

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE EN EL TAMAÑO DE
PARTÍCULA DE LA MICROEMULSIÓN DE POLIESTIRENO**

DIANA ALEJANDRA ROJAS AVELLANEDA

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

2012

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE EN EL TAMAÑO DE
PARTÍCULA DE LA MICROEMULSIÓN DE POLIESTIRENO**

DIANA ALEJANDRA ROJAS AVELLANEDA

**Trabajo presentado como requisito
para optar el título de Ingeniera Química.**

Director

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Ingeniero Químico Ph. D

Codirector

Carolina Ardila Suárez

Ingeniera Química.

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

2012

AGRADECIMIENTOS

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

A los Doctores Álvaro Ramírez y Gustavo Ramírez por las enseñanzas y la completa colaboración durante el desarrollo de proyecto de grado.

A Carolina Ardila Suárez por todo el conocimiento, el acompañamiento y la paciencia durante el proceso de elaboración del presente trabajo.

A Eduardo, Wilson, Guillermo y Natalia por su colaboración, paciencia y disposición en el desarrollo de la fase experimental a lo largo del proyecto.

A DIOS por permitirme cumplir este sueño, por darme la sabiduría y fuerza necesaria para mantenerme en pie a pesar de los momentos difíciles, y por ser mi compañía durante todo este proceso de formación. A Luz Marina Avellaneda y Julian Rodrigo Rojas, por ser el motor de mi vida, por todo el amor, la paciencia, la comprensión y el esfuerzo. A Rodrigo Rojas, porque estoy segura que se sentiría muy orgulloso de compartir este momento tan importante en vida. A John Fredy Urrutia por su amor incondicional, por la paciencia, comprensión y por estar siempre dispuesto a colaborarme. Finalmente a todas las personas que de una u otra manera hacen posible este sueño.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1 EMULSIFICANTES	20
2.2 POLIMERIZACIÓN POR MICROEMULSIÓN.....	22
2.3 MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS MICROEMULSIONES ...	24
2.3.1 Dispersión de luz dinámica.	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1 REACTIVOS Y MATERIALES	27
3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
3.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
3.3.1 Determinación de la concentración micelar crítica	28
3.3.2 Polimerización.....	29
3.3.2.1 Efecto de la concentración de emulsificante.	30
3.3.2.2 Efecto combinado de concentración de emulsificante, temperatura, co-emulsificante.	30
3.3.3 Caracterización de las microemulsiones obtenidas	31
3.3.3.1 Tamaño de partícula.	31
3.3.3.2 Potencial zeta.	31

3.3.4 Caracterización del polímero obtenido.....	32
3.3.4.1 Peso molecular.	32
3.3.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR).	32
3.3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	32
3.3.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA).	32
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	34
4.1 CONCENTRACIÓN MICELAR CRITICA (CMC)	34
4.2 POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE	35
4.2.1 Estabilidad de las Microemulsiones.	38
4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DEL USO DE CO-EMULSIFICANTE	40
4.4 CARACTERÍSTICAS DEL POLÍMERO OBTENIDO:.....	42
5. CONCLUSIONES	43
6. RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFIA	45
ANEXOS.....	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Molécula de emulsificante [4,15].	21
Figura 2. Formación de la micela [4].	22
Figura 3. Mecanismo de polimerización en microemulsiones OW.	23
Figura 5. Montaje utilizado para la polimerización.	27
Figura 6. Cubetas para mediciones en DLS.	31
Figura 7. Tensión superficial Vs Concentración de emulsificante.	34
Figura 8. Microemulsiones de Poliestireno obtenidas a diferentes concentraciones de emulsificante	35
Figura 9. Distribuciones de tamaño de partícula por volumen, a diferentes concentraciones de emulsificante.	36
Figura 10. Variación del tamaño de partícula con el cambio de la concentración de emulsificante	37
Figura 11. Comparación entre los datos obtenidos experimentalmente (Línea roja) y los datos que predice el modelo de Jun Gao (Línea azul).	38
Figura 12. Potencial zeta de las microemulsiones obtenidas.	39

Figura 13. Diagrama de Pareto estandarizada para el tamaño de partícula.41

Figura 14. Poliestireno obtenido.....42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Formulación de las microemulsiones.....	29
Tabla 2. Condiciones del diseño factorial 2^3	30
Tabla 3. Efectos calculados para diseño factorial 2^3	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Determinación del peso molecular promedio del Poliestireno mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	49
ANEXO B. Determinación del potencial zeta de las microemulsiones de Poliestireno mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	52
ANEXO C. Tipos de distribución de tamaños de partícula	57
ANEXO D. Protocolo de lavado del estireno.	60
ANEXO E. Protocolo para la recuperación del poliestireno (PS) de las microemulsiones.	61
ANEXO F. Efecto de la dilución en las muestras en la medición del tamaño de partícula por DLS.	62
Anexo G. Protocolo para la medición del tamaño de partículas de las microemulsiones por DLS.....	64
ANEXO H. Tablas de datos de los resultados obtenidos.....	65

ANEXO I. Distribución por volumen de las microemulsiones obtenidas.	67
ANEXO J. Resultados Diseño factorial 2^3	68
ANEXO K. Resultados del IR, TGA y DSC del Poliestireno obtenido.....	71

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE EN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA MICROEMULSIÓN DE POLIESTIRENO*

AUTOR: DIANA ALEJANDRA ROJAS AVELLANEDA **

PALABRAS CLAVE: Microemulsión, emulsificante, CMC, tamaño de partícula.

DESCRIPCIÓN:

El presente trabajo se enfoca en la elaboración de polímeros de tamaños nanométricos mediante el método de microemulsión. El estudio de ésta técnica de polimerización es atractivo desde el punto de vista del conocimiento fundamental del proceso y de las aplicaciones tecnológicas que se derivan, por lo cual, sea hace relevante entender y manejar la polimerización por microemulsión en aspectos como el mecanismo de polimerización, caracterización y recuperación del polímero. Se analiza un modelo matemático que relaciona el tamaño de las nanopartículas obtenidas en función de la concentración de emulsificante.

Se efectuó la polimerización del estireno preparando microemulsiones aceite/agua (O/W), estabilizadas con un emulsificante aniónico (SDS) e iniciada con un iniciador soluble en agua (KPS). Se utilizaron diferentes cantidades de emulsificante para estudiar el efecto sobre el tamaño de la partícula y la estabilidad de las microemulsiones obtenidas. Se planteó un diseño factorial 2^3 , para determinar el efecto de la temperatura y el uso de co-emulsificante sobre el tamaño de partícula resultante. Se recuperó el producto de las microemulsiones para su posterior caracterización

Se obtuvo con conjunto de microemulsiones de Poliestireno estables, en las cuales el tamaño de partícula disminuye con el aumento de la concentración de emulsificante y la temperatura. El uso de co-emulsificante no tiene un efecto sobre el tamaño de partícula. El polímero obtenido fue Poliestireno en forma de polvo blanco, homogéneo y térmicamente estable hasta casi 420°C.

* Proyecto de grado para optar el título de Ingeniera Química

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Carolina Ardila Suárez.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF EMULSIFIER CONCENTRATION ON THE PARTICLE SIZE OF POLYSTYRENE MICROEMULSIONS *

AUTOR: DIANA ALEJANDRA ROJAS AVELLANEDA **

KEYWORDS: Microemulsion, emulsifier, CMC, particle size.

DESCRIPTION:

This work focuses on the development of nanoscale polymers by microemulsion method. The study of this polymerization technique is attractive from the point of view of fundamental knowledge of the process and technological applications derived. Therefore, is important to understand and manage microemulsion polymerization issues as the polymerization mechanism, characterization and polymer recovering. A mathematical model is used for predicting particle size distribution as a function of emulsifier concentration.

Polymerization of styrene was effected in oil/water (O/W) microemulsions stabilized with an anionic emulsifier (SDS) and initiated with a water soluble initiator (KPS). Different emulsifier amounts were used to study the effect on the particle size and stability of the microemulsions obtained. A 2³ Factorial design was used to determine the effect of temperature and the use of co-emulsifier on the final particle size. Microemulsions product was recovered for further characterization.

Polystyrene stable microemulsions were obtained and particle size decreases with increasing emulsifier concentration and temperature. The use of co-emulsifier has no effect on particle size. The recovery polystyrene is a white powder polymer, homogeneous and thermally stable up to nearly 420 ° C.

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

** Faculty of Physical and Chemical Engineering, Chemical Engineering Department. Director: PhD Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Eng. Carolina Ardila Suárez.

1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas y materiales nanoestructurados han sido de gran interés en el mundo de la ciencia durante décadas debido a su uso en catálisis, fotografía, fotónica, electrónica, etiquetado, imagen entre otras. Los materiales reducidos a escala nanométrica presentan propiedades diferentes a las que exhiben en macroescala, área superficial, morfología y geometría. Los nanomateriales han sido sintetizados por una gran variedad de métodos físicos y químicos como reducción química [1], métodos térmicos [2], ablación por láser [3], método por microemulsión, entre otros. El presente trabajo estudia el método por microemulsión para sintetizar polímeros de tamaño nanométrico, ya que es una técnica de preparación versátil que permite el control de las propiedades de la partícula tal como tamaño, área superficial, geometría, homogeneidad y superficie. Esta técnica ha sido objeto de gran interés debido a su valor práctico en una alta variedad de aplicaciones, en química y campos biológicos como la administración de fármacos [4]. Un área de investigación que ha sido especialmente fructífera es el de la polimerización en microemulsión. La polimerización en la fase dispersa de las microemulsiones permite obtener partículas de látex con distribuciones de tamaño muy estrechas y diámetros de partícula de hasta 10 nm [5, 6]. Adicionalmente, en contraste con la polimerización en masa y en solución, las reacciones se llevan a cabo en pequeños reactores de volumen cercano a 50 nm formados por micelas.

Estudios recientes [7, 8 ,9], han demostrado que el tamaño de partícula del Poliestireno obtenido por microemulsión, depende de varios factores como el tipo de emulsificante y su concentración, el iniciador y la cantidad de monómero. Markus Antonietti y colaboradores [4] encontraron que el tamaño de partículas de los microlátex de Poliestireno formados depende principalmente de las cantidades de monómero y de emulsificante. Una relación bien establecida entre estos

compuestos permitirá diseñar partículas ultra finas con un diámetro deseado. Jun Gao [11] propone el modelo más actualizado, que predice el tamaño de partícula como función lineal de la relación másica de monómero/ emulsificante, teniendo en cuenta la naturaleza del iniciador y su concentración. Este modelo se ajustó a los datos experimentales obtenidos por Jun Gao en concentraciones de emulsificante menores a 10 g/L. Otros estudios se han dedicado a buscar el tipo de emulsificante indicado [6, 11]. Chuhong Zhang [12] señala que los emulsificantes iónicos ayudan a la formación de microemulsiones de Poliestireno estables lo cual no sucede en presencia de emulsificantes no iónico.

Aunque el modelo propuesto por Jun Gao puede ser utilizado para predecir el tamaño de partícula de las microemulsiones de Poliestireno en un intervalo específico de relación monómero/emulsificante, se plantea el interrogante si éste predice el tamaño de partícula en un amplio intervalo de concentraciones de emulsificante. Adicionalmente, si es necesario considerar otras variables de síntesis como la temperatura y el uso de un co-emulsificante.

La polimerización mediante microemulsión parece atractiva desde el punto de vista del conocimiento fundamental del proceso y de las aplicaciones tecnológicas que se derivan. En la etapa actual de desarrollo, además de entender y manejar la técnica de polimerización por microemulsión, interesa estudiar y corroborar un modelo que permita relacionar el tamaño de las nanopartículas de Poliestireno obtenidas por microemulsión en función de variables de operación como la concentración de emulsificante. Adicionalmente se busca establecer si la temperatura y el uso de co-emulsificante tienen un efecto significativo sobre el tamaño de partícula como para ser incluidas en un modelo matemático.

Se plantearon dos estrategias experimentales. En el primer caso, se estudió el efecto de la concentración de emulsificante, para lo cual se llevó a cabo la polimerización del estireno en microemulsión variando la concentración de emulsificante en tres órdenes de magnitud y manteniendo constante la

temperatura, el tiempo de reacción, el tipo y concentración de iniciador, la cantidad de monómero y de agua. Las microemulsiones fueron estabilizadas con un emulsificante aniónico (*Dodecilsulfato sódico SDS*), por ser uno de los más utilizados en la polimerización del estireno; como iniciador se utilizó *Persulfato de potasio (KPS)* debido a que puede disociarse fácilmente en la fase continua de agua, penetrar las micelas y las gotas de polímero y dar inicio a la reacción de polimerización del estireno. Se realizaron análisis de distribución de tamaños de partículas, diámetro promedio y estabilidad de las microemulsiones obtenidas. Los resultados experimentales se compararon con los datos que pronostica el modelo matemático propuesto por Jun Gao, con el fin de comprobar si éste predice el tamaño de las partículas poliméricas en amplios intervalos de concentraciones de emulsificante.

En el segundo caso, se estudia el efecto de la temperatura, el uso de un co-emulsificante y los efectos combinados de estos factores. Se planteó un diseño factorial 2^3 que permite determinar el efecto que pueden tener estas variables sobre el tamaño de partícula, para establecer si es necesaria la inclusión de estas en un modelo matemático.

El presente documento está organizado en cuatro partes principales. En primer lugar se presenta los fundamentos teóricos centrados en las características de una microemulsión, sus componentes y el mecanismo de polimerización en microemulsión; adicionalmente se presenta una introducción al tema de medición de tamaño de partícula de las microemulsiones por dispersión de luz dinámica DLS. En segundo lugar se plantea la metodología experimental aplicada en el proceso de preparación de las microemulsiones, el montaje utilizado para la reacción de polimerización, el procedimiento de polimerización y la explicación de cada uno de los experimentos realizados. En la sección de resultados y análisis de resultados se presentan las características del polímero y de las microemulsiones obtenidas, como su aspecto físico, tamaños de partículas obtenidos, la estabilidad y los respectivos análisis para los experimentos planteados. Por último se

presentan los anexos que contienen los protocolos utilizados para la metodología experimental, información sobre la medición del potencial zeta como como parámetro de estabilidad de las microemulsión y el peso molecular del polímero por dispersión de luz dinámica DLS y las tablas de datos de los resultados obtenidos.

Cabe resaltar que el presente trabajo es de carácter exploratorio en el ámbito del grupo de investigación en polímeros de la UIS, ya que no se ha trabajado la reacción de polimerización por el método de microemulsión. Se contribuye proponiendo un protocolo para llevar a cabo la reacción de polimerización, con información sobre la forma de recuperar el polímero y la técnica para determinar el tamaño de partícula por Dispersión de luz dinámica DLS. Además este trabajo, es el primer paso para la obtención de otros materiales como redes de polímeros interpenetradas, copolímeros *graft* de Poliestireno y otros polímeros por el método de microemulsión.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Las microemulsiones son soluciones isotrópicas, macroscópicamente homogéneas, y termodinámicamente estables que contienen al menos tres componentes: una fase polar (generalmente agua), una fase no polar (generalmente aceite) y un emulsificante. A nivel microscópico, las moléculas de emulsificante forman una película interfacial que separa la fase polar de la no polar. La distribución de las fases dispersa y continua puede ser de gotas de aceite dispersas en una fase continua de agua (Microemulsiones O/W) ó gotas de agua dispersas en una fase continua de aceite (Microemulsiones W/O) [13]. Estos sistemas son utilizados para la síntesis de partículas ultra finas de polímeros, ya que proporcionan un excelente medio para llevar a cabo reacciones químicas. Las partículas resultantes son caracterizadas por tener diámetros entre 5 y 50 nm y estrecha distribución de tamaño de partícula [14].

2.1 EMULSIFICANTES

Los emulsificantes o tensoactivos son moléculas anfifílicas que poseen una estructura característica constituida por dos partes (*Figura 1A*). Una denominada “Cabeza polar” (parte de la molécula con carácter hidrofílico) y la otra la “cola hidrofóbica” (cadena hidrocarbonada con carácter hidrofóbico); estas dos partes se encuentran unidas entre sí por un enlace covalente [15]. Existen diferentes tipos de emulsificantes, que pueden ser clasificados de acuerdo con la naturaleza de la cabeza polar en: iónicos, no iónicos y switeriónicos. Los emulsificantes iónicos pueden a su vez clasificarse en catiónicos o aniónicos dependiendo de la carga que permanezca en el grupo polar. Entre los más conocidos están el Dodecilsulfato sódico SDS (Emulsificante Aniónico) y el Bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB (Emulsificante Catiónico). Por su parte los

emulsificantes no iónicos, también llamados neutros poseen una cabeza polar que no se disocia para generar carga eléctrica dentro de una solución acuosa, como en el caso del nonilfenol polietoxilado NP-40. Por último los emulsificantes switeriónicos son aquellos que pueden cargarse tanto positiva como negativamente y su carga dependerá de las condiciones del medio en que se encuentre la molécula [12, 16]. Según la aplicación que se requiera es seleccionado el tipo de emulsificante adecuado.

Figura 1. Molécula de emulsificante [4,15].

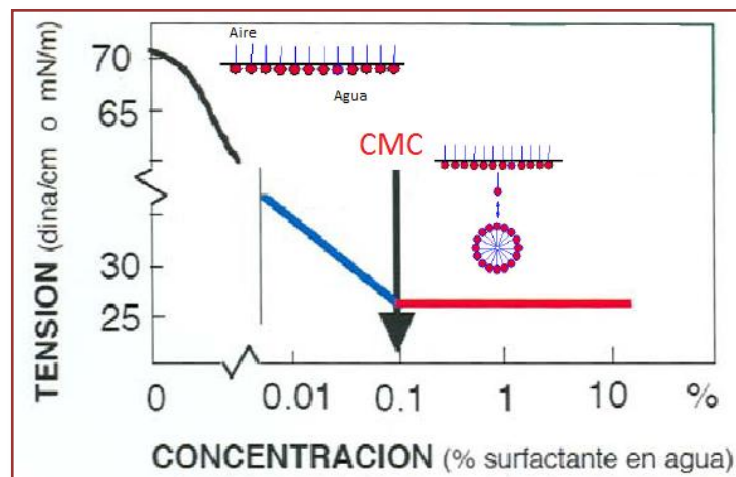


Las moléculas de emulsificante o tensoactivo tienen una gran variedad de usos en la industria química, farmacéutica y alimentarias debido a su capacidad de auto ensamble y de reducción de la tensión superficial del medio en el que se encuentran. Estos compuestos, pueden estabilizar un sistema gracias a la formación de micelas, que son agregados esféricos que contienen generalmente un número de asociación comprendido entre 50 y 100 moléculas de emulsificante, las cuales pueden solubilizar las moléculas insolubles en agua (*Figura 1 B*) [4]. La interacción entre las moléculas de emulsificante y el agua se minimiza gracias a la formación de estas estructuras tridimensionales, en las cuales las cadenas apolares se dirigen hacia el centro del agregado y las cabezas polares hacia la fase continua, agua.

Si el sistema contiene una concentración de emulsificante menor a un cierto valor llamado concentración micelar crítica, CMC, las moléculas se ubican en la interfaz

agua-aire, de modo que la parte hidrófoba pueda escapar del medio acuoso mientras que la parte hidrófila se mantiene inmersa en el agua. Si la concentración de emulsificante es mayor que CMC, la interface agua-aire se satura de emulsificante, y comienza la formación de micelas dentro de la fase acuosa, cuyo tamaño depende de la concentración y naturaleza del tensoactivo *Figura 2* [13, 17]. En algunos casos para modificar la morfología de estos agregados, es necesaria la adición de un co-emulsificante. Estos son pequeñas moléculas que poseen una estructura similar a los emulsificantes, con la diferencia que no presentan la característica de ensamblarse para formar micelas en la fase acuosa. Generalmente son alcoholes de cadena corta (butanol a hexanol), que afectan las estructuras formadas por los emulsificantes, ocasionando cambios en la curvatura y morfología de los agregados [15].

Figura 2. Formación de la micela [16].

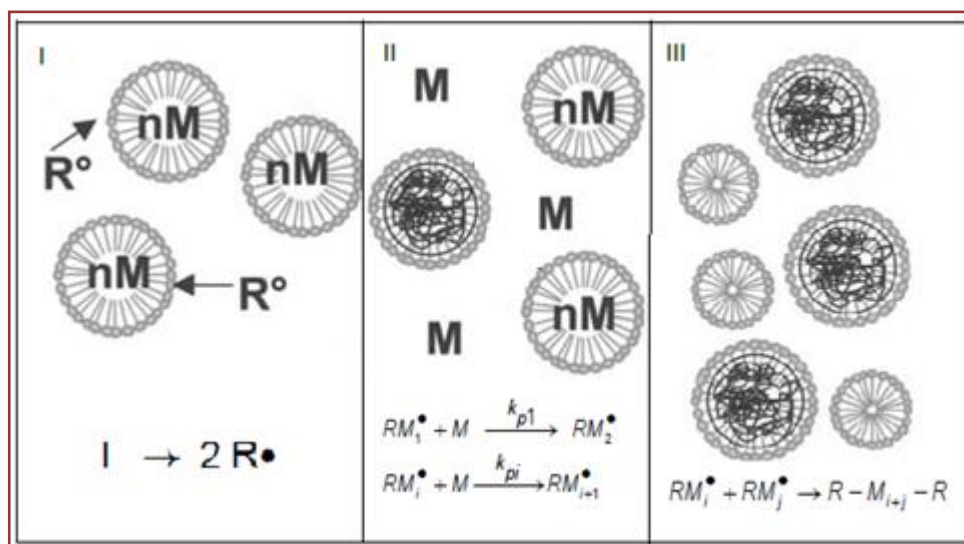


2.2 POLIMERIZACIÓN POR MICROEMULSIÓN

Si al sistema de micelas se adiciona una fase no polar como aceite o un monómero insoluble en la fase continua, espontáneamente hay formación de micelas hinchadas de monómero, obteniendo así un microemulsión. Estas se han

utilizado como nanoreactores químicos, ya que, llevar a cabo la polimerización por este método reduce significativamente problemas generados por los métodos convencionales de polimerización como las altas viscosidades, aumento autoacelerado de la temperatura, contaminación del producto por uso de solventes, dificultad en la recuperación del polímero, entre otros [18].

Figura 3. Mecanismo de polimerización en microemulsiones O/W. (I) Las microgotas son iniciados por radicales libres con iniciador soluble en agua. (II) Crecimiento de partículas (III) Finalización de la polimerización.



La polimerización por radicales libres llevada a cabo en microemulsión, es una reacción en cadena que consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación, ver Figura 3. [19]. En la etapa de iniciación se requiere la presencia de un iniciador ya sea soluble en agua o en aceite con el fin de generar los radicales libres necesarios para desencadenar la reacción de polimerización. Los radicales libres pueden obtenerse por diversos medios, entre ellos, por descomposición térmica de peróxidos orgánicos o hidroperóxidos. Todos los componentes del sistema están en continuo movimiento browniano de tal manera

que eventualmente un radical libre choca y entra a una micela. Inmediatamente se inicia la polimerización en una cadena creciente. La reacción de propagación procede hasta cuando entra otro radical libre a la micela en referencia. Entonces, se produce un reagrupamiento de radicales libres con lo que ocurre la reacción de terminación y la cadena creciente se convierte en cadena de polímero. En este proceso, algunas micelas se convierten sucesivamente en gotas que contienen monómero, cadenas crecientes y cadenas de polímero [20].

El tamaño de partícula de los polímeros obtenidos por microemulsión juega un papel importante, en la determinación las propiedades finales del látex tales como la estabilidad en suspensión, resistencia mecánica, textura y sensación, apariencia, fluidez y manipulación, viscosidad entre otras [21]. Se ha encontrado que el tamaño de partícula resultante de la polimerización en microemulsión depende principalmente de parámetros como el contenido de monómero y la relación de emulsificante a monómero, la presencia de co-monómeros, la velocidad de polimerización y el tipo de emulsificante. Los parámetros más estudiados han sido el tipo de emulsificante y la relación emulsificante/monómero. A mayor relación en peso tensoactivo / monómero, menor el tamaño de partícula debido a que las moléculas de emulsificante pueden estabilizar una mayor área superficial [10, 11, 22].

2.3 MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS MICROEMULSIONES

Existen diferentes técnicas para determinar el tamaño de partícula de una microemulsión. Mediante la microscopía electrónica se obtiene una visualización directa de la microestructura de las microemulsiones y otras mesofases en resolución menor a 5 nm. Las técnicas de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) han sido utilizadas para estudiar la superficie de nanoestructuras. Por otro lado, las técnicas de dispersión de luz han sido utilizadas para obtener información cuantitativa sobre el tamaño, forma y morfología de las microemulsiones. El

principio básico de estas técnicas implica la aplicación de un haz incidente a la muestra y registro de la intensidad y el ángulo del haz dispersado [21]. La Dispersión de luz dinámica DLS, también conocida como espectroscopia de correlación de fotones se utiliza para analizar el tamaño de las gotas de las microemulsiones expresado en el radio hidrodinámico. Además mediante esta misma técnica se puede determinar el peso molecular promedio de las macromoléculas de polímero (ANEXO A) y el potencial zeta (ANEXO B), que es una medida de la estabilidad de las microemulsiones [24].

2.3.1 Dispersión de luz dinámica. El principio básico de la técnica DLS es la medición del movimiento browniano y su relación con el tamaño de las partículas. Esto se hace mediante la iluminación de las partículas con un láser y el posterior análisis de las fluctuaciones de intensidad de la luz dispersada [20]. Estas fluctuaciones, se analizan utilizando un correlacionador que determina la función de correlación de la señal G . Esta señal decae a un ritmo exponencial que depende de la difusión de las partículas, (*Ecuación 1*). B es la línea de base, A es la amplitud, y D es el coeficiente de difusión. El vector de dispersión (q) está definido por la *ecuación 2*, donde n es el índice de refracción del disolvente, λ_0 es la longitud de onda de vacío del láser, y θ es el ángulo de dispersión. La medición de la velocidad del movimiento browniano proporciona el coeficiente de difusión D . Este coeficiente de difusión puede ser convertido en un diámetro hidrodinámico (D_H) usando la ecuación de Stokes-Einstein (*Ecuación 3*), en donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y η es la viscosidad dispersante [25-27].

Debido a que la velocidad de las partículas grandes es baja en comparación con la velocidad de las partículas pequeñas, la tasa de decaimiento de la función de correlación se relaciona con el tamaño de partícula, ya que la velocidad de descomposición es mucho más rápida para las partículas pequeñas que para las

grandes. Por lo tanto la información obtenida en la medición de la función de correlación puede ser utilizada para calcular la distribución de tamaños de partícula por medio de un software que emplee algoritmos para extraer los índices de degradación para cada uno de los tamaños de partícula. Se obtiene así la distribución del tamaño de partículas. Aunque la distribución de tamaño fundamental generada por DLS es una distribución de intensidad, esta se puede convertir, utilizando la teoría de Mie, a una distribución de volumen. Adicionalmente esta distribución de volumen se puede convertir en una distribución de número (ANEXO C). Sin embargo, las distribuciones de números son de uso limitado por errores en la recopilación de datos [26].

$$G = \int_0^{\infty} I(t)I(t + \tau) dt = B + Ae^{-2q^2 D\tau}$$

Ecuación 1

$$q = \frac{4 \pi \tilde{n}}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Ecuación 2

$$D_H = \frac{kT}{3 \pi \eta D}$$

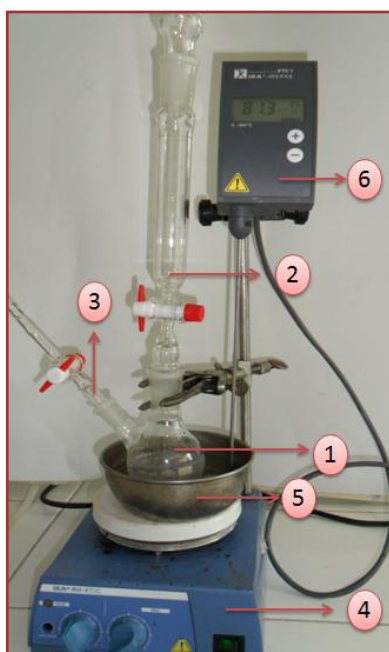
Ecuación 3

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

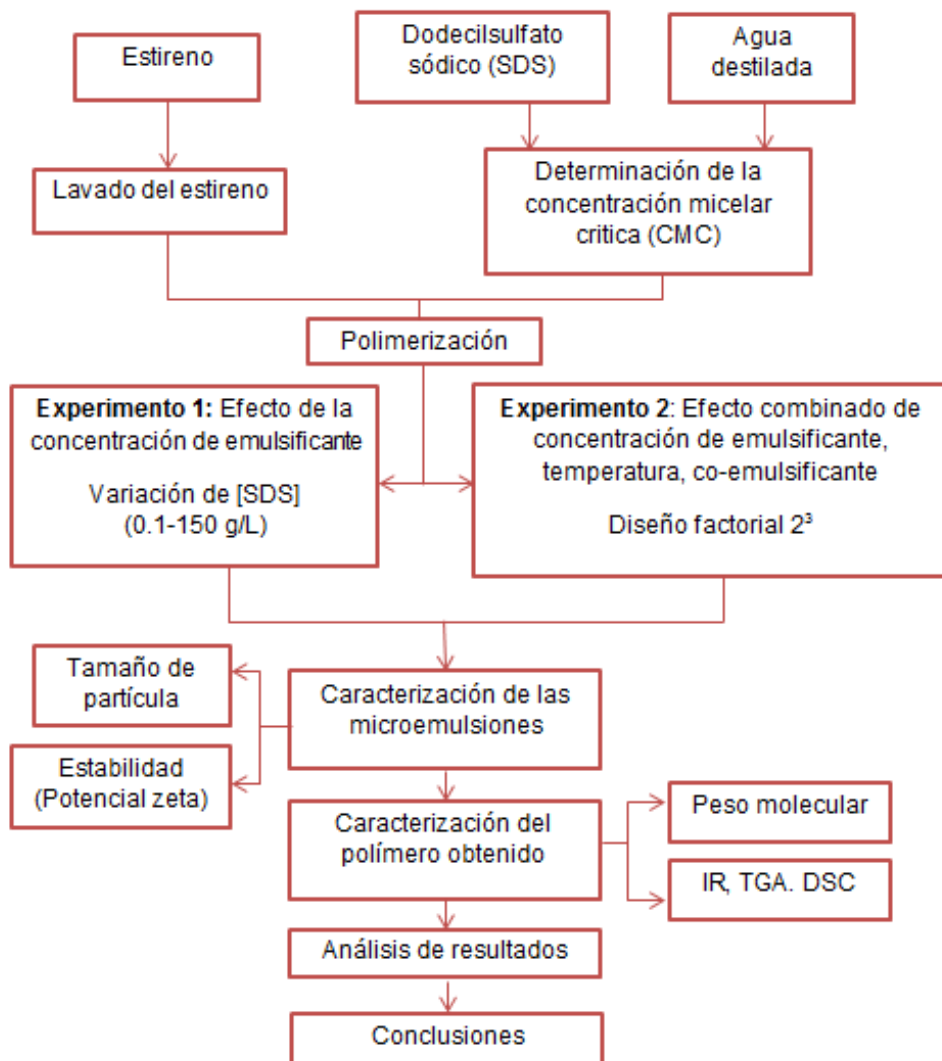
3.1 REACTIVOS Y MATERIALES

Para la preparación de las microemulsiones se utilizó agua destilada como fase continua, Estireno como monómero insoluble en agua (Estireno *Merck*) para formar la fase dispersa; Dodecilsulfato sódico (SDS) *J.T. Baker* como agente emulsificante; 1- butanol *J.T. Baker* como co-emulsificante y Persulfato de Potasio (KPS) *Merck* como iniciador. El estireno fue previamente lavado según el protocolo descrito en el *ANEXO D*. El Dodecilsulfato sódico (SDS), 1-butanol y Persulfato de potasio (KPS) se utilizaron tal como fueron suministrados. Se utilizó un reactor de vidrio de 100 ml con dos bocas, una para la entrada de nitrógeno y la otra para la adición de los demás componentes de la microemulsión Ver *figura 5*.

Figura 4. Montaje utilizado para la polimerización. 1. Reactor de vidrio de 100 ml; 2. Bureta dosificadora de monómero; 3. Válvula dosificadora para entrada de nitrógeno, 4. Plancha de calentamiento, 5. Baño de agua, 6. Termocupla.



3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL



3.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.3.1 Determinación de la concentración micelar crítica. La concentración micelar crítica (CMC) es la concentración de emulsificante a la cual se observan los primeros agregados micelares en el sistema. Para determinar este parámetro se prepararon soluciones acuosas del emulsificante a diferentes concentraciones (0,1 g/L a 150 g/L). Se midió la tensión superficial con un *Tensiómetro Fisher*, a

temperatura ambiente, en función de la concentración de emulsificante. Se repitió cinco veces la medición de cada muestra y se tomó el promedio y desviación estándar.

3.3.2 Polimerización. En este trabajo se lleva a cabo la polimerización de estireno en microemulsión (O/W) estabilizada con un emulsificante aniónico (SDS) e iniciada con un iniciador soluble en agua (KPS). Todas las microemulsiones se prepararon bajo las condiciones presentadas en la *tabla 1*. Se decidió que la cantidad de agua y de estireno permanecieran constantes y en esas proporciones según la revisión bibliográfica [6, 9, 12].

Tabla 1. Formulación de las microemulsiones

Fase polar (Agua)	94 % v/v
Fase no polar (Estireno)	6 % v/v
Iniciador (KPS)	1% en peso del Estireno
Tiempo de reacción (h)	4
Concentración emulsificante (g/L)	Variable
Temperatura (°C)	Variable
Uso de Co-emulsificante	Variable

El proceso de polimerización se realizó de acuerdo con el siguiente protocolo, determinado con la revisión bibliográfica:

1. El reactor contiene inicialmente una pequeña parte de agua. Se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción en un baño termostatado.
2. Se pesa la cantidad de emulsificante (SDS) que se va a utilizar y se agrega al reactor.
3. Se mezcla el resto del agua con la cantidad de iniciador indicada y se agrega al reactor.

4. Cuando llega a la temperatura del proceso se realiza una purga con nitrógeno durante 10 minutos, con el fin de eliminar el oxígeno presente en el reactor y evitar reacciones colaterales que puedan producir subproductos no deseados.
5. Se agrega el monómero gota a gota y se deja reaccionar por 4 h.
6. Se recupera el polímero de acuerdo con el procedimiento descrito en *Anexo E*.

3.3.2.1 Efecto de la concentración de emulsificante. Para determinar el efecto de la concentración de emulsificante sobre el tamaño de partícula, se prepararon microemulsiones a 80 °C con varias concentraciones de emulsificante de 0.1, 0.5, 2.5, 7, 10, 20, 35, 50, 100 y 150 g/L, y manteniendo constantes las demás variables. En estas emulsiones no se usó co-emulsificante. De acuerdo con resultado de pruebas preliminares se estableció este intervalo de concentraciones de emulsificante, se observó que a concentraciones mayores a 150 g/L no hay cambio significativo sobre el tamaño de partícula.

3.3.2.2 Efecto combinado de concentración de emulsificante, temperatura, co-emulsificante. Se planteó un diseño factorial 2^3 en el que los factores analizados fueron la concentración de emulsificante, temperatura y uso de co-emulsificante. La variable de respuesta fue el tamaño de partícula de los látex de Poliestireno. En la *Tabla 2* se presenta los niveles tomados para cada uno de los factores.

Tabla 2. Condiciones del diseño factorial 2^3 .

FACTORES	Nivel (-)	Nivel (+)
A:Concentración de emulsificante (g/L)	75	375
B: Temperatura de reacción (°C)	60	80
C: Uso de co-emulsificante (1-butanol)	Sin	Con

Se efectuaron los 8 experimentos correspondientes a todas las combinaciones de los niveles de los factores En los experimentos en los cuales se utilizó co-

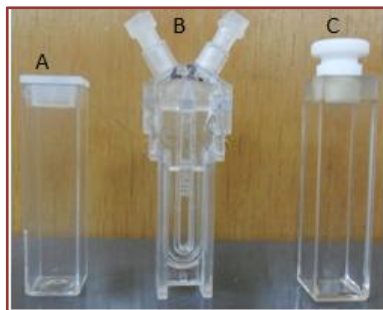
emulsificante, se adicionó al mismo tiempo con el emulsificante en una relación 1/5 en peso, de acuerdo a las literatura [6].

3.3.3 Caracterización de las microemulsiones obtenidas.

3.3.3.1 Tamaño de partícula. El tamaño promedio de las partículas de Poliestireno se midió por dispersión de luz Dinámica en el *DLS Malvern Zetasizer ZS90*; a 25°C con un ángulo de dispersión constante de 90 °C. Las mediciones se realizaron en soluciones obtenidas diluyendo cada muestra 100 veces con el fin de eliminar las interacciones entre las partículas de polímero (*Ver Anexo F*), las muestras se colocaron en cubetas plásticas (*Figura 6, A*). Cada muestra se midió 3 veces y el valor promedio se registró como el diámetro de partícula promedio (\bar{D}_p) y desviación estándar. (Protocolo de medición Anexo G)

3.3.3.2 Potencial zeta. La medición se hizo en un *Malvern Zetasizer ZS90*. Para la medición del potencial zeta es necesario que la muestra tenga un concentración mínima de 1 % w/v, por lo tanto se tomaron las mismas muestras con las que se midió el tamaño de partícula (diluidas 100 veces) ya que cumplen este parámetro. Se utilizó una cubeta de plástico con diodos (*Figura 6, B*), para realizar esta medición, la cual se llevó a cabo a 25 °C, y con un ángulo de incidencia de 90°. Cada muestra fue medida 3 veces y se calculó un promedio y desviación estándar.

Figura 5. Cubetas para mediciones en DLS. A: Tamaño de partícula; B el potencial Zeta y C: peso molecular



3.3.4 Caracterización del polímero obtenido. Se toma una muestra del polímero recuperado de las microemulsiones para realizar las siguientes mediciones:

3.3.4.1 Peso molecular. Se midió en un *Malvern Zetasizer ZS90*, El peso molecular se determina mediante la medición de la intensidad dispersa de la muestra a diferentes concentraciones. El polímero resultante, se diluyó en tolueno a diferentes concentraciones y se realizó la medición en una cubeta de vidrio (*Figura 6, C*) Con el resultado de ésta medición se determina el peso molecular promedio (\bar{M}_p).

3.3.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR). Esta medición se realiza con el fin detectar los grupos funcionales presentes en la muestra de polímero obtenida. La muestra de Poliestireno recuperada es pasada por un Espectrofotómetro Shimadzu 8400s obteniendo así el espectro con el cual se puede identificar las bandas características del Poliestireno.

3.3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo para conocer la temperatura de transición vítrea (T_g) de las nanopartículas de PS, analizando la variación de la capacidad calorífica en función de la temperatura. La muestra de polímero recuperada se pasa por un DSC TA instruments Q10. La programación de temperatura se realiza de 30 a 300 °C bajo la atmósfera de nitrógeno (50 ml / min) y con una tasa de calentamiento de 5°C/min. La medición se realiza una vez.

3.3.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA). Esta medición se hace con el fin de determinar las propiedades térmicas de las nanomartículas, registrando de manera continua la variación en masa en función del aumento de la temperatura. Se realizó por medio de un Analizador Termogravimétrico TA2050. Una muestra de 10 mg fue puesta en el TGA. La programación de la temperatura fue de 30 a

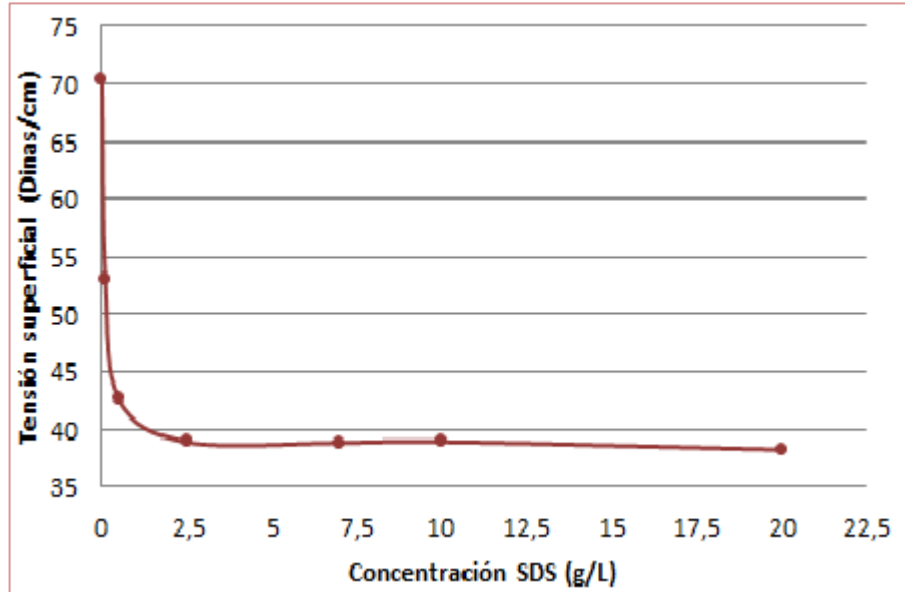
600 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno (50 ml / min) con el fin evitar la degradación termo oxidativa. La medición se realiza una vez.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)

La concentración micelar crítica se puede determinar a partir de mediciones de tensión superficial en función de la concentración de emulsificante como se muestra en la figura 7. Obsérvese que a una concentración de emulsificante de aproximadamente 2,5g/L, se presenta un punto de quiebre de la curva; a concentraciones de surfactante mayor a ese valor, el valor de la tensión superficial permanece constante. Esta condición corresponde a la concentración micelar crítica, por debajo de la cual no se forman micelas y por encima de la cual se forman micelas (Tabla de datos en el ANEXO H).

Figura 6. Tensión superficial Vs Concentración de emulsificante.



4.2 POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE EMULSIFICANTE

La polimerización se realizó de acuerdo con el protocolo descrito anteriormente y durante un tiempo de 4 horas, que se estimó suficiente para completar la reacción, de acuerdo con reportes de la literatura [7, 16]. La figura 8 muestra fotografías de Poliestireno en microemulsión preparados con diferentes cantidades de emulsificante. A simple vista todas las muestras son estables y no presentan precipitación. Se observa variación del color y transparencia con el aumento de la concentración del emulsificante. A 0,1 g/L de emulsificante la emulsión presenta un color lechoso en comparación con la microemulsión con mayor concentración de emulsificante (150 g/L) que presenta un color azulado semitransparente.

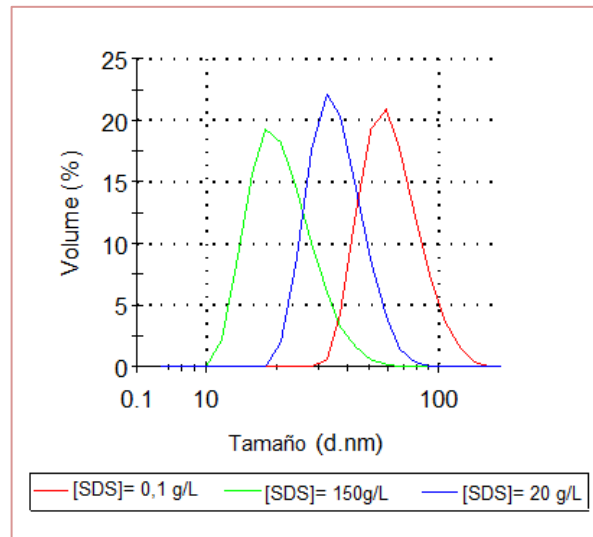
Figura 7. Microemulsiones de Poliestireno obtenidas a diferentes concentraciones de emulsificante



En la *figura 9* se muestra la distribución de tamaños de partículas por volumen, de tres de las de las microemulsiones preparadas, las cuales representan el comportamiento generalizado de todas las mediciones realizadas (ANEXO I). Esta es una distribución cuya forma es similar a la de una distribución normal, lo que indica que las partículas están plenamente caracterizadas por un tamaño de partícula promedio. Se observa que a medida que aumenta la concentración de

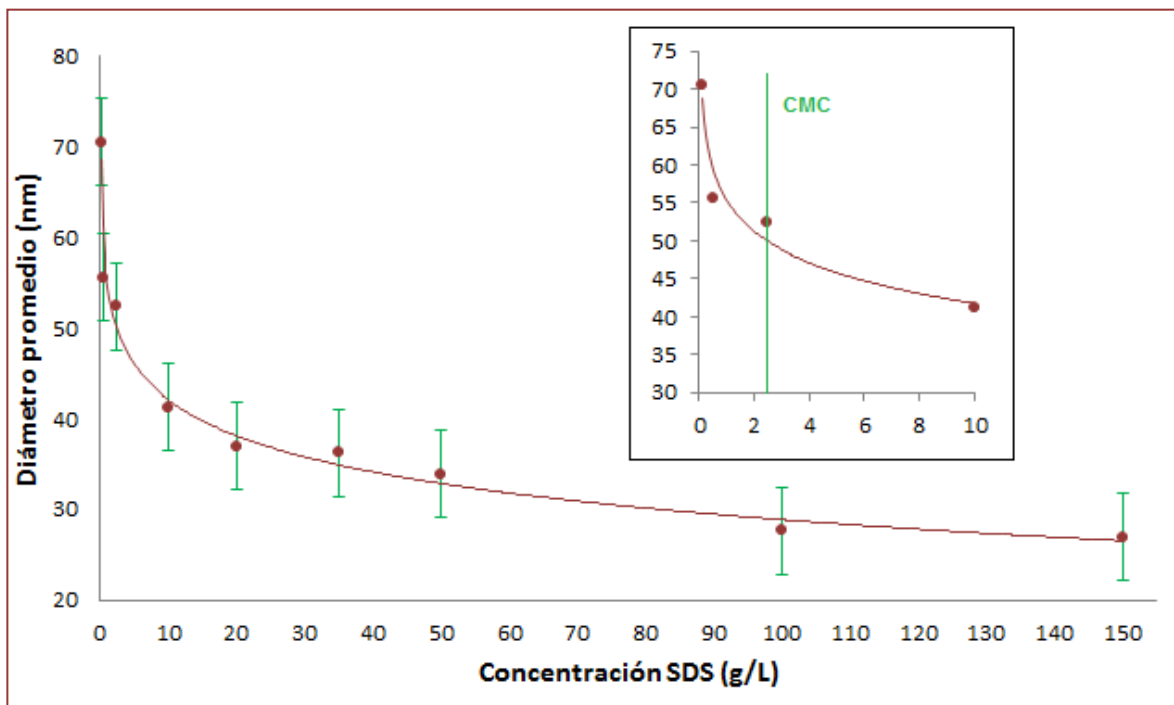
emulsificante, la distribución de tamaño de las partículas se ubica más a la izquierda de la gráfica, lo que implica menores tamaños de partícula promedio.

Figura 8. Distribuciones de tamaño de partícula por volumen, a diferentes concentraciones de emulsificante.



A partir de la distribución de volumen de partícula, el software del equipo de dispersión de Luz permite calcular el diámetro promedio de partícula. En la *Figura 10* se presentan los resultados correspondientes. En el anexo G se presenta una tabla completa de datos. Se observa que el tamaño de partícula disminuye a medida que la concentración de emulsificante aumenta con una tendencia que se asemeja a una función exponencial. A lo largo del intervalo de concentraciones de emulsificante que se estudió, se pasa por el punto de Concentración micelar crítica CMC ([SDS]= 2,5 g/L). A concentraciones de emulsificante menores a la concentración micelar crítica, no se forman micelas, por consiguiente la polimerización ocurre en gotas de monómero que se forman espontáneamente, cuyo tamaño oscila 50 y 100 nm. Esto debido a que el monómero se agregó gota a gota y de forma lenta. A concentraciones de emulsificante mayor a la concentración micelar crítica, se forman micelas y el tamaño promedio de partícula es de 25 a 50 nm.

Figura 9. Variación del tamaño de partícula con el cambio de la concentración de emulsificante



Jun Gao [11] propuso un modelo simple para predecir el tamaño de partícula de las microemulsiones de Poliestireno (*ecuación 4*), en función de masa de partículas estabilizadas por mol de emulsificante (w) que está definida por la ecuación 5. Las ecuaciones incluyen masa de monómero (W_m), masa de emulsificante (W_s); masa de iniciador (W_i), densidad media de las partículas (ρ), peso molecular del surfactante (M_s) y peso molecular del iniciador (M_i). “ s ” es un parámetro calculado experimentalmente que para este tipo de polimerización es reportado como $0,27 \text{ nm}^2$.

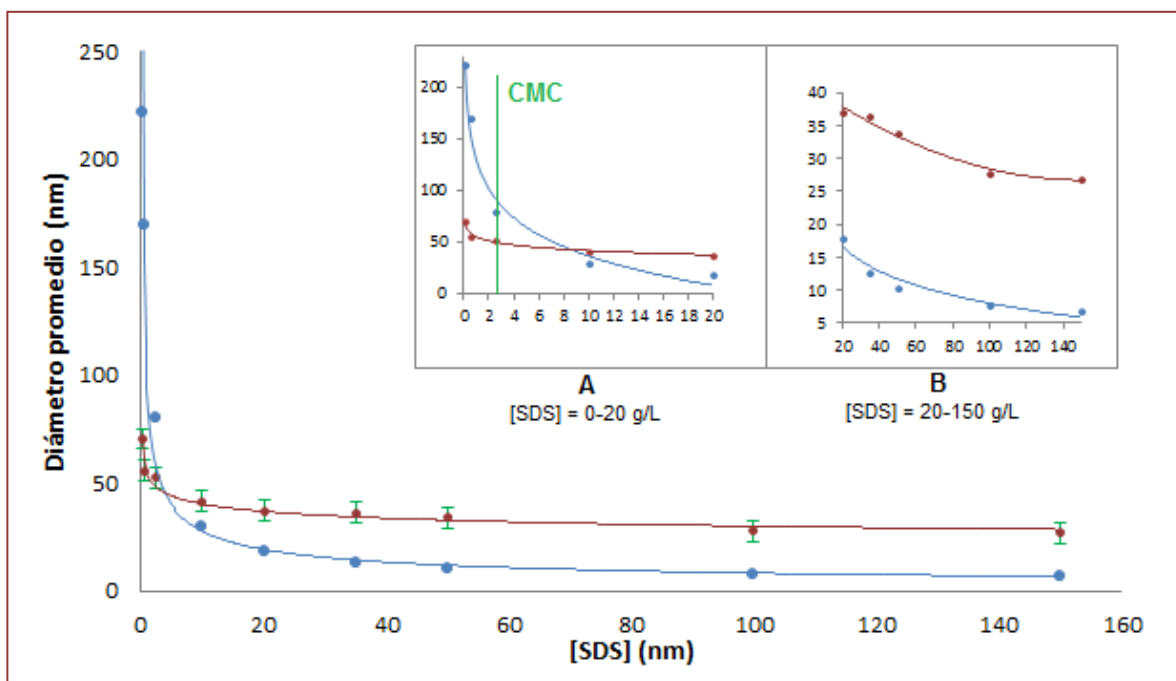
$$R = \frac{3}{N_A \rho s} w$$

Ecuación 4

$$W = \frac{W_s + W_m + W_i}{W_s/M_s + 2W_i/M_i} \quad \text{Ecuación 5}$$

La comparación de los datos obtenidos experimentalmente y los datos que predice el modelo de Jun Gao se presentan en la Figura 11. Obsérvese que en general el modelo no predice valores puntuales obtenidos experimentalmente, sin embargo a concentraciones de emulsificante mayores a 20 g/L el modelo presenta la misma tendencia pero con diferencias hasta el 48 %. A concentraciones menores a 20 g/L el modelo no predice la tendencia, además a concentraciones menores a CMC se presentan diferencias hasta de 300%. Estas diferencias se deben a que el modelo no considera variables importantes que afectan el tamaño de partícula.

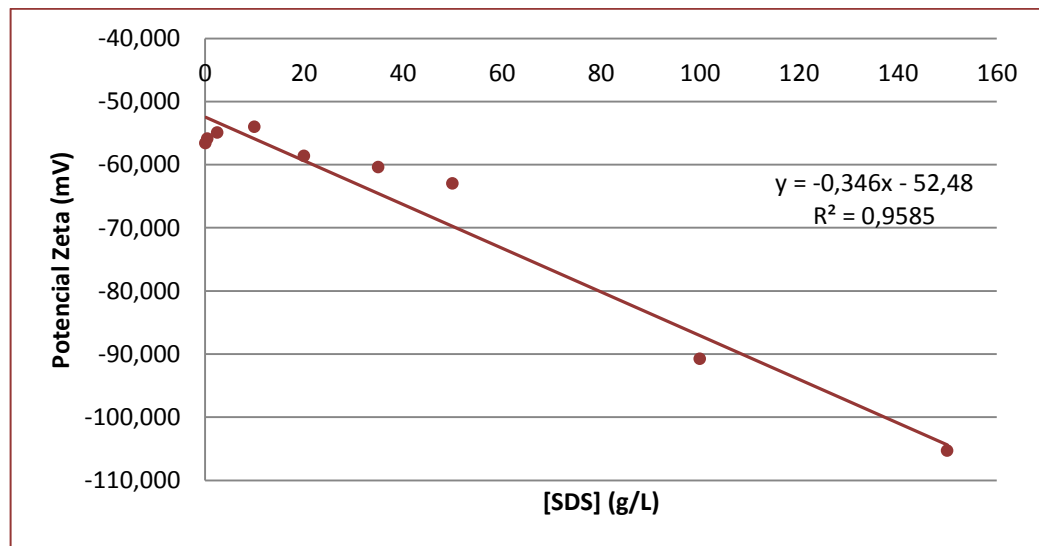
Figura 10. Comparación entre los datos obtenidos experimentalmente (Línea roja) y los datos que predice el modelo de Jun Gao (Línea azul).



4.2.1 Estabilidad de las Microemulsiones. En el anexo B se indica que el potencial Zeta es una medida de la estabilidad de las microemulsiones ya que

cada partícula contiene una carga eléctrica que producen fuerzas de repulsión electrostáticas entre las partículas vecinas. Si la carga es suficientemente elevada, las partículas permanecen dispersas y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y las partículas se aglomeran y sedimentan, perdiendo la estabilidad. Se estimó la estabilidad de las microemulsiones obtenidas después de la polimerización por medio del potencial zeta de las partículas, ver Figura 12. Se puede concluir que todas la microemulsiones son estables, ya que las partículas con un potencial zeta más positivo que + 30 mV o más negativo que -30 mV se consideran estables [20].

Figura 11. Potencial zeta de las microemulsiones obtenidas.



El signo negativo de los potenciales Zeta encontrados en este estudio se explica por la naturaleza aniónica del emulsificante utilizado. Se puede observar que el aumento en la concentración de emulsificante, hace más negativo el potencial zeta de las partículas lo cual es un indicativo de mayor estabilidad en las microemulsiones. Una explicación a este comportamiento es que el emulsificante estabiliza la microemulsión, no sólo porque constituyen una barrera mecánica, sino porque también crean una carga de superficie o una barrera eléctrica

(electrostática). La barrera eléctrica se forma debido a la ionización de los componentes que forman la película interfacial. El potencial de superficie y el potencial zeta resultante de las gotas en la microemulsión dependerán del grado de ionización del surfactante, que en este caso es aniónico [28]. (*Tabla de datos en el anexo H*).

4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DEL USO DE CO-EMULSIFICANTE

Los resultados del diseño factorial se observan en la tabla 3. Estos Resultados se obtuvieron utilizando el software *Statgraphics centurión XV*. (ANEXO J)

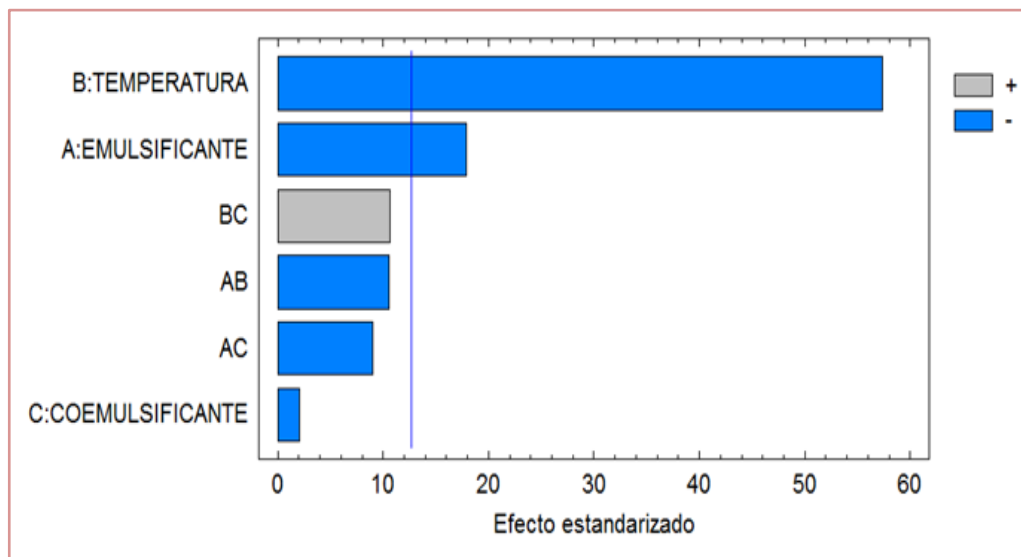
Tabla 3. Efectos calculados para diseño factorial 2^3 .

EFEECTO	ESTIMADO	ERROR ESTANDAR	V.I.F
Promedio	32,1812	0,08625	
EFECTOS PRINCIPALES			
Emulsificante	-3,085	0,1725	1,0
Temperatura	-9,8925	0,1725	1,0
Co-emulsificante	-0,36	0,1725	1,0
INTERACCIÓN DE FACTORES			
12	-1,815	0,1725	1,0
13	-1,5475	0,1725	1,0
23	1,83	0,1725	1,0
123	-0,173	0,1725	1,0

En la tabla 3 se muestra las estimaciones de cada uno de los efectos y las interacciones, el error estándar de cada uno de estos efectos y el factor de inflación de varianza (V.I.F.), que siendo uno (1,0) indica que es un diseño perfectamente ortogonal, que no hay confusión entre los efectos. Analizando estos

datos se observa que todos los efectos principales calculados para los diferentes factores tienen un valor negativo, es decir, que pasar del nivel (-) al nivel (+) para estos factores, produce una disminución del tamaño de partícula. Es notorio que el factor que más efecto tiene sobre la disminución del tamaño de partícula es la temperatura; un cambio de 60 a 80 °C provoca una disminución del tamaño de partícula en un 10 % aproximadamente. El efecto de la temperatura no se tiene en cuenta en la ecuación de Jun Gao ni se encontró reporte en la literatura consultada. Las barras azules, figura 14, indican un efecto negativo sobre la variable de respuesta lo que significa una disminución en el tamaño de partícula, y las barras grises representan un efecto positivo. La línea azul sobre el gráfico indica el límite para deducir si un efecto es estadísticamente significativo en un nivel de significancia especificado del 5 %. Con base en esos elementos de análisis se concluye que el factor que más influye en la disminución del tamaño de partícula es la temperatura seguido de la concentración de emulsificante. El uso de co-emulsificante no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el tamaño de partícula, lo mismo que las interacciones entre los factores

Figura 12. Diagrama de Pareto estandarizada para el tamaño de partícula.



4.4 CARACTERÍSTICAS DEL POLÍMERO OBTENIDO:

Al recuperar el polímero de las microemulsiones, se obtuvo Poliestireno en forma de polvo blanco, como se muestra en la Figura 14, con un peso molecular de 301 KDa.

Figura 13. Poliestireno obtenido



Analizando el espectro de infrarrojo del Poliestireno obtenido (ANEXO K), se observan las bandas características. Se destaca la banda a $3026,10\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de los enlaces C-H aromáticos. La bandas a $2921,96$ y $2852,52\text{ cm}^{-1}$ se deben a la vibración C-H de los CH_2 de la cadena central de Poliestireno. Los resultados de infrarrojo permiten afirmar que se produjo Poliestireno. Del estudio termogravimétrico del Poliestireno obtenido (ANEXO K) se puede observar que a 410°C se ha perdido el 10% del peso original; a 430°C la pérdida en peso es del 50% y la descomposición ocurre a 455°C . La degradación del polímero es homogénea y constante, ocurre en un intervalo de temperatura pequeño, lo que indica que se trata de un material homogéneo, con una distribución de masa molecular relativamente estrecha. La temperatura de transición vítrea, T_g , obtenida del estudio de calorimetría de barrido diferencial, DSC, fue de 86°C . Las propiedades térmicas demuestran que el Poliestireno obtenido es homogéneo, térmicamente estable hasta casi 420°C .

5. CONCLUSIONES

- De acuerdo con los objetivos de este proyecto, se especificaron protocolos de experimentos para producir microemulsiones; para la polimerización de estireno en microemulsión; para la recuperación del polímero y caracterización; para medir el tamaño y distribución de tamaño de las partículas.
- Se determinó experimentalmente que el tamaño de partícula de las microemulsiones de Poliestireno depende de la concentración de emulsificante y de la temperatura. El uso de co-emulsificante no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el tamaño de partícula, lo mismo que las interacciones entre los factores. Los resultados experimentales obtenidos indican que la ecuación de Jun Gao requiere de ajustes para incluir el efecto de la temperatura y para predecir el tamaño promedio de las microemulsiones.

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar y proponer un modelo para la predicción del tamaño de partícula en las microemulsiones de Poliestireno, con dos variables, contenido de emulsificante y temperatura, que eventualmente pueda reemplazar la ecuación de Jun Gao.
- Estudiar si la forma de adicionar el monómero (gota a gota o en una sola porción), tiene algún efecto sobre el tamaño de partícula obtenido de la polimerización en microemulsión.
- Estudiar el efecto del co-emulsificante sobre el tamaño de partícula, utilizando otro tipo de molécula y en otra proporción.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ZAHEER, Z.; MALIK, M.A.; AL-NOWAISER, F.M. Preparation of silver nanoparticles using tryptophan and its formation mechanism. En: *Colloid and Surfaces B: Bio interfaces*, 2010. vol. 81, p. 587–592.
- [2] SUN, X.; LUO, Y. Preparation and size control of silver nanoparticles by a thermal method. En: *Material Letters*, 2005. vol 59, p. 3847–3850.
- [3] TSUHI, T.; IRYO, K. WATANABLE, N. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. En: *Applied Surface Science*, 2002. vol. 202, p. 80–85.
- [4] ANTONIETTI, M.; BREMSER, W.; MUSCHENBORN, D. Synthesis and Size Control of Polystyrene Latices via Polymerization in Microemulsion. En: *Macromolecules*, 1991. vol. 24, p. 6636-6643.
- [5] GAN, L.; CHEW, C.; LYE, I. Microemulsion polymerization of styrene. En: *Polymer Bulletin*, 1991. Vol. 25, p. 193-198.
- [6] PUIG, Jorge; MENDIZÁBAL, Eduardo; DELGADO, Santiago; ARELLANO, Jesús. Cosurfactant effects on the microemulsión polymerization of styrene, *Comptes Rendus Chimie*, 2003. Vol. 6, p. 1267–1273.
- [7] CAPEK, I. Microemulsion polymerization of styrene in the presence of anionic emulsifier. En: *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999. Vol. 82, p. 253-273.
- [8] CHERN, C.; LIN, S.; CHANG, S.; LIN, J. Effect of initiator on styrene emulsion polymerisation stabilised by mixed SDS/NP-40 surfactants. En: *Polymer*, 1998. Vol. 39, p. 2281-2289.

- [9] CAPEK, Ignac. Microemulsion polymerization of styrene in the presence of a cationic emulsifier. En: *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001. Vol. 92, p. 195-233
- [10] GUERRERO, Grisel, Estudio y construcción del diagrama de fases parcial, del sistema Ni (AOT) 2-agua-isooctano. Editorial Universidad de Sonora, México, 2005.
- [11] GAO, J.; WU, C. Modified Structural Model for Predicting Particle Size in the Microemulsion and Emulsion Polymerization of Styrene. En: *Langmuir*, 2005. Vol. 21, p. 782-785.
- [12] ZHANG, C.; Wang, Q.; XIA, H. Ultrasonically induced microemulsion polymerization of styrene. En: *European Polymer Journal*, 2002. Vol. 38, p. 1769–1776.
- [13] MALIK, M.A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. En: *Arabian Journal of Chemistry*, 2012. Vol. 5, p. 397–417.
- [14] BADRAN, A.; NASR, E.; ALI, M. Microemulsion Polymerization of Styrene Using Developed Redox Initiation System and Study of Rheological Properties of Obtained Latices. En: Department of Polymers and Pigments, National Research Center, Dokki, Cairo, Egypt, 1999.
- [15] GALAZ, Mónica. Effect of Dimethyl Sulfoxide on the Lamellar Phase of a Zwitterionic Surfactant. En: *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010. Vol. 31, p. 735-742.
- [16] ANDABLO, T.; Estudio de una fase lamelar en presencia de un polímero anfifílico. Universidad de sonora, Mexico, 2002.

- [17] ARANBERRI, I.; BINKS, B.; CLINT, J. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. En: Revista Iberoamericana de Polímeros, 2006. Vol. 7(3).
- [18] YONG, C. Microemulsion Polymerizations and Reactions. En: Advances in Polymer Science, 2005. Vol. 175, 257–298.
- [19] RAIMOND, B.; CARRAHE, C. Introducción a la Química de Los Polímeros, tercera edición. Editorial reverté S.A, 2002.
- [20] ARAVENA, Rosa; ROJAS, Pamela. Síntesis y propiedades de polímeros hidrofílicos: efecto ligando de las cadenas laterales en el proceso de formación de complejos en solución acuosa. Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago de Chile 2005.
- [21] A Basic Guide to Particle Characterization, Malvern Instruments Worldwide, Sales and service centers in over 65 countries. www.malvern.com/contact.
- [22] WU, Chi. A Simple Model for the Structure of Spherical Microemulsions. En: Macromolecules, 1994. Vol. 27, p. 298-299.
- [23] ACHARYA, D.; HARTLEY, P. Progress in microemulsión characterization, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2012. vol. 17, p. 274-280.
- [24] ESHUIS, A.; HARBERS, G.; DOORNINK, D. Experimental Determination of Particle Size Distributions in Colloidal Systems by Dynamic Light Scattering. Application to Polystyrene Latex Spheres and to Nonionic Microemulsions. En: Langmuir, 1985. Vol. 1, p. 289-293.
- [25] KASZUBA, M.; MCKNIGHT, D.; CONNAH, M. Measuring sub nanometer sizes using dynamic light scattering. Journal of Nanoparticles Research, 2008. Vol. 10, p. 823–829.
- [26] Size theory, measurements with the zetasizer nano system. Zetasizer nano application note mrk528-01, Malvern instruments.

[27] KONG, X.; WU, G.; HU, W.; Wang, Z. Monodisperse Ultrafine Polystyrene Nanoparticles Prepared by a Semicontinuous Microemulsion Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008. Vol. 46, p. 4522–4528.

[28] GHOSH, P.; UMRETHIA ML.; MAJITHIYA, R. Preparación y caracterización fisicoquímica de una microemulsión de macrogol -8- glicéridos de caprilcaproilo para la administración oral de fármacos. En: *Ars Pharm*, 2004. Vol. 45 (3), p. 353-372.

[29] ZARAGOZA, E.; NAVARRO, D. On the role of an unconventional rigid rodlike cationic surfactant on the styrene emulsion polymerization. Kinetics, particle size and particle size distribution, *Polymer*, 2003. Vol. 44, p. 5541–5546.

[30] MING, W.; JONES, F. Synthesis of nanosize poly (methyl methacrylate) microlatex with high polymer content by a modified microemulsion polymerization. En: *Polymer Bulletin*, 1998. Vol. 40, p. 749–756.

[31]. KONG, X.; WU, Q.; HU, W. Monodisperse Ultrafine Polystyrene Nanoparticles Prepared by a Semicontinuous Microemulsion Polymerization. En: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008. Vol. 46, p. 4522–4528.

ANEXOS

ANEXO A. Determinación del peso molecular promedio del Poliestireno mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental importancia para su aplicación. La utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos, son consecuencia de su peso molecular. En la técnica DLS las partículas de una muestra son iluminadas por una fuente de luz tal como un láser, en donde partículas dispersan la luz en todas las direcciones. Pero, en lugar de medir las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de dispersión, la dispersión de luz estática hace uso de la intensidad promediada en el tiempo en lugar de la luz dispersada. La intensidad de la luz dispersada en un período de tiempo, por ejemplo 10 a 30 segundos, es acumulada para un número de concentraciones de la muestra. Este tiempo promedio elimina las fluctuaciones inherentes en la señal. De ello se puede determinar el peso molecular promedio (MW) y el segundo coeficiente Virial (A_2), que es una propiedad que describe la fuerza de interacción entre las partículas y el medio dispersante o solvente apropiado.

El peso molecular se determina mediante la medición de la muestra a diferentes concentraciones y aplicando la ecuación de Rayleigh, la cual describe la intensidad de luz dispersada por una partícula en la solución. Está dada por la *ecuación 1*, donde K es una constante óptica definida en la *ecuación 2*, C es la concentración de la partícula, R_θ es el radio de Rayleigh entre intensidad de luz dispersa y la intensidad de luz incidente, M es el peso molecular, A_2 es el segundo coeficiente virial, $1/P(\theta)$ es el término dependiente del ángulo definido en la *ecuación 3*, R_g es el radio de giro, λ_0 es la longitud de onda de vacío de la luz incidente, θ es el ángulo de dispersión, N_A es el número de Avogadro, \bar{n}_0 es el

índice de refracción del solvente y $d\tilde{n}/dC$ es el incremento del índice de refracción, dependiente de solvente – polímero.

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2C \right) \frac{1}{P(\theta)} \quad (1)$$

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda_o^4 N_A} \left(\tilde{n}_o \frac{d\tilde{n}}{dC} \right)^2 \quad (2)$$

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2 \tilde{n}_o^2 R_g^2}{3\lambda_o^2} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (3)$$

Debido a que la magnitud de la interacción de la luz incidente con la molécula es difícil de medir, se realiza una aproximación, que consiste en medir la intensidad dispersa del analito relativo con una referencia de un radio de Rayleigh conocido. La referencia más empleada en dispersión de luz, es el tolueno. La expresión empleada para calcular el radio de Rayleigh a partir de un estándar de tolueno, está dado por la *ecuación 4*.

$$R_{\theta} = \frac{I_A \tilde{n}_o^2}{I_T \tilde{n}_T^2} R_T \quad (4)$$

Donde I_A es la intensidad de luz dispersada residual del analito (=intensidad de la muestra – intensidad del solvente), I_T es la intensidad dispersada del tolueno, \tilde{n}_o es el índice de refracción del solvente, \tilde{n}_T es el índice de refracción del tolueno y R_T es el radio de Rayleigh, que es conocido, del tolueno.

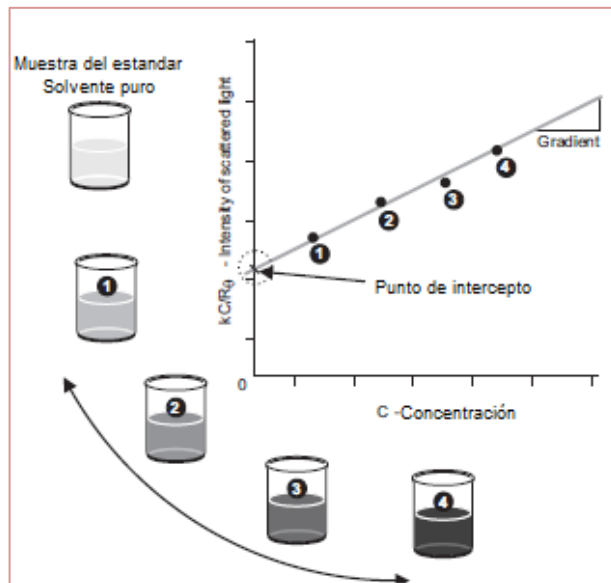
El término $1/P(\theta)$ de la *ecuación 1* encierra la dependencia angular de la intensidad dispersada de la muestra. La dependencia angular surge de la interface entre la luz dispersada desde diferentes puntos por una partícula o molécula. Este fenómeno es conocido como *Mie scattering*. Cuando las

partículas en una solución son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, el efecto *Mie scattering* es minimizado. Bajo estas condiciones $1/P(\theta)$ se reduce a 1 y la dependencia angular de la intensidad dispersada se pierde. Por consiguiente la ecuación 1 se puede reducir a

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2C \quad (5)$$

De esta manera, la ecuación de Rayleigh puede ser usada para generar un *Debye plot* el cual es un ajuste lineal de KC/R_{θ} en función de la concentración, en donde el intercepto es igual al inverso del peso molecular y la pendiente es dos veces el segundo coeficiente virial¹. Cada gráfica de peso molecular se realiza mediante muchas mediciones individuales; desde del solvente usado hasta las diferentes muestras de soluciones a diferentes concentraciones, hasta obtener finalmente el Debye plot.

Figura A₁. Obtención del Debye Plot mediante la medición de la intensidad de la luz dispersa del solvente puro y de las muestras del polímero en solución a diferentes concentraciones.



¹ Molecular weight measurements with the zetasizer nano system. *ZetZetasizer nano application note mrk528-01*. Malvern instruments.

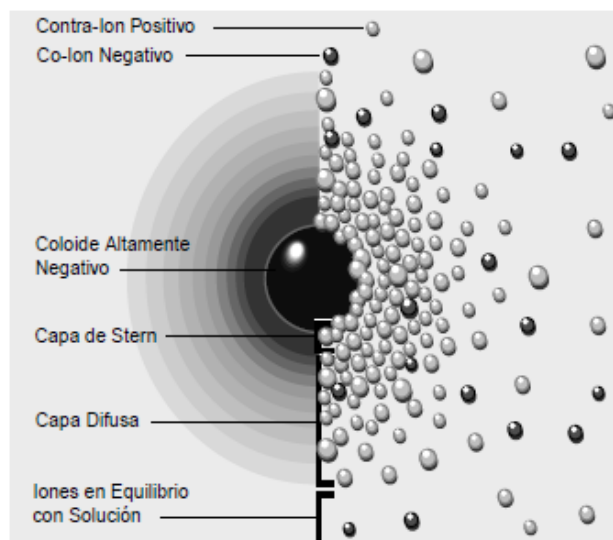
ANEXO B. Determinación del potencial zeta de las microemulsiones de Poliestireno mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La medición del potencial zeta puede ser utilizado para el conocimiento y control de las microemulsiones, ya que se puede cambiar características al comprender las interacciones de un partícula individual con otra. En ocasiones se busca maximizar las fuerzas repulsivas entre ellas, para así producir microemulsiones estables. Las repulsiones mutuas entre partículas adyacentes impiden la unión de grandes y rápidas sedimentaciones de aglomerados. Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie de la partícula y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electroquinéticos. Cada partícula contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas vecinas. Si la carga es suficientemente elevada las partículas permanecen dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y las partículas se aglomeran y sedimentan

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad de la partícula cargada y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de una sola partícula negativa, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados. El primer efecto de la partícula sobre el ion positivo es llamado contra-ion. Inicialmente, la atracción de la partícula hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por la partícula negativa, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse a la partícula. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-

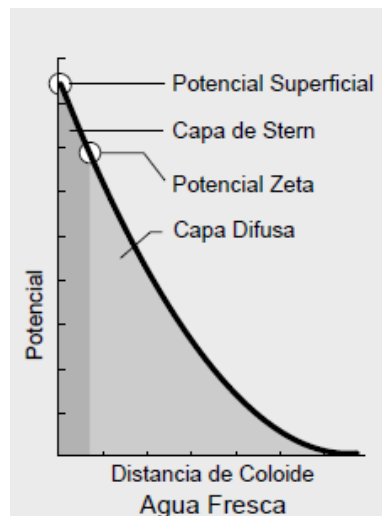
iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución. En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones pues tienen la misma carga la partícula. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse de la partícula, mientras que las fuerzas repulsivas de la partícula son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando la partícula. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos, siendo mayor cerca de la partícula y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que se llaman la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

Figura B₁. Dos Maneras de Visualizar la Doble Capa La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor de la partícula. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor de la partícula cargada



La partícula y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde la partícula es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento.²

Figura B₂. Potencial Zeta contra Potencial Superficial



La magnitud del potencial zeta da una indicación de la estabilidad del sistema coloidal. Si todas las partículas en suspensión tienen potencial zeta muy negativo o muy positivo, entonces las partículas tienden a repelerse entre sí y no hay tendencia a flocular. Sin embargo, si las partículas tienen bajos valores de potencial zeta entonces no hay fuerza para evitar que las partículas floculen. La

² Zeta-Meter, Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes,
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PotencialZeta_1246.pdf

línea divisoria general entre suspensiones estables e inestables generalmente se da en cualquiera de +30 mV o 30 mV. Las partículas con un potencial zeta más positivos que negativos +30 mV o más -30mV normalmente se considera estable. El punto donde potencial zeta es cero se denomina Punto isoeléctrico. Normalmente, es el punto de donde el sistema es menos estable.

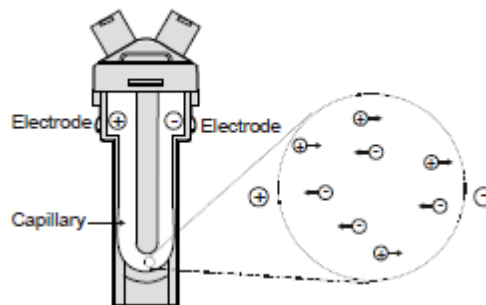
Dispersión de luz dinámica: La técnica DLS calcula el potencial zeta mediante la determinación de la Movilidad electroforética y luego aplicando la ecuación de Henry. La movilidad electroforética se obtiene mediante la realización de un experimento de electroforesis en la muestra y la medición de la velocidad de las partículas, por medio de láser Doppler Velocímetro (LDV). En la electroforesis el movimiento de una partícula cargada con relación al líquido que se suspende se ve influenciado bajo un campo eléctrico aplicado. Cuando esté se aplica a través de un electrolito, las partículas cargadas suspendidas en el electrolito son atraídas hacia el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan sobre las partículas tienden a oponerse a este movimiento. Cuando el equilibrio es alcanzado entre estas dos fuerzas opuestas, las partículas se mueven con una velocidad constante. La velocidad de la partícula o movilidad electroforética depende de los siguientes factores: fuerza del campo eléctrico o gradiente de voltaje, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad del medio y el potencial zeta. Con este conocimiento se puede obtener el potencial zeta de la partícula por la aplicación de la ecuación de Henry (Ecuación 1), donde z es el potencial zeta, U_E es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica, η es la viscosidad y $f(k_a)$ es la función de Henry. Dos valores se utilizan generalmente como aproximaciones para $f(Ka)$ 1,5 o 1,0.

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta}$$

Ecuacion 1

La técnica utilizada para medir la velocidad electroforética es Velocimetría láser Doppler (LDV), en donde a un micro sistema de electroforesis con presencia de dos electrodos en cualquiera de los extremos, se aplica un potencial. Las partículas se mueven hacia el electrodo de carga opuesta, su velocidad se mide y se expresa en la fuerza de la unidad de campo como su movilidad. A partir de la ecuación de Henry se determina el potencial zeta.³

Figura B₃. Sistema de electroforesis con dos electrodos.



³ Zeta Potential measurements with the zetasizer nano system. *Zetetasizer nano application note mrk528-01*. Malvern instruments.

ANEXO C. Tipos de distribución de tamaños de partícula

La mejor manera de saber de qué tamaño son las partículas es realizando un análisis de tamaño de partícula ya que un solo número no puede describir la distribución de la muestra. Un mejor enfoque es informar tanto el punto central de la distribución, junto con uno o más valores para describir la anchura de la distribución.

Para distribuciones simétricas, tales como la que se muestra en la figura C₁ todos los valores centrales son equivalentes: media = mediana = moda.

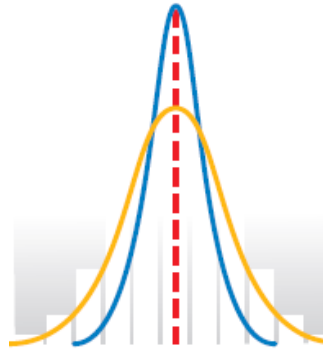


Figura C₁. Distribución simétrica.

Media: La media es el valor característico de una serie de datos cuantitativos objeto de estudio, se obtiene a partir de la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos. Hay varias definiciones para media porque el valor medio es asociado con la base del cálculo de la distribución (número, superficie, volumen).

Mediana: Los valores medianos se definen como el valor medio de donde la población reside por encima de este punto, y un medio reside debajo de este punto. Para las distribuciones de tamaño de partícula la mediana se llama la D50. El D50 es el tamaño en micras que divide la distribución con un medio por encima y por medio por debajo de este diámetro. El Dv50 es la mediana para una

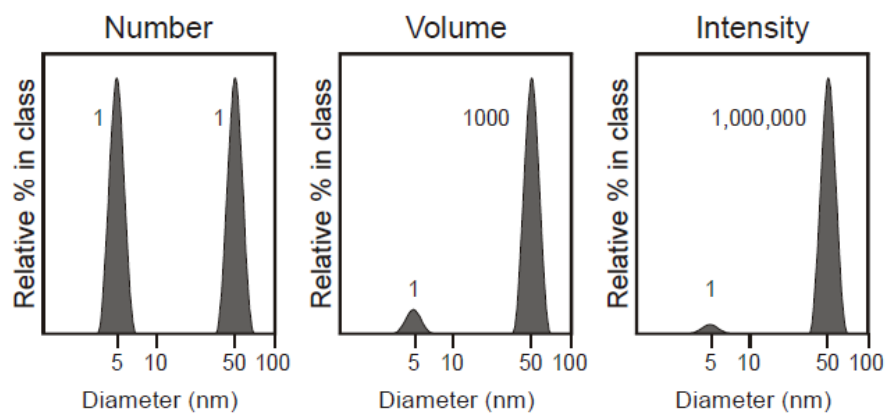
distribución de volumen, D_n50 se utiliza para las distribuciones numéricas y D_s50 se utiliza para distribuciones superficiales. Este valor es una de las estadísticas más fáciles de entender y también uno de los más significativos para las distribuciones de tamaño de partícula.

Moda: es el pico de la distribución de frecuencia, o puede ser más fácil de visualizar como el pico más alto visto en la distribución. La moda representa el tamaño de partícula (o rango de tamaño) más comúnmente en la distribución.

DISTRIBUCIÓN DE INTENSIDAD, VOLUMEN Y NÚMERO:

Técnicas como la dispersión de luz Dinámicas generara una intensidad ponderada distribución, donde la contribución de cada partícula en la distribución se refiere a la intensidad de la luz dispersada por la partícula. Una forma muy sencilla de describir la diferencia es considerar un ejemplo que contiene sólo dos tamaños de partículas (5 nm y 50 nm), pero con un número igual de cada tamaño partícula. En la figura C₁, el primer gráfico muestra el resultado como una distribución de número. Como era de esperar la dos picos son del mismo tamaño (1:1), ya que hay el mismo número de partículas. El segundo gráfico muestra el resultado como una distribución de volumen. El área del pico para las partículas de 50nm es 1000 veces más grande el pico para el 5 nm (1:1000 ratio). Esta es debido a que el volumen de una partícula de 50 nm es 1000 veces más grande que la partícula de 5 nm (volumen de una esfera es igual a $\frac{4}{3}\pi (r)^3$). El tercer gráfico muestra el resultado como una distribución de intensidad. El área del pico para las partículas de 50nm es ahora 1.000.000 veces más grande que el pico para el 5nm (1:1000000 ratio). Esto se debe a que las partículas grandes dispersan más luz que las partículas pequeñas, la intensidad de la dispersión de una partícula es proporcional a la sexta potencia de su diámetro (de aproximación de Rayleigh).

Figura C₂. Distribución de tamaños de número, volumen e intensidad.



ANEXO D. Protocolo de lavado del estireno.

- 1.** Preparar una solución acuosa de NaOH al 10% en peso.
- 2.** Mezclar la solución de NaOH con el estireno inhibido en proporción 1:1 en volumen (esta mezcla se puede realizar directamente en el embudo de decantación) y agitar por 10 minutos.
- 3.** Separo las dos fases que aparecen en el embudo de decantación (fase de estireno + fase de solución NaOH con inhibidor); se retira la fase de NaOH con inhibidor.
- 4.** La fase de estireno la mezclo en proporción 1:1 con agua destilada, agito por tres minutos y separo nuevamente en el embudo decantador, retirando el agua de lavado. Esta operación se repite 3 veces.
- 5.** A un poco de agua del tercer lavado se le agrega fenolftaleína y se revisa pH hasta morado leve. (Hasta que no se cumpla esta condición, se seguirá lavando el estireno con agua destilada en proporciones 1:1, volviendo a separar y volviendo a valorar pH).
- 6.** El éxito del lavado consiste en que no quede agua en el estireno después de cada lavado.
- 7.** Después de lavado el estireno, este es llevado al rotoevaporador en un baño de agua a 60°C y 220 milibares de presión por una (1) hora.
- 8.** Al frasco donde se va a envasar el estireno, le agrego un 5% en peso de sulfato de sodio anhidro (5% del peso total del estireno).
- 9.** Dejar por lo menos una (1) hora antes de usar. Si el estireno aun contiene trazas de agua, el sulfato precipita en una pasta dura.

ANEXO E. Protocolo para la recuperación del Poliestireno (PS) de las microemulsiones.

- 1.** En un vaso de precipitado se añade Metanol puro y frío, 5 veces el volumen de la solución polimérica a recuperar, y se somete a agitación magnética. (Esto se hace con el fin desestabilizar la emulsión debido que el SDS es soluble en el metanol pero el Poliestireno no).
- 2.** Se agrega la solución polimérica gota a gota al metanol en agitación. Cuando se termine de agregar la solución se detiene la agitación. Posteriormente se adiciona un 1% del volumen total en una solución acuosa de sulfato de aluminio (2.5 % w/v), se esperan unos minutos hasta que se observe precipitación del polímero.
- 3.** Se realiza una filtración al vacío (Se debe agrega poco a poco el resultado del paso anterior para evitar taponamiento).
- 4.** Se realiza un lavado con metanol puro y con agua al resultado de la filtración y se deja secar por succión durante 20 minutos al vacío.
- 5.** Se recupera el material filtrado en un vidrio de reloj y se seca en un horno a 70 °C por 16 horas.

ANEXO F. Efecto de la dilución en las muestras en la medición del tamaño de partícula por DLS.

Los efectos de la dilución se manifiestan fundamentalmente en que a concentraciones suficientemente altas donde las partículas experimentan interacciones significativas, el tamaño de partícula calculado es diferente de los obtenidos bajo condiciones de dilución infinita, por esto es necesario evitar estas interacciones entre las partículas para obtener un dato verdadero del tamaño de partícula. Con el fin de estimar la dilución adecuada para la medición del tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica DLS se tomó un microemulsión y se diluyó varias veces. A estas muestras se les midió el tamaño de partícula y los resultados fueron:

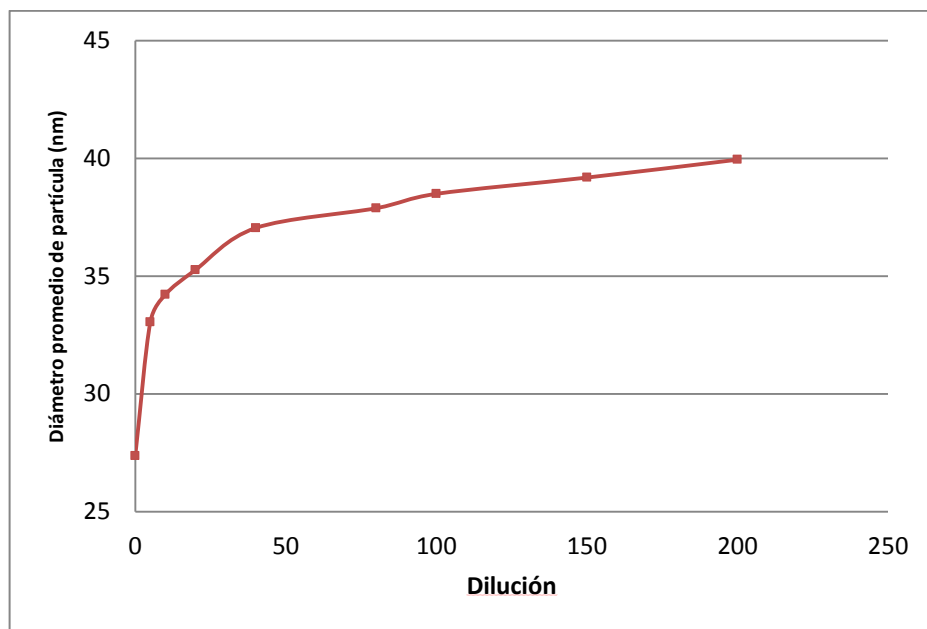


Figura F₁. Efecto de la dilución en la medición del tamaño de partícula

De estos resultados se puede concluir que la dilución adecuada para la medición del tamaño de partícula es de 100 veces, ya que en este punto se presenta una estabilización de la gráfica. Estos resultados confirman los datos reportados por algunos autores que también utilizan esta técnica para la medición del tamaño de partícula. [11, 21]

Anexo G. Protocolo para la medición del tamaño de partículas de las microemulsiones por DLS

1. *Preparación de la muestra:* Las microemulsiones que va a ser analizadas, se diluyen 100 veces en agua destilada antes de la medición. A la cubeta de plástico utilizada para la medición, se le realiza una purga con agua destilada. Se agrega aproximadamente 1,2 ml de la muestra y se introduce al equipo, teniendo precaución de que el triángulo de la parte superior de la cubeta quede al frente.
2. *Programación del equipo DLS:* Se ejecuta el software del Zetasizer; seleccionar la opción medición → tamaño. La información necesaria para hacer la medición es:

Muestra: Nombre de la microemulsión
Material: látex de Poliestireno
Dispersante: Agua
Opciones generales: automático
Temperatura: 25 °C
Celda: DTS 0012 cubeta de tamaño

Medición: 90 °

Procesamiento de Datos: Propósito general (resolución normal)
Reportes: Distribución Fit, correleograma, distribución de tamaño por intensidad, volumen y número. Exportar: Carpeta deseada

3. *Ejecutar la medición*
4. *Guardar los reportes.*

ANEXO H. Tablas de datos de los resultados obtenidos

Medición de la tensión superficial para la determinación de la concentración micelar crítica CMC:

Tabla H1. Concentración micelar crítica

[SDS] (g/L)	Tensión Superficial (dinas/cm)					Promedio	Desviación estándar
	1	2	3	4	5		
0	71,6	70,5	69,5	71,5	69,5	70,52	1,026
0,1	53,7	51,4	51,6	54,2	51,8	52,54	1,307
0,5	42,4	42,6	43,4	44,1	40,9	42,68	1,203
2,5	39,8	37,7	38,4	39,4	39,1	38,88	0,835
7	37,9	36,8	40,6	38,8	40,1	38,84	1,560
10	35,5	41,6	38,8	39,7	39,1	38,94	2,210
20	39,1	37,4	38,3	37,1	39,1	38,2	0,933
35	38,1	35,7	38,8	38,6	38,3	37,9	1,259
50	38,4	38,6	36,4	38,8	39,2	38,28	1,092
100	38,3	39,5	36,1	35,8	39,1	37,76	1,711
150	35,9	36,3	36,1	39,5	38,2	37,2	1,581

Tamaños de partícula para las diferentes concentraciones de emulsificante.

Tabla H2. Tamaño de partícula

[SDS] (g/L)	Diámetro de partícula (nm)			Modelo de Jun Gao	Desviación estándar	PDI ^a
	1	2	Promedio \bar{D}_p	\bar{D}_p		
0,1	70,48	73,06	71,77	222	1,824	0,055
0,5	55,6	55,23	55,415	170	0,262	0,013
2,5	52,38	52,33	52,355	80	0,035	0,012
10	41,3	40,42	40,86	30	0,622	0,081
20	36,99	41,66	39,325	18	3,302	0,056
35	35,25	36,44	35,845	13	0,841	0,061

50	33,89	33,62	33,755	10	0,191	0,073
100	27,63	27,26	27,445	8	0,262	0,25
150	26,9	26,53	26,715	7	0,262	0,127

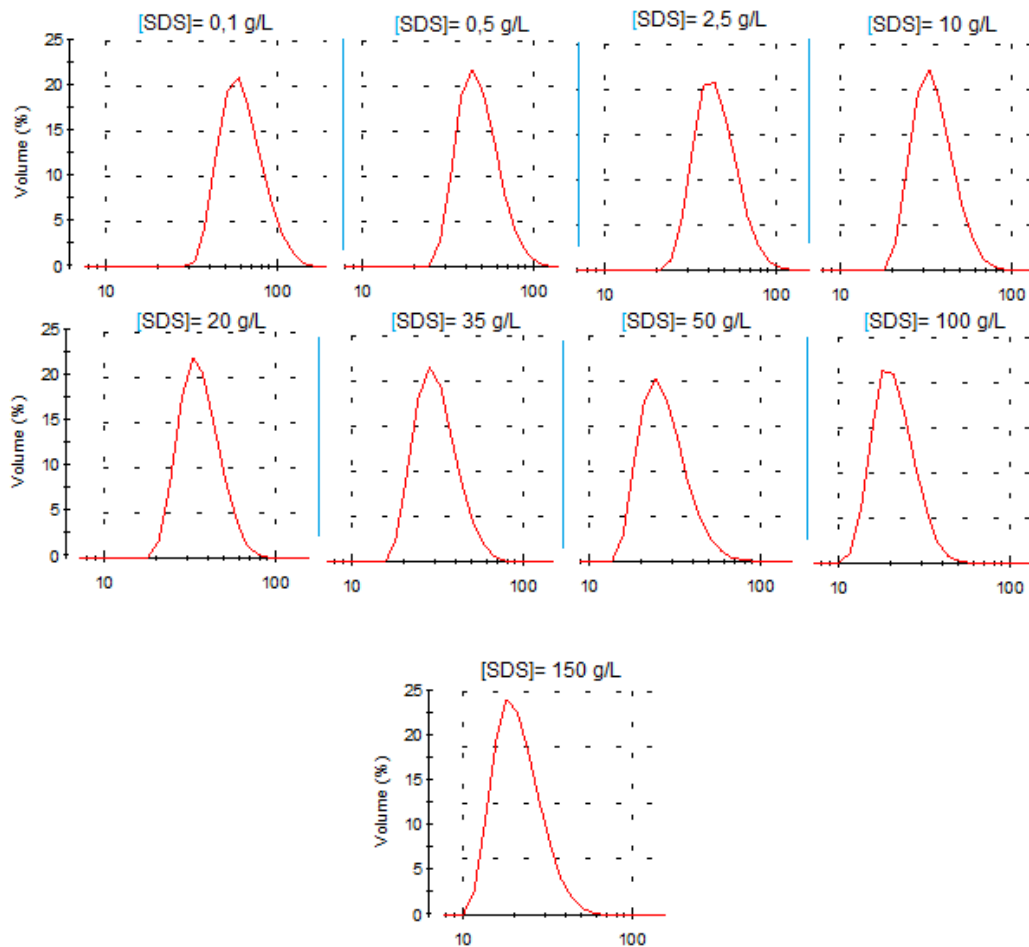
a: Índice de Polidispersidad

El índice de polidispersidad (PDI), es una estimación de la anchura adimensional de la distribución, en una escala de 0 a 1. Un valor PDI de 1 indica que el muestra tiene un tamaño muy amplio distribución, y puede contener grandes partículas o agregados que podrían ser sedimentando lentamente. Si este es el caso, la muestra no es adecuada para medir por DLS.

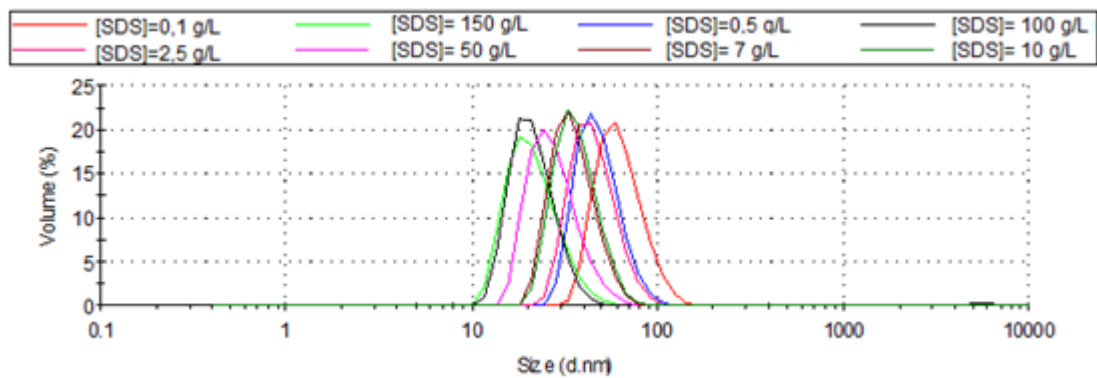
Tabla H3. Potencial Zeta.

	Potencial Zeta (mV)			
[SDS] (g/L)	1	2	3	Promedio
0,1	-56.6	-56.7	-56.6	-56.633
0,5	-53.7	-58.2	-55.8	-55.9
2,5	-55.4	-55.8	-53.6	-54.93
10	-53.7	-54.0	-54.4	-54.03
20	-60.2	-58.5	-57.3	-58.67
35	-67.1	-58.0	-56.1	-60.4
50	-65.7	-66.4	-56.9	-63
100	-97.3	-88.9	-86.2	-90.8
150	-107	-103	-106	-105.33

ANEXO I. Distribución por volumen de las microemulsiones obtenidas.

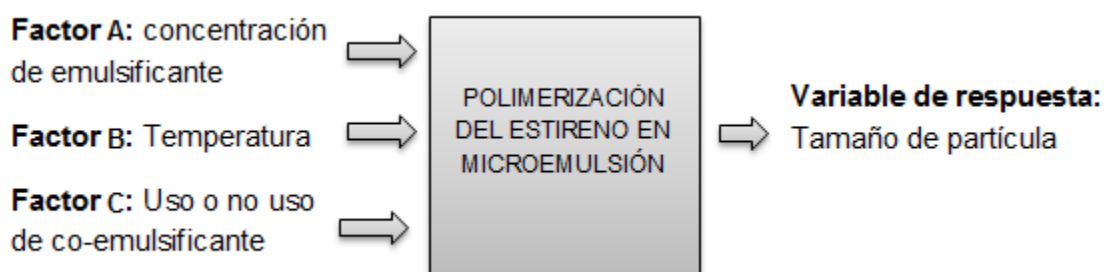


Distribuciones en simultaneo:



ANEXO J. Resultados Diseño factorial 2³.

Un diseño factorial se hace con el fin de evaluar la influencia de una o más variables en otra variable de interés, para este caso se evalúa la influencia de la concentración de emulsificante, la temperatura de reacción y el uso o no uso de co-emulsificante sobre el tamaño de partícula en las microemulsiones de Poliestireno.



Para ejecutar el diseño factorial, se debe especificar los niveles en cada uno de los factores que se van a estudiar, es decir, los valores del factor que se va a utilizar en los experimentos. Para ejecutar un diseño factorial completo, se debe llevar a cabo experimentos en todas lo posible combinaciones de los niveles del factor. Como se puede observar en la siguiente tabla.

Corrida				FACTORES			\bar{D}_p (nm)		Promedio	Diferencia
	1	2	3	A	B	C	Corrida 1	Corrida 2		
1	-1	-1	-1	75	60	Sin	38,75	37,59	38,17	1,16
2	1	-1	-1	375	60	Sin	39,36	37,19	38,275	2,17
3	-1	1	-1	75	80	Sin	28,46	27,72	28,09	0,74
4	1	1	-1	375	80	Sin	25,2	24,62	24,91	0,58
5	-1	-1	1	75	60	Con	37,86	36,85	37,355	1,01
6	1	-1	1	375	60	Con	35,08	34,34	34,71	0,74
7	-1	1	1	75	80	Con	32,44	30,12	31,28	2,32
8	1	1	1	375	80	Con	24,99	24,33	24,66	0,66

La herramienta estadística Statgraphics centurión XV genera la posibilidad de tener un análisis detallado de los efectos que tiene los factores sobre la variable de respuesta y sus respectivas interacciones.

El gráfico de Efectos Principales es uno de los más importantes: Se presenta como la respuesta predicha. Varía cuando cada uno de los factores del modelo cambia del nivel bajo al alto, con todos los demás factores fijados en el centro de la región experimental (un punto medio entre el nivel bajo y alto). Cuando todos los factores Son graficados, es más fácil juzgar cuales factores tienen el más alto impacto (Figura I₁).

Figura J₁. Efectos principales sobre el tamaño de partícula.

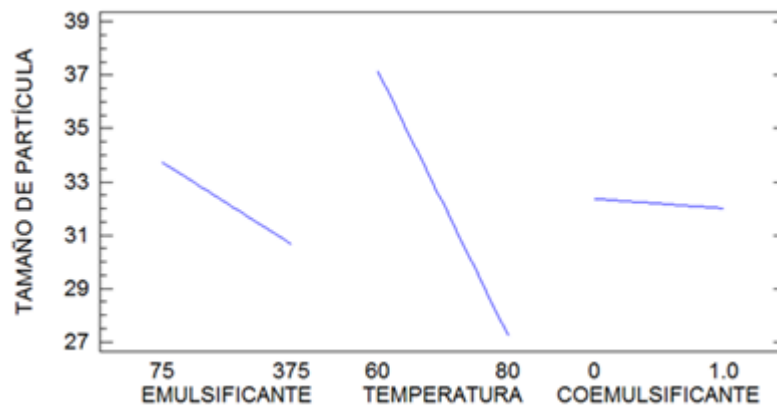
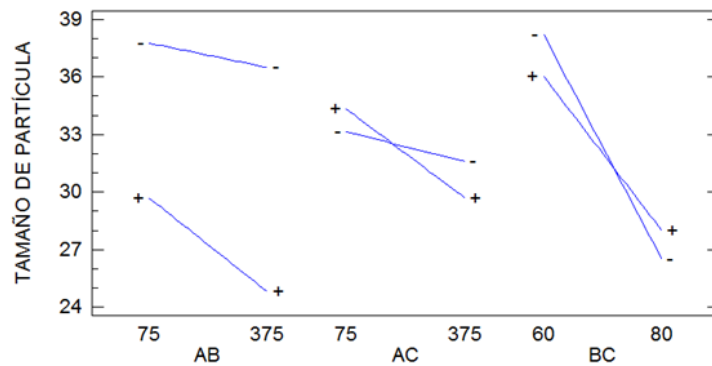


Gráfico de Interacción

Cuando existen interacciones significativas en los factores experimentales, el gráfico de efectos principales cuenta toda la historia sobre los factores que interactúan e incluso pueden ser engañosos. En tales casos, un Gráfico de Interacción debe producirse para cada par de factores (Figura I₂). Si dos factores no interactúan, el efecto de un factor no dependerá sobre el nivel del otro y las dos líneas sobre el gráfico de interacción deberán ser aproximadamente paralelas como lo ilustra la interacción entre el factor A (concentración de emulsificante) y B

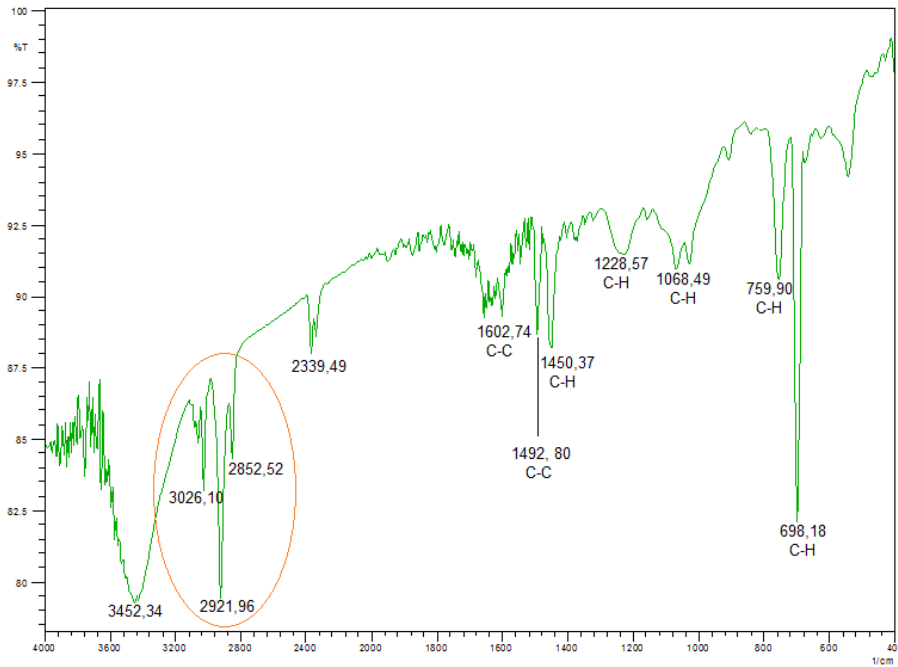
(Temperatura). Por el contrario si los factores interactúan, las líneas no serán paralelas e incluso pueden cruzarse como ocurre con la interacción AC y BC. Se dice que cuando entre dos factores hay interacción significativa, hay un aumento en la variable de respuesta (Tamaño de partícula), como para el presente trabajo lo importante es la disminución y no el aumento del tamaño de partícula, son significativos los factores que presentan una menor interacción. Pero del grafico de Pareto se concluye que las interacciones no son estadísticamente significativas sobre la disminución del tamaño de partícula.

Figura J₂. Interacciones entre los factores.



ANEXO K. Resultados del IR, TGA y DSC del Poliestireno obtenido.

Espectro Infrarrojo del Poliestireno obtenido:



Resultados de los análisis TGA (Grafica verde) y DSC (Grafica azul)

