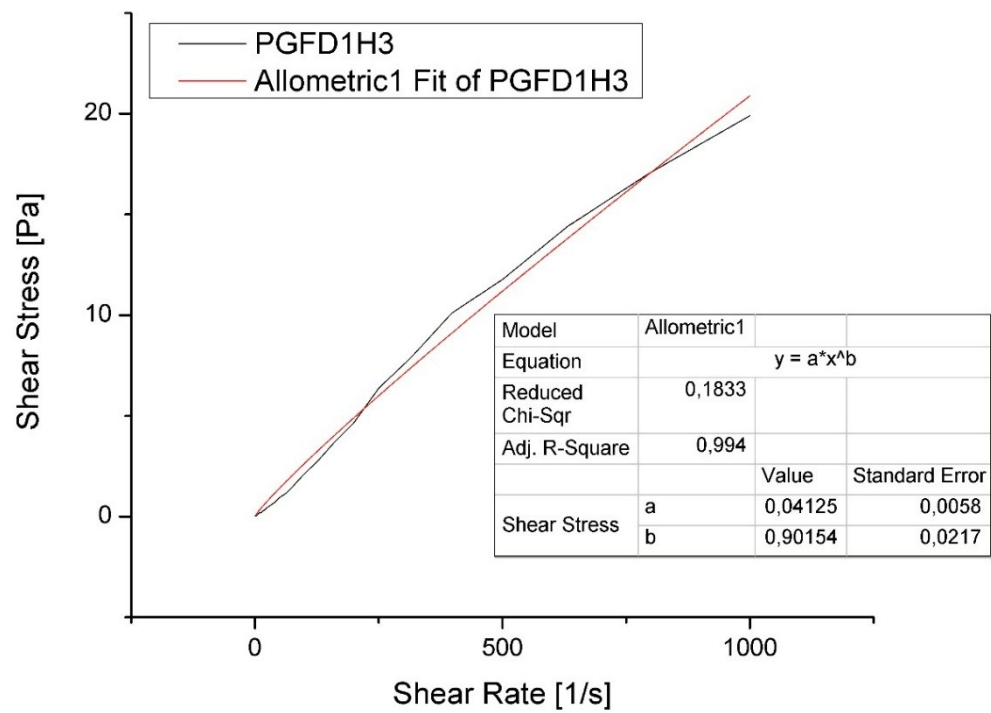
Gráfica D. 7 Ajuste logístico PGFD1H1



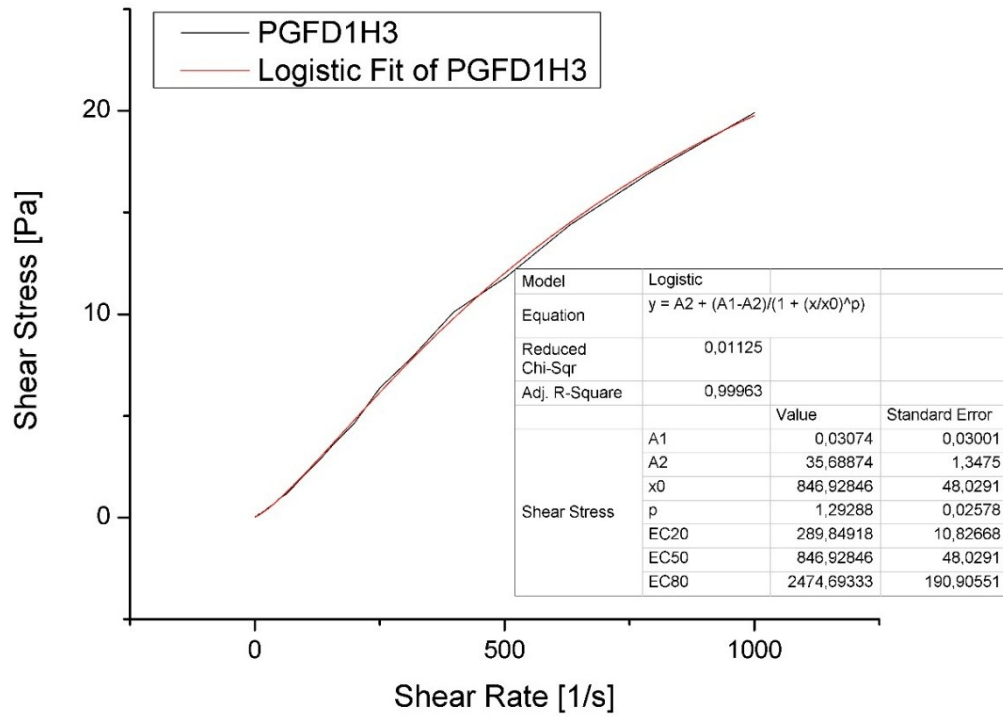
Gráfica D. 8 Ajuste lineal PGFD1H3



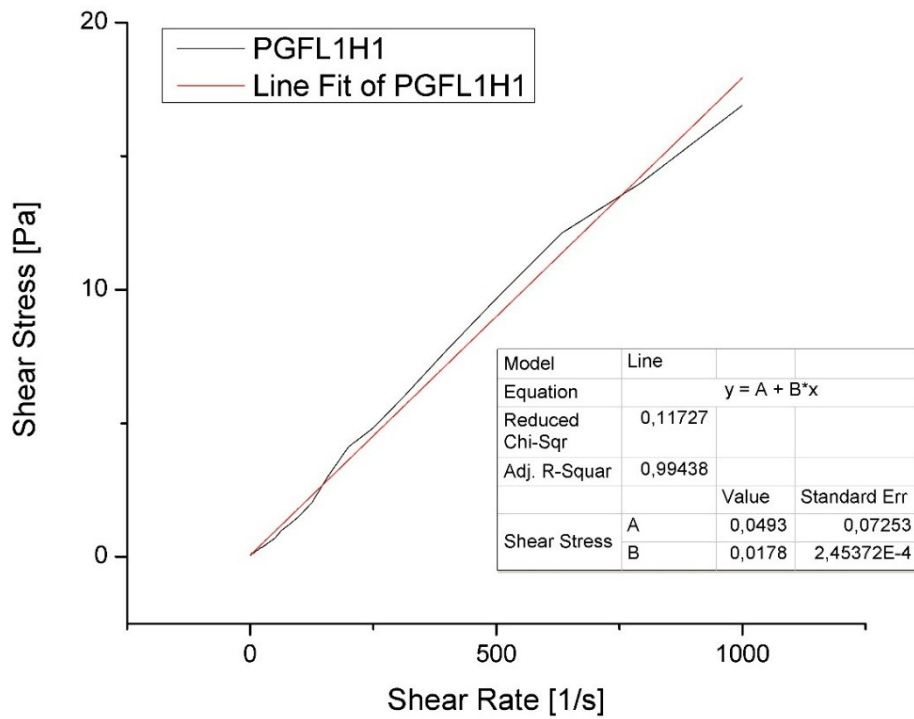
Gráfica D. 9 Ajuste ley de potencia PGFD1H3



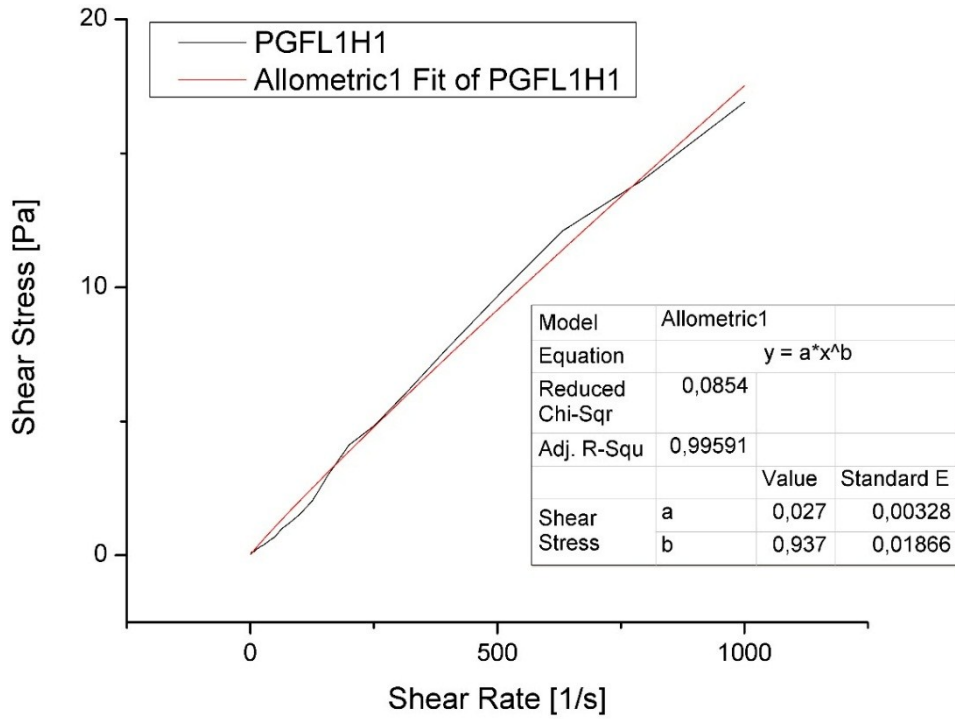
Gráfica D. 10 Ajuste logístico PGFD1H3



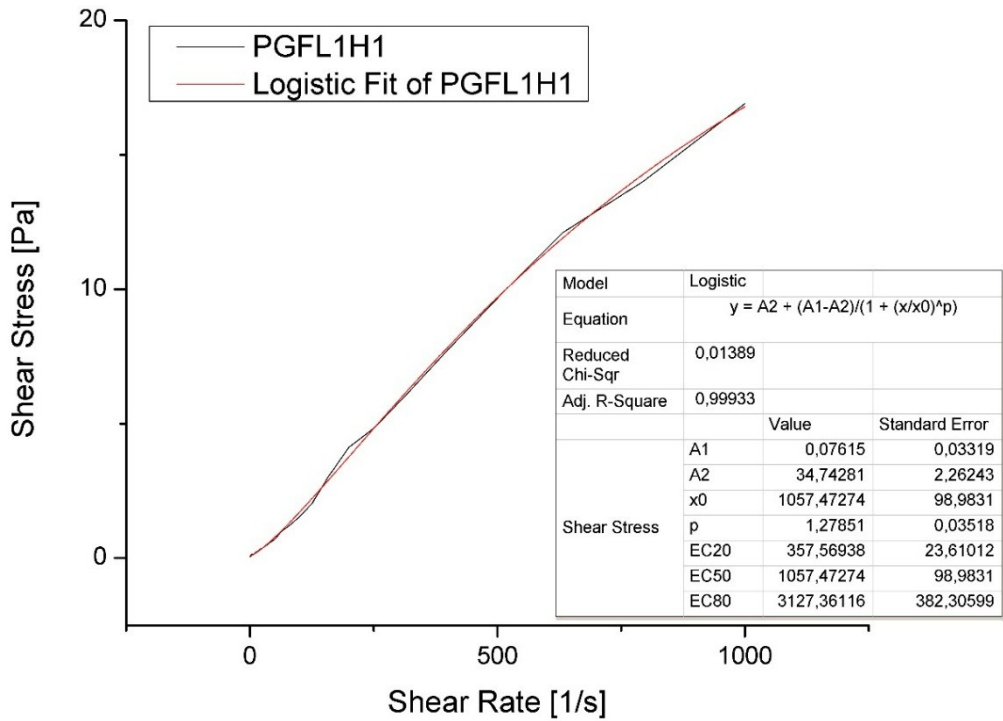
Gráfica D. 11 Ajuste lineal PGFL1H1



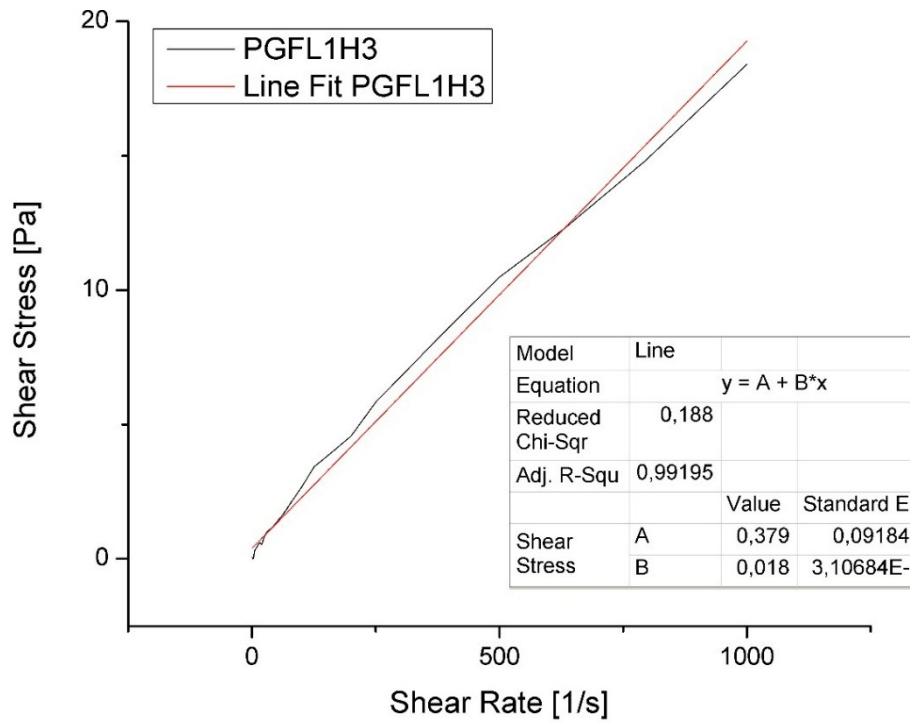
Gráfica D. 12 Ajuste ley de potencia PGFL1H1



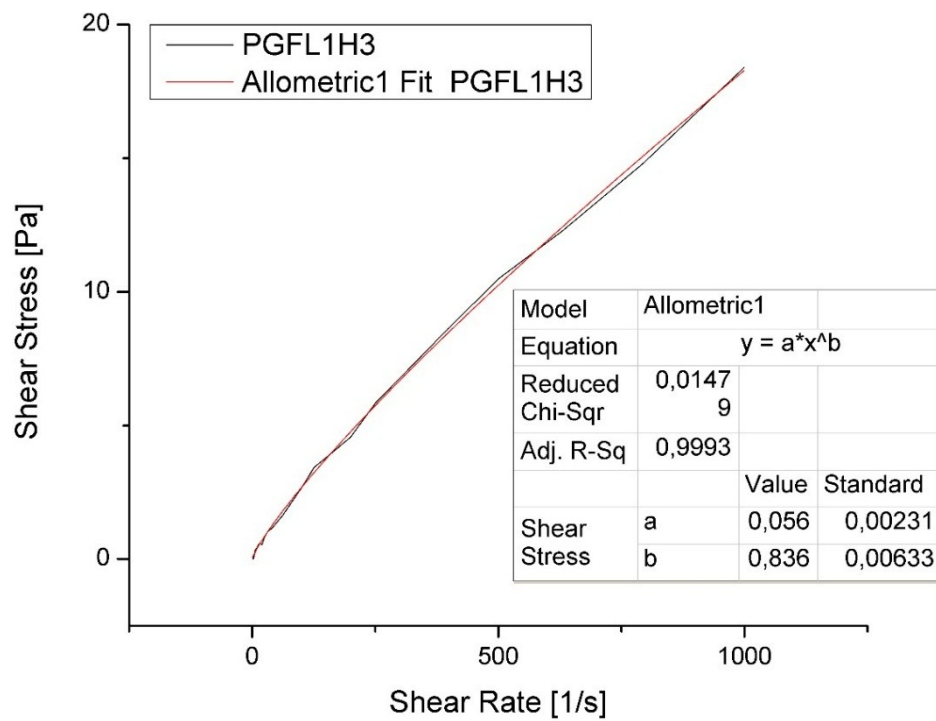
Gráfica D. 13 Ajuste logístico PGFL1H1



Gráfica D. 14 Ajuste lineal PGFL1H3



Gráfica D. 15 Ajuste ley de potencia PGFL1H3



Gráfica D. 16 Ajuste logístico PGFL1H3

