

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA PROPORCIÓN Y LONGITUD DE CADENA DEL
ÁCIDO GRASO EN LAS CARACTERÍSTICAS ANFIFÍLICAS DEL
POLIGLICEROL ÉSTER**

ANGIE CAROLINA ARÉVALO VACA

MARLENY MERCEDES SÁNCHEZ PEÑA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA PROPORCIÓN Y LONGITUD DE CADENA DEL
ÁCIDO GRASO EN LAS CARACTERÍSTICAS ANFIFÍLICAS DEL
POLIGLICEROL ÉSTER**

ANGIE CAROLINA ARÉVALO VACA

MARLENY MERCEDES SÁNCHEZ PEÑA

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

Director

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico Ph. D**

Codirectora

**DIANA ALEJANDRA ROJAS AVELLANEDA
Ingeniera Química**

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

2015

DEDICADO

A Dios por darme la valentía y constancia para saber aprovechar todos los instantes durante mis estudios, por mostrarme día a día que con humildad, paciencia y sabiduría todo es posible. Por la vida y por todas las bendiciones recibidas en todo este tiempo, además por permitir que durante todo el camino para este logro tan importante y hasta hoy día cuente con la presencia, el apoyo y todo el amor de mi familia.

A lo máspreciado, mis padres, Néstor Julio Arévalo y María Damaris Vaca, quiero expresar mis más sinceros agradecimientos por todo el esfuerzo, dedicación, por cada palabra de ánimo para seguir siempre adelante, por todo su amor y confianza. Gracias a ustedes he llegado hasta aquí, cumpliendo una más de las metas trazadas para mi vida.

A mi hermanito querido, por su ayuda incondicional, consejos, enseñanzas y aportes a mis conocimientos, por su compañía y por compartir infinitos momentos conmigo.

A todos mis amigos, gracias por todos los momentos compartidos, yo sé que muchos de nosotros tomaremos diferentes caminos, pero sea cual sea el camino siempre los voy a llevar en mi mente y mi corazón.

A mis profesores y profesoras quienes aportaron muchas cosas valiosas a mi vida y contribuyeron con mi formación como persona y ahora como profesional.

En fin, son muchas las personas especiales a las que quisiera agradecer su amistad, apoyo y compañía, no solo en esta etapa sino en muchas de mi vida. Algunas están aún conmigo y otras en mis recuerdos y corazón, pero sin importar donde estén saben que siempre los llevo presentes.

Angie.

DEDICADO

A Dios, por darme la oportunidad de culminar con éxito mi carrera profesional, por acompañarme durante este proceso dándome salud, fortaleza, sabiduría y entendimiento.

Por mantener junto a mí a mi familia y amigos.

A mis padres Martín Sánchez, Mercedes Peña y a mis hermanos, por su apoyo incondicional, su cariño, sus consejos y su compañía en cada momento. Por todo el esfuerzo realizado para contribuir con este gran logro.

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

A mis amigos (as), por los momentos compartidos, por sus enseñanzas, su apoyo y compañía.

A la familia Arévalo Vaca, por el cariño y la confianza que me brindaron en estos años de estudio, por acogerme en su hogar y compartir momentos importantes en mi vida.

A mi compañera de trabajo, Carolina, por ser también mi amiga, por su esfuerzo y dedicación en esta etapa final y por todo lo vivido en estos años.

Marleny

AGRADECIMIENTOS

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

Al Doctor Gustavo Ramírez Caballero por su amistad, su apoyo, su acompañamiento y todos los conocimientos brindados. Gracias por acogernos dentro del Grupo de Investigación en Polímeros y darnos la oportunidad de llevar a cabo este proyecto.

A la ingeniera Diana Alejandra Rojas Avellaneda por su compromiso, interés, disponibilidad, paciencia y apoyo brindado durante todo el proceso de desarrollo de esta investigación. Gracias por sus valiosos aportes.

A la ingeniera Carolina Ardila Suárez por su interés, sus consejos, sus correcciones y el apoyo que nos brindó. Gracias por sus valiosos aportes.

A la profesional Natalia Bedoya por su colaboración y asesoría en el manejo de equipos de caracterización.

Al Grupo de Investigación en Polímeros por aceptarnos y confiar en nuestras capacidades para representarlos mediante el desarrollo de esta investigación.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	17
1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	24
1.1 REACTIVOS.....	24
1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO	24
1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
1.3.1 Reacciones de polimerización y esterificación.....	25
1.3.2 Lavado del poliglicerol éster.	26
1.3.3 Diseño de experimentos.	26
1.4 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO OBTENIDO	27
1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	27
1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	27
1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	27
1.5 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE	28
1.5.1 Preparación de emulsiones.	28
1.5.2 Potencial zeta mediante dispersión de luz dinámica (DLS).	28
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL PGE	29
2.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	29
2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	30
2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	33
2.2 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE	35
2.2.1 Estabilización de emulsiones.....	35
2.2.2 Análisis estadístico del potencial zeta.	36
2.2.3 Selección de las mejores condiciones de síntesis del PGE y preparación de las emulsiones, según los resultados del potencial zeta.....	39
2.2.4 Prueba del tiempo de ruptura de la emulsión.	40
2.2.5 Análisis del mecanismo de ruptura para las emulsiones.....	43
3. CONCLUSIONES	46
4. RECOMENDACIONES	47

CITAS BIBLIOGRÁFICAS48
BIBLIOGRAFÍA.....53
ANEXOS58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ruta de síntesis de poliglicerol.....	18
Figura 2. Estructura básica de una molécula anfifílica.	21
Figura 3. Tipos de emulsión.	22
Figura 4. Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización del PGE.	24
Figura 5. Montaje para la polimerización y esterificación del glicerol.	25
Figura 6. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizados con ácido decanoico.	29
Figura 7. Termograma obtenido mediante DSC para el PGE sintetizado a la razón molar 1:0,2 con ácido hexanoico.	31
Figura 8. Termograma obtenido mediante DSC durante el segundo calentamiento del PGE sintetizado a la relación molar 1:0,5 con AH, AD y AE.....	32
Figura 9. Termogramas obtenidos mediante TGA para el PGE sintetizado a la relación molar 1:0,5 con AH, AD y AE.	34
Figura 10. Potenciales zeta obtenidos a 25°C para las emulsiones preliminares preparadas con 10% de PGE como emulsificante.	38
Figura 11. Tiempos de ruptura de las emulsiones que presentaron mejores resultados.....	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Niveles y factores del diseño de experimentos.	26
Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea para los PGE sintetizados con los diferentes ácidos.....	33
Tabla 3. Efecto de los diferentes factores analizados sobre el potencial zeta.....	36
Tabla 4. Tiempos de ruptura para las emulsiones con PGE _{AH, 1:0.8}	41
Tabla 5. Tiempos de ruptura para las emulsiones con PGE _{AD, 1:0,8}	42
Tabla 6. Tiempos de ruptura para las emulsiones con PGE _{AE, 1:0.2}	43

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Polimerización de glicerol y esterificación del poliglicerol.

Anexo B. Proceso de secado de glicerol.

Anexo C. Cálculo de la cantidad de ácido requerido.

Anexo D. Tiempos de reacción de esterificación con los diferentes ácidos.

Anexo E. Protocolo para la preparación de emulsiones.

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

Anexo G. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizados con AH y AE.

Anexo H. Termogramas DSC obtenidos de los PGE sintetizados con los diferentes ácidos grasos empleados.

Anexo I. Termogramas TGA obtenidos de los PGE sintetizados con los diferentes ácidos grasos empleados.

Anexo J. Potenciales zeta para las emulsiones preliminares.

Anexo K. Potenciales zeta para las nuevas emulsiones.

ABREVIATURAS

PG Poliglicerol.

PGE Poliglicerol éster.

AH Ácido hexanoico.

AD Ácido decanoico.

AE Ácido esteárico.

O/W Emulsión tipo aceite en agua (por sus siglas en inglés).

W/O Emulsión tipo agua en aceite (por sus siglas en inglés).

RM Relación molar.

IR Espectroscopía Infrarroja.

DSC Calorimetría Diferencial de Barrido.

TGA Análisis termogravimétrico.

Tg Temperatura de transición vítrea.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA PROPORCIÓN Y LONGITUD DE CADENA DEL ÁCIDO GRASO EN LAS CARACTERÍSTICAS ANFIFÍLICAS DEL POLIGLICEROL ÉSTER*

AUTORES: ANGIE CAROLINA ARÉVALO VACA
MARLENY MERCEDES SÁNCHEZ PEÑA**

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

DESCRIPCIÓN:

En esta investigación se modificó la estructura del poliglicerol mediante la esterificación con ácidos grasos de diferente longitud de cadena y variando las relaciones molares (OH/COOH), obteniéndose poliglicerol éster (PGE) con características anfifílicas. Las moléculas anfifílicas presentan una estructura que está compuesta por una parte hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (apolar). Esta característica hace que sean atractivas para utilizarse en gran variedad de aplicaciones.

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

De acuerdo a la estructura química que presentó el PGE obtenido, se comprueba la presencia de grupos O-H (parte polar) y grupos C-H (parte apolar), confirmando la dualidad polar-apolar característica de las moléculas anfifílicas. Con el análisis termogravimétrico se determinó que a mayor longitud de cadena del ácido graso, el polímero es más estable térmicamente. Se concluye que el polímero modificado con ácido decanoico (longitud de cadena intermedia) presenta valores de potencial zeta más negativos y probablemente garantiza la obtención de emulsiones más estables. Finalmente se determinó la posible existencia de una relación entre la longitud de cadena del ácido graso y el grado de esterificación, dependiendo de esta relación, los valores de potencial zeta varían considerablemente.

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

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

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF FATTY ACID RATIO AND CHAIN LENGTH EFFECT ON AMPHIPHILIC POLYGLYCEROL ESTER FEATURES*

AUTHORS: ANGIE CAROLINA ARÉVALO VACA
MARLENY MERCEDES SÁNCHEZ PEÑA**

KEY WORDS: glycerol, polyglycerol esterification, amphiphilic molecules, hexanoic acid, decanoic acid, stearic acid, zeta potential.

DESCRIPTION:

In this investigation, polyglycerol structure was modified by esterification with different chain length fatty acids. The molar ratios (OH / COOH) were varied to yield polyglycerol ester (PGE) with amphiphilic characteristics. Therefore, synthesized amphiphilic molecules have a structure which is comprised of a hydrophilic moiety (polar) and other hydrophobic (nonpolar). This feature makes them attractive for use in many applications.

The chemical structure of obtained polymers was determined by infrared spectroscopy, the glass transition temperatures were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and weight loss by thermogravimetric analysis (TGA). The ability of these materials to stabilize emulsions was evaluated; the zeta potential value was calculated by dynamic light scattering (DLS). A statistical analysis was performed with these results.

According to the chemical structure of obtained PGE, It is found the presence of OH groups (polar part) and CH (nonpolar part) groups, confirming the polar- nonpolar duality property of the amphiphilic molecules. With thermogravimetric analysis was determined that the longer the fatty acid chain is, the more stable the polymers are. As a conclusion, the modified polymer decanoic acid (intermediate chain length) exhibits values more negative zeta potential and probably guarantees the obtention of more stable emulsions. Finally, the possible correlation between the fatty acid chain length and the degree of esterification; depending on this relationship, it was determined that the zeta potential values vary considerably.

*Graduation project to qualify for the degree in Chemical Engineering.

** Faculty of physic and chemical engineering. School of Chemical Engineering. Director. PhD Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Co-director: Engineer Diana Alejandra Rojas Avellaneda.

INTRODUCCIÓN

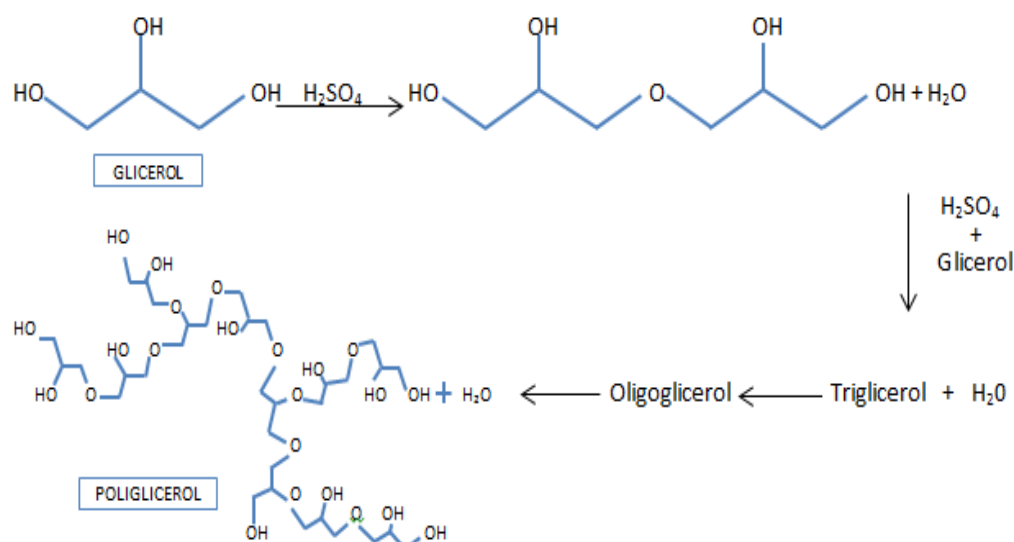
El presente trabajo busca estudiar el efecto sobre las características anfífilas del polímero, al modificar el poliglicerol (PG) con ácidos grasos de diferente longitud de cadena a distintos grados de esterificación. La síntesis del poliglicerol se desarrolla usando glicerol como materia prima en busca de dar un valor agregado a este importante subproducto de la industria del biodiesel, donde se estima que el 10% de la producción total corresponde a glicerol. Según estudios realizados la producción de este biocombustible pasó de 959 a 15760 millones de litros de 2001 a 2009 [1], generando una sobre oferta de glicerol, ocasionando precios bajos y garantizando de esta manera su disponibilidad para diversos procesos y el aprovechamiento en numerosas investigaciones [2].

El glicerol o propanotriol posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario que proporcionan altas posibilidades de reacción haciéndolo un compuesto que debido a su alta funcionalidad es candidato para diversas aplicaciones, dentro de las cuales se encuentra su uso como humectante, lubricante o espesante. También se reporta su uso en industrias de disolventes y en la síntesis de poliuretanos y fármacos [1,2] destacando que es un material muy estable, amigable con el medio ambiente y con un grado de toxicidad muy bajo [1].

Con el fin de contribuir al desarrollo de la transformación del glicerol en compuestos químicos con valor agregado, se han desarrollado rutas de conversión como la hidrogenólisis para la obtención de propanodiol y producción de metanol; deshidratación para la fabricación de monohidroxiacetona; esterificación para éteres de glicerol; polimerización a poligliceroles y ésteres de poliglicerol, así como el craqueo para olefinas y parafinas y el reformado para la producción de hidrógeno [3].

Entre los derivados del glicerol con mayor importancia industrial se encuentra el políglicerol, un polímero sintetizado por medio de la reacción por etapas del glicerol en presencia de un catalizador ácido, básico e incluso heterogéneo [4]. La polimerización se da cuando unidades del glicerol son condensadas por medio de grupos hidroxilo, formando éteres que pueden tener cadenas carbonadas de longitud variada. Dichas cadenas siguen creciendo por combinación con otras cadenas formando de esta forma los dímeros, trímeros y así hasta llegar a convertirse en políglicerol, como se puede observar en la figura 1.

Figura 1. Ruta de síntesis de políglicerol.



Para el desarrollo de esta investigación la síntesis del polímero se lleva a cabo en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, de acuerdo con Salehpour y Dubé, quienes concluyeron en sus estudios que el medio ácido como catalizador presenta mejores resultados de pesos moleculares, conversión y tiempos de reacción [4].

Dentro de las principales características del políglicerol, está el hecho de que en su estructura presenta gran número de grupos hidroxilos unidos por enlaces éter,

lo cual le confiere el carácter polar al material [5] y además le proporcionan la capacidad de modificarse por medio de distintas reacciones como la esterificación con otros alcoholes [6] y la esterificación con ácidos grasos [7]. Este último tipo de reacción permite obtener una gran variedad de polímeros, donde se destacan los hidrogeles y las moléculas anfifílicas. Para el caso específico de esta investigación se modificó la estructura del poliglicerol por medio de la reacción de esterificación haciendo uso de ácidos grasos de longitud variable, obteniéndose una variedad de polímeros que presentan características de una molécula anfifílica, puesto que su estructura posee partes polares y no polares.

Este tipo de moléculas también ha sido estudiado por autores como Sunder, Krämer, et al, en la producción de nanocápsulas anfifílicas a partir de poliglicerol hiperramificado proveniente de la apertura del anillo de glicidol (monómero tóxico) [8], encontrando polímeros de alta funcionalidad y altos pesos moleculares. Estudios similares realizaron Mecking y colaboradores al sintetizar polímeros anfifílicos hiperramificados mediante la polimerización aniónica de glicidol y esterificación con ácidos grasos de cadena larga; este polímero se estudia en la preparación de coloides de paladio y su aplicación en catálisis [9]. Otros estudios reportan un amplio campo de aplicaciones en alimentos, cosméticos y estabilizantes. Además, se han realizado investigaciones para su posible uso en biomedicina [10,11], recuperación de petróleo, procesos de separación [11,12], tratamientos de agua [13] y en la preparación de emulsiones [14].

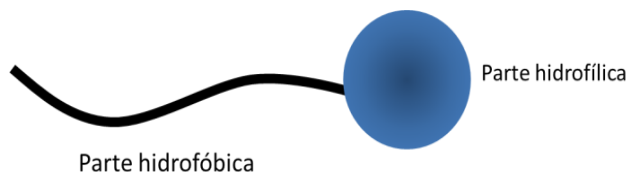
Por otra parte, es importante resaltar la labor del Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander, donde se han realizado numerosos estudios para el análisis de la síntesis de poliglicerol estudiando efectos de la temperatura y el catalizador en las propiedades morfológicas del polímero [15]. También se han sintetizado hidrogeles [16], oilgeles [17], poliuretano [18] y ésteres de poliglicerol (PGE). Este último fue investigado por Hernández y Rojas [19] quienes lograron sintetizar moléculas anfifílicas a partir de

la esterificación parcial del poliglicerol con ácidos grasos saturados (esteárico) e insaturados (oleico), con el fin de evaluarlas cómo agentes emulsificantes. De este estudio se concluyó que la estructura de los ácidos desempeña un papel importante en la molécula de PGE y este efecto a la vez repercute en la estabilidad de las emulsiones preparadas con estos.

El PGE se sintetiza por reacciones de esterificación directa con ácidos grasos, obteniéndose una mezcla de composición y propiedades variables según los ácidos usados y el grado de polimerización, dando como resultado polímeros muy solubles en agua o muy solubles en grasas [20,21]. El proceso consta de dos etapas consecutivas donde primero se da la polimerización del glicerol para obtener poliglicerol, el cual es totalmente polar. Finalmente, por medio de la reacción de esterificación algunos de los grupos hidroxilo del poliglicerol son sustituidos por las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos, proporcionando la parte no polar dentro del nuevo material. Estas reacciones se llevan a cabo en presencia del mismo catalizador (ácido sulfúrico) siendo necesaria su adición una sola vez, es decir, la misma cantidad tiene la capacidad de catalizar las dos reacciones.

Para comprender la estructura del PGE se analizan las moléculas anfifílicas que presentan una doble afinidad, puesto que tiene dos partes (figura 2), un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P o N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, amina, amida, entre otros, y un grupo apolar que es, en general, un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquilbenceno, que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno [22]. La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente como parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario, el grupo apolar se conoce como la parte hidrófoba o lipofílica y es una cadena hidrocarbonada lineal (aunque en algunos casos puede ser ramificada) [23].

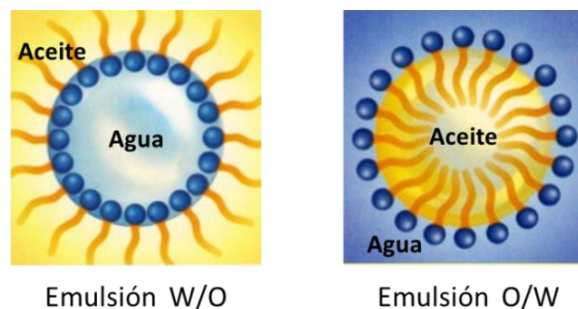
Figura 2. Estructura básica de una molécula anfifílica.



Es importante resaltar que todos los emulsificantes o tensioactivos son compuestos anfifílicos, pero no todos los compuestos anfifílicos se pueden considerar emulsificantes. Para ser considerada así, es indispensable que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, lo que quiere decir, que debe existir un balance entre las partes hidrofóbicas e hidrofílicas [24,25]. Los tensioactivos se usan en la elaboración de emulsiones donde cumplen funciones como favorecer la formación de gotas pequeñas que al situarse en la interfase garantizan la estabilidad previniendo la coalescencia de las gotas que forman la fase dispersa. Se puede decir entonces que una emulsión se trata de una dispersión termodinámicamente estable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles.

Generalmente, una emulsión está compuesta por agua y aceite que se distribuyen en dos fases, dispersa o continua, dando lugar a dos tipos de emulsiones como se puede observar en la figura 3. Se trata de emulsiones aceite (oil) en agua (water) (O/W) cuando la fase dispersa es aceite y la fase continua es agua, mientras que será inversa (W/O) cuando la fase dispersa sea agua y la fase continua aceite [26,27]. Según el estudio realizado por Hernández y Rojas se encontró que el PGE es capaz de estabilizar las emulsiones principalmente por el mecanismo de repulsión estérica y también por la atracción electrostática [19].

Figura 3. Tipos de emulsión.



En dicho estudio se logró el objetivo de obtener moléculas anfifílicas con ácidos grasos de igual longitud de cadena. Ahora, mediante el desarrollo de esta nueva investigación se busca estudiar el efecto sobre estas moléculas al variar la longitud de cadena entre los ácidos a emplear y analizar su comportamiento como emulsificante. Para llevar a cabo la síntesis se propone un diseño experimental que consta de la evaluación de factores como la relación molar OH/COOH, es decir, la cantidad de grupos hidroxilo que serán sustituidos por las cadenas carbonadas del ácido, las cuales se establecen en 1:0,2; 1:0,5; 1:0,8 y el tipo de ácido graso, es decir el ácido hexanoico (AH), ácido decanoico (AD) y ácido esteárico (AE), con longitud de cadena de C6, C10 y C18, respectivamente. La reacción se realiza a 160°C usando ácido sulfúrico como catalizador. La variable de respuesta a este diseño es el potencial z, como una medida de la capacidad del material para estabilizar un sistema agua/aceite.

La caracterización del PGE se realiza mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). La evaluación como emulsificante se determina mediante la realización de emulsiones y la medición del potencial z por medio de dispersión de luz dinámica (DLS).

El presente documento está constituido por tres partes, en primer lugar se presenta la metodología empleada para el desarrollo del diseño de experimentos

junto con los procedimientos de polimerización, esterificación y las técnicas de caracterización de los polímeros. La segunda parte consta de los resultados donde se analizan las propiedades finales del polímero, además se realiza un análisis de varianza ANOVA del potencial z para evaluar la capacidad de estabilizar sistemas agua-aceite. Finalmente se presentan las conclusiones y las recomendaciones del trabajo desarrollado.

1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

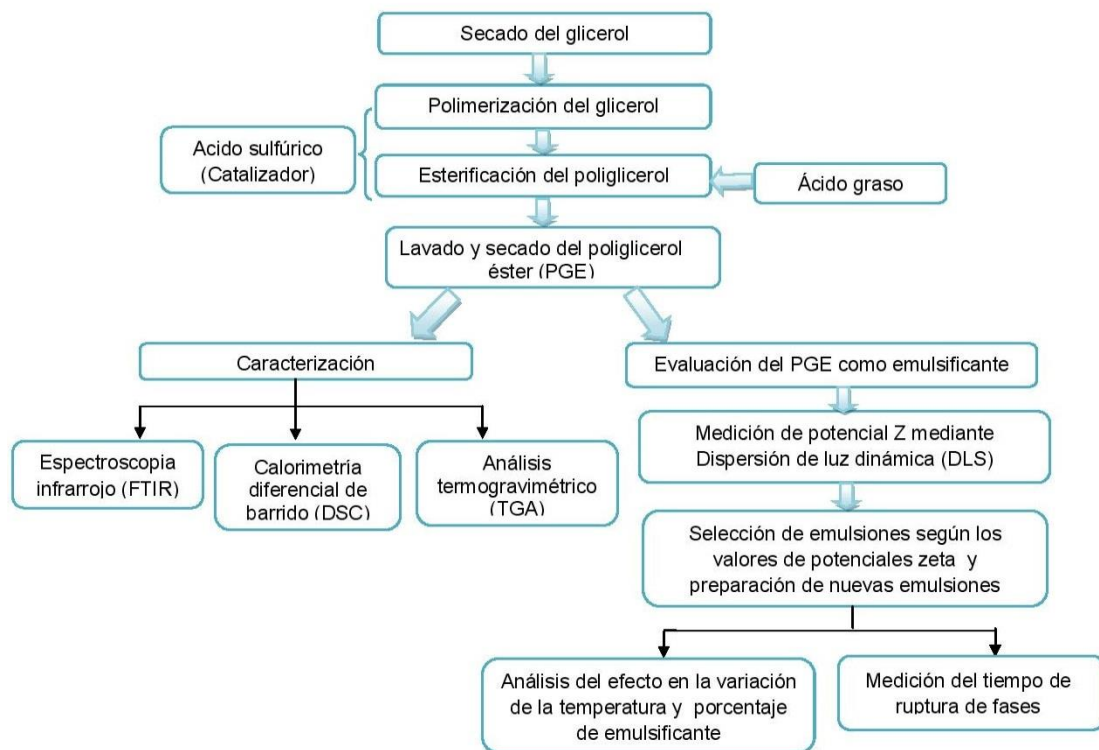
1.1 REACTIVOS

La etapa inicial experimental del trabajo se llevó a cabo utilizando glicerol al 85% (v/v) y ácido sulfúrico al 95% de pureza como catalizador. Para la esterificación se utilizaron los ácidos hexanoico con una pureza de 98% (Merck), decanoico al 98% (Merck) y esteárico al 97% (Merck).

1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

La figura 4 muestra la secuencia para obtener poliglicerol éster, así como la respectiva caracterización y demás pruebas realizadas al polímero.

Figura 4. Diagrama de flujo del proceso de síntesis y caracterización del PGE.

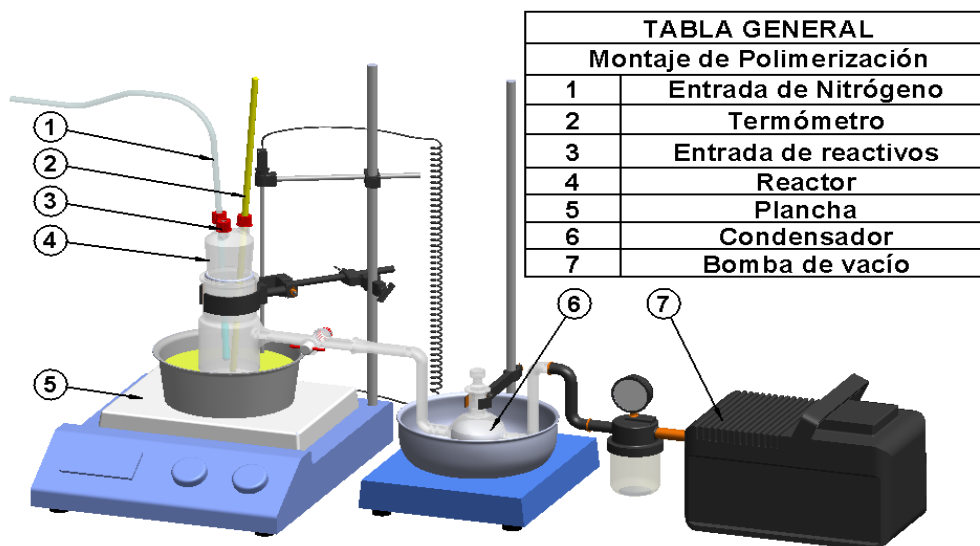


1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.3.1 Reacciones de polimerización y esterificación.

Estas reacciones se llevan a cabo en el montaje mostrado en la figura 5, el cual consta de un reactor de 50 ml ubicado sobre un baño termostático y cuenta con tres bocas: entrada de nitrógeno para lograr mantener una atmósfera inerte, ingreso de reactivos y control de temperatura. Además de esto, cuenta con una salida lateral la cual está conectada a un condensador y éste a su vez conectado a una bomba de vacío, con el fin de retirar el agua generada durante la reacción para favorecer la formación del producto deseado.

Figura 5. Montaje para la polimerización y esterificación del glicerol.



Las condiciones para las reacciones junto con el protocolo a seguir durante el procedimiento se encuentran en el anexo A. La materia prima es glicerol seco (anexo B) y como catalizador se usa ácido sulfúrico, tomando como base la revisión bibliográfica [4] y la experiencia del Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander. El cálculo para la cantidad de ácido graso usado en la esterificación se puede observar en el anexo C. El tiempo

necesario para la esterificación varía de acuerdo al ácido y a la relación molar, y puede encontrarse más detalladamente en el anexo D.

1.3.2 Lavado del poliglicerol éster.

Se realiza con agua destilada para eliminar gran parte del ácido sulfúrico presente. El proceso demora aproximadamente 24 horas, realizando cambio de agua hasta alcanzar un pH neutro. Posteriormente, se lleva la muestra al horno a una temperatura aproximada de 80°C, durante el tiempo que sea necesario para eliminar la mayor cantidad de agua posible.

1.3.3 Diseño de experimentos.

Se establece un diseño de experimentos 3^2 para observar el efecto de los ácidos grasos empleados y la variación en el porcentaje de esterificación, sobre las propiedades anfífilicas del polímero. Al realizar las diferentes combinaciones de los factores se tienen como resultado 9 pruebas, además se realiza una réplica para cada una.

Tabla 1. Niveles y factores del diseño de experimentos.

Niveles Factores	Bajo	Medio	Alto
Tipo de ácido	Hexanoico	Decanoico	Esteárico
Relación OH/COOH	1:0.2	1:0.5	1:0.8

1.4 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO OBTENIDO

1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Las muestras del poliglicerol éster obtenidas se analizaron en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR Tensor–Bruker con el fin de conocer su composición y observar la veracidad de la reacción mediante la amplitud y longitud de los picos presentados.

1.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Para realizar el análisis se empleó un equipo DSC Discovery, TA Instruments, Inc mediante el cual se desea obtener una lectura de la temperatura de transición vítrea de cada muestra de PGE. Para esto, se programó un método de calentamiento-enfriamiento que inicia desde -80 °C hasta 200 °C a razón de 5°C/min; posteriormente se enfría a razón de 10 °C/min desde 200 °C hasta -90 °C y finalmente se realizó un segundo calentamiento desde -90°C hasta 400 °C a la misma razón del primero. Durante todo el proceso se usa un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

Mediante éste análisis se registró de manera continua la pérdida de masa de las muestras colocadas en una atmósfera controlada en función de la temperatura. Se usó un equipo TGA Discovery, TA Instruments, Inc., en un rango de temperaturas de 30 a 600 °C a una velocidad constante de 10°C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno (50 ml / min) con el fin de evitar la degradación termooxidativa.

1.5 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE

1.5.1 Preparación de emulsiones.

Se usaron como fases acuosa y oleosa agua destilada y aceite de palma, respectivamente. Se planteó un diseño de experimentos 3^3 donde se evaluó el tipo de ácido, la relación molar y la relación entre las fases agua/aceite (10/90; 50/50; 90/10), tomando 10% p/v (con respecto al volumen total de la emulsión) de PGE como emulsificante (ver anexo E). Con los resultados de este diseño se realizaron pruebas de potencial zeta y posteriormente se hizo un análisis estadístico con el fin de evaluar el efecto de la relación agua-aceite; el ácido graso (AH, AD y AE) y la relación molar OH/COOH (1:0,2, 1:0,5, 1:0,8) sobre el cambio en los valores de potencial.

Finalmente se eligió para cada polímero las condiciones que presentaron valores de potenciales zeta más favorables, para preparación de nuevas emulsiones variando la temperatura de emulsificación (25 y 50°C) y la concentración del polímero (1,5 y 10%) respecto al volumen total, con el fin de observar el efecto de estas variables sobre la estabilidad de la emulsión. Adicionalmente se realizó un registro del tiempo de ruptura, el cual es el tiempo que demora en darse la separación de fases, como una posible medida de la estabilidad.

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

Esta técnica permite evaluar la estabilidad física de una emulsión, gracias a la medición de la fuerza de repulsión existente entre las moléculas de las dispersiones a estudiar, mediante el uso de un equipo DLS Zetasizer nano ZS 90 Malvern con celdas de poliestireno. De cada emulsión preparada se tomaron 5 ml y se diluyeron en 150 ml de agua destilada, se midieron tanto el índice de refracción como el valor de absorbancia de cada una de ellas (Anexo F).

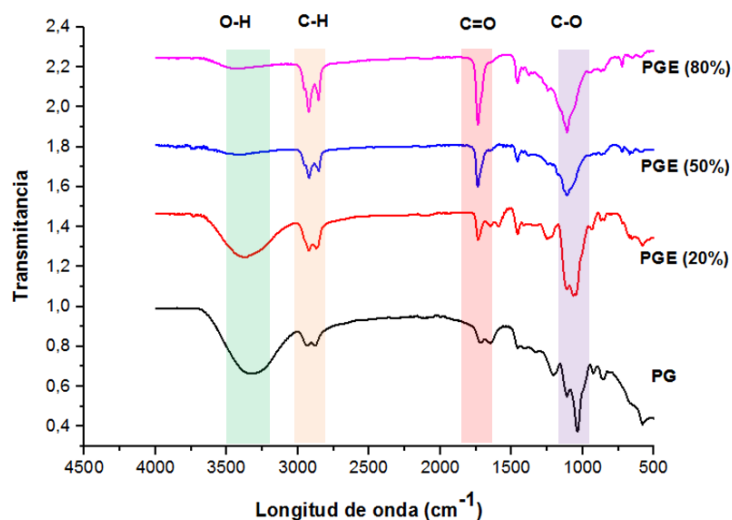
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL PGE

2.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 6 se presentan los espectros de los PGE sintetizados con ácido decanoico (AD) en comparación con el espectro del compuesto base, poliglicerol (PG). En las gráficas correspondientes al PGE se especifica el porcentaje (20, 50, 80%) al cual se esterificó.

Figura 6. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizados con ácido decanoico.



Se puede observar la banda característica del grupo hidroxilo O-H en la región comprendida entre 3679 y 3000 cm^{-1} , además del grupo éter C-O comprendido en el rango de 1200 a 850 cm^{-1} , estos enlaces son característicos de la estructura central del PG. También se distingue una región que abarca un rango de 3000 a 2846 cm^{-1} , correspondiente al grupo C-H que describe las cadenas carbonadas de los ácidos grasos. A una longitud de onda de 1739 cm^{-1} se encuentra el grupo

funcional C=O que representa los enlaces éster que se producen a partir de la reacción de esterificación.

En comparación con el espectro del PG, en los de PGE se observa que mayor grado de esterificación aumenta la intensidad de la banda C=O y la banda C-H ocurriendo al mismo tiempo una disminución de la banda del grupo O-H. Esto, porque en la reacción de esterificación los grupos OH reaccionan para formar enlaces éster y, por ende, se agregan cadenas hidrocarbonadas a la estructura del nuevo compuesto, aumentando el grupo C-H y disminuyendo los grupos O-H libres del polímero.

Para el caso de esterificación con ácido hexanoico y esteárico se encontró que los espectros tienen un comportamiento similar, notándose que al aumentar la longitud de la cadena del ácido graso también aumenta la intensidad de la banda C-H. Los espectros pueden observarse en el anexo G.

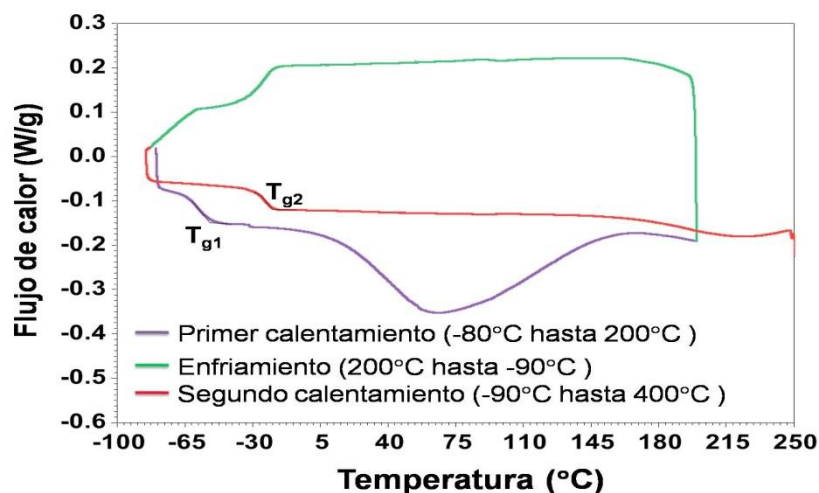
Mediante estos resultados se puede concluir que la reacción con los tres ácidos se dio satisfactoriamente, ya que la reacción de esterificación entre los grupos OH del PG y los COOH de los ácidos grasos se observa en la señal 1739 cm^{-1} (C=O). Además se confirma la obtención de moléculas anfifílicas, dada la presencia de los grupos funcionales O-H (polar) y C-H (no polar), los cuales describen la dualidad característica de una molécula anfifílica. De esta molécula también se puede decir que es no-iónica debido a que en presencia de agua, los grupos hidroxilo presentes, no suelen formar iones.

2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La figura 7 representa el termograma para la muestra de PGE sintetizado con AH a una relación molar (RM) de 1:0,2. Tal como se mencionó en la metodología, aquí

se puede apreciar el enfriamiento y los calentamientos realizados a la muestra. El primer calentamiento registra una temperatura de transición vítrea T_{g1} ($-54,499^{\circ}\text{C}$) del material, pero asociado a agua y restos de reactivos. Estos pueden ser evaporados por efecto de la temperatura y se puede observar por el cambio exotérmico (pico alrededor de los 80°C), proceso mediante el cual se logra borrar la historia térmica del material. Durante el enfriamiento el material vuelve a su estado vítreo, recuperando su estructura. Posteriormente, en el segundo calentamiento se registra la transición vítrea asociada únicamente al material, la cual es mayor a la registrada en el primer calentamiento T_{g2} (-22.169°C). De acuerdo a lo anterior, para las demás muestras se van presentar los resultados obtenidos únicamente en el segundo calentamiento.

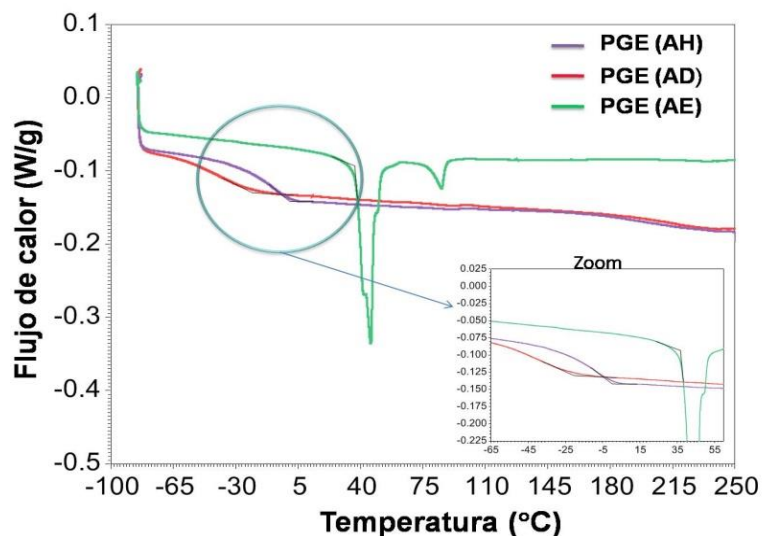
Figura 7. Termograma obtenido mediante DSC para el PGE sintetizado a la razón molar 1:0,2 con ácido hexanoico.



La figura 8 representa los termogramas del PGE sintetizado a la RM OH: COOH de 1:0,5, con los diferentes ácidos empleados. En la figura el eje correspondiente a la temperatura solo se muestra hasta 250°C por efectos de imagen, sin embargo, de ahí hasta 400°C lo que ocurre es la descomposición del polímero. Se aprecia que el PGE con AE presenta dos picos, siendo ambos probablemente picos de fusión, por esta razón se puede decir que el polímero probablemente

tenga una estructura de características amorfas y cristalinas. Esto puede suceder por la organización interna de las largas cadenas del ácido graso que no logran acomodarse uniformemente dentro de la red [27]. Además el ácido esteárico es un compuesto sólido a temperatura ambiente y al enfriarse se solidifica rápidamente lo cual puede impedir el ordenamiento interno. En cuanto a la T_g , parece ser que coincide donde empieza a formarse el primer pico.

Figura 8. Termograma obtenido mediante DSC durante el segundo calentamiento del PGE sintetizado a la relación molar 1:0,5 con AH, AD y AE.



Para el caso de los PGE sintetizados con AH y AD se observa la temperatura de transición vítrea, por tal razón se puede decir que se trata de materiales completamente amorfos, de acuerdo a lo reportado por López F [27]. Los termogramas donde se aprecia con más detalle estas características se pueden encontrar en el anexo H junto con su respectivo análisis.

En la tabla 2 se presentan las transiciones vítreas encontradas para todos los materiales sintetizados. Se observa que la T_g del PG (-2 °C) es mayor que las T_g de los ésteres de poliglicerol con AH, AD y menor a la T_g del polímero con AE,

por lo que probablemente la reacción de esterificación proporciona el desplazamiento de las temperaturas de transición vítrea.

Adicionalmente, se observa una tendencia en la variación de la T_g en función de la relación OH/COOH. Para el ácido hexanoico, la temperatura de transición es directamente proporcional al aumento en la relación OH/COOH, es decir a medida que hay más cadenas presentes en la estructura del polímero mayor es la transición vítrea, teoría que coincide con lo reportado por Sander, Bauer, et al [28]. Sin embargo, para el AD y AE ocurre lo contrario, probablemente estas diferencias se deban a lo reportado por Ardila [15], en donde se encontró que la transición vítrea de los materiales no depende solamente de la estructura, en este caso de la longitud de las cadenas, sino también de la funcionalidad aportada por los OH los cuales forman puentes de hidrógeno haciendo que la T_g disminuya. De esta manera, existe una competencia entre estos dos fenómenos, la cual se observa de forma significativa en los ácidos de mayor longitud de cadena.

Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea para los PGE sintetizados con los diferentes ácidos.

Temperatura de transición vítrea (°C)			
Compuesto	Relación OH/COOH		
	1:0.2	1:0.5	1:0.8
PGE (AH)	-20,88	-3,85	-3,58
PGE (AD)	-2,84	-22,19	-53,01
PGE (AE)	37,04	36,49	35,69
PG	-2		

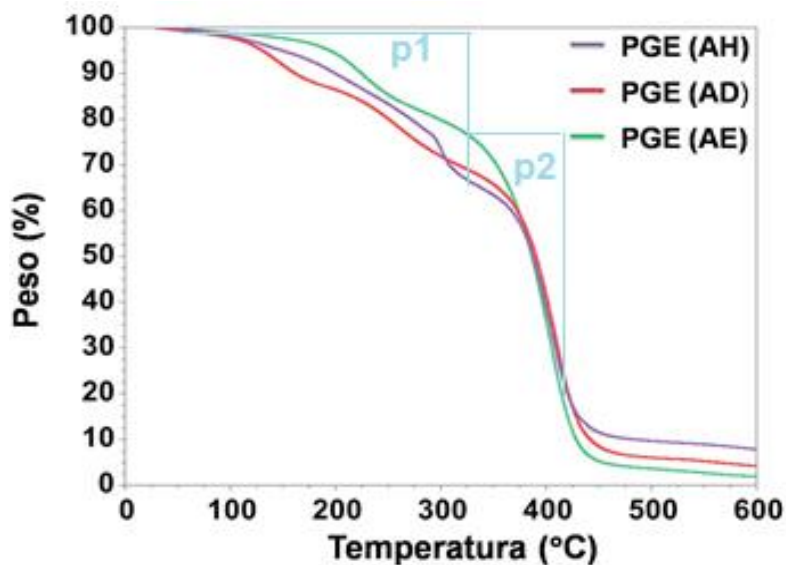
2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

En la figura 9 se muestran los termogramas para el PGE sintetizado a la relación OH:COOH de 1:0,5 con ácido hexanoico, decanoico y esteárico. En los tres termogramas se distinguen dos pérdidas de peso importantes, denotadas por los cambios de pendiente que presentan las curvas. La primera pérdida de peso (p_1)

es probablemente consecuencia de la evaporación de agua y de material que no se alcanzó a esterificar (ácido graso y/o poliglicerol).

La segunda pérdida de peso (p2) corresponde a la degradación del material. Se puede observar que a una temperatura aproximada de 300 °C (que podría ser la temperatura máxima de trabajo), todos los polímeros comienzan a descomponerse. También se aprecia que el PGE con AH es más inestable térmicamente puesto que pierde peso de forma más rápida, seguido del PGE con AD y por último el PGE con AE. Por tanto a medida que aumenta la longitud de cadena el polímero es más estable térmicamente, posiblemente debido a la organización interna del mismo y a las propiedades físicas de los ácidos grasos, ya que el AD y el AE son sólidos a temperatura ambiente. Los termogramas para la relaciones molares 1:0,2 y 1:0,8 se encuentran en el anexo I.

Figura 9. Termogramas obtenidos mediante TGA para el PGE sintetizado a la relación molar 1:0,5 con AH, AD y AE.



2.2 EVALUACIÓN DEL PGE COMO EMULSIFICANTE

Para mayor facilidad en adelante se utilizará la nomenclatura PGE x, y para identificar las características de las emulsiones preparadas, donde x hace referencia al tipo de ácido graso y y la relación molar OH:COOH.

2.2.1 Estabilización de emulsiones.

Como se planteó en trabajos previos a esta investigación [19], las emulsiones que se realizan con emulsificantes no iónicos, como es el caso del PGE, presentan principalmente dos mecanismos de estabilización. El primero es la repulsión estérica, donde los polímeros añadidos al sistema se adsorben sobre la superficie de las partículas y previenen que éstas entren en contacto cercano [29,30]. Esto se logra por la repulsión entre los grupos hidrofílicos o lipofílicos, según el tipo de emulsión, proporcionando estabilidad a las emulsiones. Sin embargo, la existencia de los iones en las superficies de las partículas también puede ayudar en la estabilización a través de la repulsión electrostática debido a la distribución de especies cargadas en el sistema, como es el caso de mezclar dos líquidos con diferentes constantes dieléctricas [31].

Para cuantificar estos fenómenos se mide el potencial zeta, parámetro electrostático importante de las partículas suspendidas en un medio acuoso, como un índice de medida que evalúa la estabilidad de las dispersiones [32]. Si todas las partículas en suspensión tienen potencial zeta más negativo que -30 mV o más positivo que +30 mV, entonces tienden a repelerse entre sí y las partículas no se unen. Sin embargo, si las partículas tienen valores de potencial zeta bajos, en el rango de -30 y + 30 mV, no hay fuerza para impedir que las partículas se unan y por lo tanto van a flocular o coagular [29]. En este caso, esta medición se toma como base para determinar las posibles emulsiones con mayor estabilidad, para ser repetidas con el fin de profundizar su estudio.

2.2.2 Análisis estadístico del potencial zeta.

Con las emulsiones preliminares del diseño 3^3 (anexo E) se midió el potencial zeta y se realizó un análisis de varianza ANOVA, de un modelo lineal multinivel categórico generado por el programa DesignExpert 9.0.3, cuyos resultados se presentan en la tabla 3. Se puede observar que para el PGE con AH y AE todos los factores son significativos y, por tanto, afectan los valores de potencial z. Por ejemplo, para las emulsiones realizadas con 10% de PGE $AE_{1:0,2}$, a una relación agua-aceite de 10:90 el valor de potencial z es -74,3 mV mientras que a la relación 90:10 es -44,9 mV. Es decir que al cambiar de una relación W:O de 10:90 a 90:10 el potencial varía haciéndose más negativo, evidenciando que dicho factor tiene un efecto significativo sobre el potencial z. Para el PGE con AD el factor de mayor influencia en los resultados es la relación molar OH/COOH. Los valores de potencial zeta para las demás emulsiones se presentan en el anexo J.

Tabla 3. Efecto de los diferentes factores analizados sobre el potencial zeta.

RESULTADOS ANALISIS ANOVA			
FACTORES	VALOR P (25°C)		
	PGE (AH)	(PGE) AD	(PGE) AE
Modelo	< 0,0001	< 0.0001	< 0,0001
Relación W:O	< 0,0001	0.0002	< 0,0001
Relación OH:COOH	< 0,0001	< 0.0001	< 0,0001
Relación W:O/Relación OH:COOH	< 0,0001	0.0002	< 0,0001

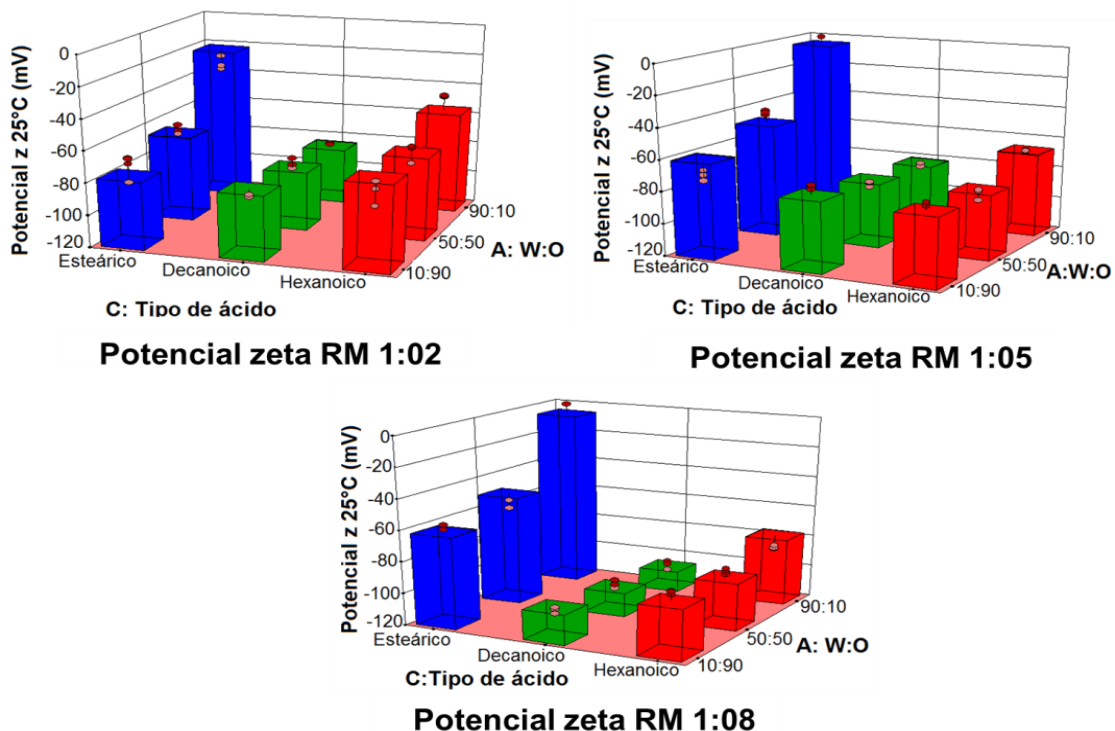
La figura 10 presenta una gráfica de barras con los resultados de potencial z para las diferentes emulsiones. Se puede decir que el PGE modificado con ácido decanoico es el que presenta valores de potencial zeta más negativos en todas las relaciones molares, seguido del PGE con AH y, por último, el PGE con AE. Esta tendencia puede darse debido a la longitud de cadena intermedia (C10) como

sucede con el AD, donde se presenta un equilibrio entre las partes polares y no polares que garantiza la obtención de resultados más negativos, es decir, que tiene características suficientes para mantener por más tiempo la estabilidad en una emulsión.

También se puede decir que con los polímeros sinterizados con AH y AD a medida que aumenta la relación molar, es decir, a mayor presencia de cadenas hidrocarbonadas en la estructura del nuevo compuesto, se favorece la obtención de potenciales zeta más negativos y probablemente emulsiones más estables. Esto puede suceder porque dichos polímeros tienen en sus estructuras cadenas relativamente cortas (C6 y C10) y al sintetizar PGE a bajas relaciones molares posiblemente no se favorezca el equilibrio entre las partes hidrofílicas e hidrofóbicas, por tanto, no presenta las características necesarias para mantener la estabilidad de un sistema agua-aceite, lo que si puede suceder cuando se esterifica a altas relaciones molares.

Para el AE la tendencia es inversa, a menor relación molar se presentan valores de potencial zeta más negativos. En la figura 10 se observa que a las RM 1:0,5 y 1:0,8 el potencial zeta para las emulsiones preparadas a la relación agua-aceite 90:10 es aproximadamente cero, puesto que no se logró formar la emulsión. Lo anterior puede estar relacionado con la extensa longitud de cadena (C18), puesto que al aumentar la relación molar existe una mayor presencia de cadenas carbonadas que proporcionan un desbalance en las propiedades anfifílicas del polímero, dando como resultado emulsiones poco estables. Según Duerr y colaboradores [33] ácidos grasos de cadenas largas le confieren al polímero un carácter hidrófobo pronunciado que causa que sea insoluble en agua, por tanto, mayor presencia de esta fase desfavorece la apropiada dispersión del polímero dentro de la emulsión. Por otra parte, se aprecia que este polímero posiblemente beneficia la formación de emulsiones donde exista mayor presencia de fase oleosa.

Figura 10. Potenciales zeta obtenidos a 25°C para las emulsiones preliminares preparadas con 10% de PGE como emulsificante.



Además de lo anterior, para el PGE modificado con AE, se había reportado en tesis anteriores que no podía ser caracterizado por medio del potencial z y que no presentaba buenos resultados como emulsificante [19]; sin embargo en el presente estudio fue posible la medición de potencial zeta y además se lograron preparar emulsiones visualmente estables. Estas diferencias con el trabajo previo pueden ser debido a que se realizaron cambios en el método de preparación de las emulsiones, ya que se aumentó la agitación de 500 rpm a 1500 rpm y el tiempo de agitación de 5 min a 15 min. Estas nuevas condiciones, proporcionaron una mayor capacidad de interacción entre las fases y el polímero, proporcionando mejores características a las emulsiones.

2.2.3 Selección de las mejores condiciones de síntesis del PGE y preparación de las emulsiones, según los resultados del potencial zeta.

De acuerdo a los valores de potencial z, los cuales proporcionan una estimación de la posible estabilidad de las emulsiones, se seleccionaron los casos con valores más negativos con el fin de estudiar el efecto de la longitud de cadena de los ácidos en la preparación de nuevas emulsiones.

Para el AH se seleccionó el polímero sintetizado a la relación molar 1:0,8 y una proporción de fases agua-aceite (W: O) 50:50. Para el AD se seleccionó el polímero sintetizado a la relación molar 1:0,8 y una proporción de fases (W: O) 50:50 y 90:10. En este caso se seleccionan dos relaciones agua/aceite debido a que este polímero presenta los valores de potencial z más negativos no sólo en todas las relaciones molares sino también en todas las relaciones W:O. Además porque entre los ácidos empleados, éste posee una longitud de cadena intermedia (C10), generando interés en cuanto a las características de las emulsiones que pueda formar, es decir, si su desempeño es favorable a mayor presencia de agua o de aceite.

Para el polímero sintetizado con AE se decide estudiar la relación molar 1:0,2 y todas las relaciones agua/aceite (10:90; 50:50 y 90:10). En este caso, se seleccionaron las tres relaciones W:O por dos motivos; primero porque en el trabajo previo [19] no se logró obtener emulsiones visualmente estables con este polímero probablemente por las condiciones de preparación. En segundo lugar, porque en las pruebas preliminares de esta investigación se obtuvieron emulsiones altamente viscosas en comparación a las obtenidas con los otros ácidos. Este hecho puede llegar a ampliar el rango de aplicación de este polímero en campos como agente plastificante, como aditivo en la preparación de lodos de perforación base aceite, o en las industrias de cosméticos y alimentos; sin

embargo, se requiere profundizar en esta investigación para conocer más el mecanismo de acción de este material.

2.2.4 Prueba del tiempo de ruptura de la emulsión.

Se preparan 30 emulsiones cada una de 10 ml con los PGE y las relaciones W/O antes mencionados a 25°C y a 50°C y variando la concentración de polímero en tres porcentajes 1, 5 y 10% respecto al volumen total. La variación de la temperatura se hace con el fin de saber cómo afecta esta variable la estabilidad de las emulsiones, ya que se ha encontrado que en algunos casos la temperatura no favorece las interacciones en la interface agua/aceite dando como resultado la ruptura de la emulsiones. Adicionalmente, se varía el porcentaje del polímero para ver el efecto de éste en la estabilidad.

La estabilidad se define como la capacidad que posee un sistema para mantener sus propiedades a través del tiempo por tal razón, durante la producción de las emulsiones se hizo un seguimiento del tiempo de ruptura como una estimación de dicha estabilidad. Se anotaron los cambios presentados al pasar el tiempo y se hizo un registro fotográfico.

2.2.4.1. Análisis del tiempo de ruptura para las emulsiones preparadas con PGE_{AH, 1:0.8}.

A partir de la tabla 4 se puede decir que, para las emulsiones PGE_{AH, 1:0.8} a 25°C, a medida que se disminuye la cantidad de PGE el tiempo de ruptura aumenta, mientras que en las emulsiones hechas a 50°C se observa lo contrario. Esto puede ser porque un aumento en la temperatura posiblemente favorece la formación de puentes de hidrógeno, ocasionando que las cadenas cortas y poco polares del polímero no logren equilibrarse con dichos enlaces, por esta razón la emulsión se rompe, causando la migración del emulsificante [34,35]. Por lo

anterior, a una temperatura mayor se necesitará más cantidad de PGE para lograr retardar el tiempo en el que se separan las fases.

Tabla 4. Tiempos de ruptura para las emulsiones con PGE_{AH, 1:0.8}

EMULSIÓN	% DE PGE	TIEMPO DE RUPTURA (min)	
		25 °C	50 °C
PGE _{AH,1:0.8, 50:50}	1	40	3
	5	26	15
	10	19	720 (12 h)

Por otra parte, puede apreciarse que a bajas temperaturas, pequeñas cantidades de PGE posiblemente son suficientes para estabilizar la emulsión. Por tanto, al aumentar la cantidad de emulsificante posiblemente se esté añadiendo un exceso, ocasionando dificultad en la dispersión del mismo dentro de la mezcla.

3.2.4.2. Análisis del tiempo de ruptura para las emulsiones preparadas con PGE_{AD 1:0,8}

En la tabla 5 puede apreciarse que para la relación W:O 50:50 para las emulsiones preparadas a 25°C, a mayor cantidad de polímero, mayor tiempo de ruptura, contrario a lo que se presenta a 50°C. Por otra parte, para la relación 90:10, a mayor cantidad de polímero, el tiempo de ruptura aumenta, tanto a 25 como a 50°C.

De forma general, para las emulsiones preparadas con PGE_{AD, 1:0,8} se observa que un aumento en la temperatura ocasiona tiempos de ruptura más bajos, una posible explicación a este comportamiento puede ser que a medida que se aumenta la temperatura las interacciones existentes entre las fases y los grupos funcionales del PGE son mayores y más fuertes, haciendo que la emulsión tienda a invertirse. Esto se evidencia con los valores de potencial zeta, ya que para la emulsión realizada con 10% de PGE y relación de fases 90:10, a 25°C presenta

un valor más negativo (-109,7 mV) que el valor medido a 50°C (-53,2 mV). Los datos de potencial zeta pueden consultarse en el anexo K.

Tabla 5. Tiempos de ruptura para las emulsiones con PGE_{AD, 1:0,8}

EMULSIÓN	% DE PGE	TIEMPO DE RUPTURA (min)	
		25 °C	50 °C
PGE _{AD, 1:0.8, 50:50}	1	2	50
	5	18	45
	10	150 (2,5 h)	7
PGE _{AD, 1:0.8, 90:10}	1	6	1
	5	19	4
	10	1440 (24 h)	14

En conclusión se puede decir que el PGE_{AD, 1:0,8} favorece la formación de emulsiones donde la fase acuosa está en mayor proporción, ya que al comparar las emulsiones a 25°C y 10% de PGE se observa que al pasar de una relación agua/aceite de 50:50 a 90:10 el tiempo de ruptura varía, siendo 2,5 horas y 24 horas respectivamente.

3.2.4.3. Análisis del tiempo de ruptura para las emulsiones preparadas con PGE_{AE, 1:0.2}

En la tabla 6 se observa que para las emulsiones preparadas a 25°C, cuando la relación agua-aceite es 10:90 al aumentar la cantidad de polímero, el tiempo de ruptura disminuye. Contrario a lo que sucede cuando la relación es 50:50 y 90:10. Esto probablemente ocurra porque en el primer caso se presenta un exceso de emulsificante y la uniformidad de la mezcla se pierde porque no todo el PGE se puede dispersar en el sistema dada la presencia de cadenas largas en la estructura. Mientras que a las otras dos relaciones a bajas cantidades de PGE no se garantizan las condiciones óptimas para mantener la estabilidad por mucho tiempo, lo cual puede ser causado por el aumento en la cantidad de fase polar

(agua) sumado a que el grado de esterificación en este caso es bajo (OH:COOH=0,2), lo que hace que las cadenas hidrofóbicas no sean capaces de proporcionar un equilibrio con la gran cantidad de grupos polares presentes.

Tabla 6. Tiempos de ruptura para las emulsiones con PGE_{AE, 1:0.2}.

EMULSIÓN	% DE PGE	TIEMPO DE RUPTURA (min)	
		25 °C	50 °C
PGE _{AE, 1:0.2, 10:90}	1	110	No se formó emulsión
	5	74	
	10	39	
PGE _{AE, 1:0.2, 50:50}	1	1	18
	5	2	1200 (20h)
	10	33	19
PGE _{AE, 1:0.2, 90:10}	1	5	1
	5	30	37
	10	27	1










Para la relación 10:90 a 50°C no se formó emulsión debido a la poca cantidad de agua presente, la cual es probable que se haya evaporado durante el proceso.

2.2.5 Análisis del mecanismo de ruptura para las emulsiones

La figura 11, presenta un registro fotográfico de los cambios presentados por cada emulsión a través del tiempo.

La primera fila corresponde a la emulsión preparada con PGE_{AH, 1:0.8} a 50°C. Se observa que al transcurso del tiempo la emulsión comienza a cambiar de color haciéndose cada vez más oscura y disminuyendo su viscosidad, tal como se observa a las 8 horas, sin embargo aún no ocurre una separación de las fases. El mecanismo de ruptura continúa de tal forma que al cabo de 12 horas ya inicia la separación, notándose una capa en el fondo que posiblemente está conformada por agua y cierta cantidad de PGE, mientras que la capa superior posiblemente es emulsión que no se ha separado aún.

Figura 11. Tiempos de ruptura de las emulsiones que presentaron mejores resultados.

Características de la emulsión	Tiempo de ruptura		
	Inicial	Intermedio	Final
Polímero: PGE AH,80% W:O (50/50) % PGE: 10% Temperatura: 50°C	 0 horas	 8 horas	 12 horas
Polímero: PGE AD,80% W:O (90/10) % PGE: 10% Temperatura: 25°C	 0 horas	 10 horas	 24 horas
Polímero: PGE AE,20% W:O (50/50) % PGE: 5% Temperatura: 50°C	 0 horas	 12 horas	 20 horas

La segunda fila muestra la emulsión preparada con PGE_{AD}, 1:0,8 a 25°C. Se observa que al transcurso del tiempo (10 horas) parte del PGE comienza a precipitarse muy lentamente, mientras que la capa superior se mantiene de manera uniforme, y se puede presumir que aún la emulsión es estable. Al cabo de 24 horas se observa en el fondo una capa un poco más clara compuesta posiblemente por agua y algo de polímero, en este momento se dice que ya no está estable. Cabe resaltar que esta emulsión presentó apariencia uniforme y su textura fue fluida durante todo el tiempo.

La última fila corresponde a la emulsión realizada con $\text{PGE}_{\text{AE}, 1:0,2}$ a 50°C . Se evidencia que existe uniformidad en toda la emulsión durante un periodo de 12 horas, momento en el cual se observa un cambio en la superficie tornándose de apariencia brillante, pero sin haber evidencia de separación de fases. Al transcurso de 20 horas se da finalmente la ruptura y se aprecia en la parte superior una capa de aceite y en el fondo una mezcla uniforme. Esta emulsión fue tornándose más viscosa con el paso del tiempo, característica que la diferencia de las demás.

Para finalizar se puede presumir que el mecanismo por medio del cual estas emulsiones llegan a la ruptura es la coalescencia. Este proceso se da por la fusión de varias gotas para formar gotas más grandes a causa de las colisiones entre partículas, ocasionando una disminución de la interfase líquido/líquido [26].

Es importante resaltar la posible existencia de una relación entre la longitud de cadena del ácido graso y el grado de esterificación, puesto que se pudo observar que para cadenas cortas como las de ácido hexanoico y decanoico la relación molar que presenta valores de potencial z más negativos es 1:0,8. Sin embargo para cadenas largas como el ácido esteárico se observa que a bajas relaciones molares (1:0,2), los potenciales z son más negativos en comparación a las demás relaciones. Este hecho se puede dar debido al balance lipofílico-hidrofílico que existe entre el PGE y los grupos funcionales de las fases, encontrándose que a cadenas cortas y relaciones molares altas este balance puede garantizar las características necesarias para lograr la estabilidad en la emulsión, lo mismo que puede darse cuando se esterifica con ácidos de cadenas largas a bajas relaciones molares OH/COOH.

3. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron moléculas anfifílicas mediante la esterificación del PG con ácidos grasos de diferente longitud de cadena, lo cual se comprueba mediante la identificación de grupos O-H (grupos polares) y C-H (grupos no polares), mediante espectroscopia infrarroja.
- A medida que aumenta la longitud de cadena del ácido graso, el polímero es más estable térmicamente, puesto que la pérdida de peso se presenta en forma más lenta, además presenta temperaturas de transición vítreas mayores.
- Con el desarrollo de la investigación se establece la posible existencia de una relación entre la longitud de cadena del ácido graso y el grado de esterificación, puesto que se pudo observar que para cadenas cortas como las de ácido hexanoico y decanoico la relación molar que presenta valores de potencial z más negativos es 1:0,8. Mientras que para el ácido esteárico se observa que a bajas relaciones molares (1:0,2), los potenciales z son más negativos en comparación a las demás relaciones.
- Mediante el análisis de los valores de potencial zeta se determinó que el polímero que presenta valores de potencial zeta más negativos en todas las relaciones OH:COOH y W:O es el modificado con ácido decanoico, seguido del PGE con AH y por último el PGE con AE. Esta tendencia puede suceder debido a que a una longitud de cadena intermedia como sucede con el AD (C₁₀), se presenta un balance lipofílico-hidrofílico que garantiza la obtención de emulsiones más estables.

4. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios de emulsiones a las mismas relaciones pero modificando el método de preparación, es decir, variando la velocidad y el tiempo de agitación, así como el mecanismo de agregación de una fase en otra.
- Estudiar el comportamiento de la emulsión realizando una mezcla entre PGE sintetizados con los diferentes ácidos y a diferentes relaciones molares, ya que algunos estudios reportan que la mezcla de emulsificantes proporciona mejores características y estabilidad a la emulsión.
- Realizar un estudio sobre la temperatura de inversión de fases de las emulsiones, puesto que se observó que el cambio de temperatura afecta considerablemente las propiedades de la emulsión.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POSADA, Jhon Alexander y CARDONA, Carlos Ariel. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. Manizales, (2010), Universidad Nacional de Colombia.
- [2] CIRIMINNA, Rosaria; KATRYNIOK, Benjamin; et al. Glycerol-Derived Renewable Polyglycerols: A Class of Versatile Chemicals of Wide Potential Application. En: Organic Process Research & Development, American Chemical Society. (06 Nov 2014); p. 1-16.
- [3] CARRAZO, Paola. M; GONZÁLEZ, Virginia y PICCHIO, Matías L. Evaluación de procesos de transformación de glicerina. Cordoba, Argentina, (2009), Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), Facultad Regional Villa María, Universidad Tecnológica Nacional.
- [4] SALEHPOUR, Somaieh. Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol. Ottawa, Canada, 2012, 261p. Trabajo de investigación (Doctor Of Philosophy In Chemical Engineering). University Of Ottawa. Department Of Chemical and Biological Engineering.
- [5] SALEHPOUR, Somaieh & DUBÉ, Marc. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular journals, Macromolecular Chemistry And Physics, 2011; p. 1284-1293.
- [6] Ethers of polyglycerols. Inventor: B. HARRIS. Fecha de solicitud: 25, Agosto, 1938. Estados Unidos. Patente de investigación US 2258892 A, 14, Octubre, 1941.
- [7] KUMAR Lok; DULLE Martin; et al. Structure of polyglycerol oleic acid ester nonionic surfactant reverse micelles in decane: growth control by headgroup size. En: Langmuir. (Feb. 2010); p. 7015—7024.

- [8] SUNDER, Alexander; KRÄMER, Michael; et al. Molecular Nanocapsules Based on Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerols. En: Institut für Makromolekulare Chemie. 1999; p. 3552-3555.
- [9] MECKING, Stefan; THOMANN, Ralf; et al. Preparation of Catalytically Active Palladium Nanoclusters in Compartments of Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerols. En: American Chemical Society.(Feb. 2000); p. 3958-3960.
- [10] SALMINEN, Arto; NYKÄNEN, Antti; et al. Characterization of amphiphilic hydrocarbon modified Poly(ethylene glycol) synthesized through ring-opening reaction of 2-(1-octadecenyl)succinic anhydride. En: Elsevier. (Oct. 2008); p.107-114.
- [11] CHEN, Shusen; WANG, Yinong; et al. Synthesis of amphiphilic poly (tetraethylene glycol succinate) and the thermosensitivity of its aggregation in water. En: Wiley InterScience. (Mar. 2007); p. 769-777.
- [12] BEZZAOUCHA, Fatiha; LOCHON, Pierre; et al. Properties of new cationic amphiphilic polymers in hydro-alcoholic media. En: Wiley Interscience. (Sep, 2009); p. 1390-1400.
- [13] YU, Bing; et al. The Interaction Between Amphiphilic Polymer Materials and Guest Molecules: Selective Adsorption and Its Related Applications. En: Macromolecular Chemistry and Physics. 2014; p. 1-12.
- [14] HUANG, C; CHIOU, Y; et al. Phase behavior of an amphiphilic molecule in the presence of two solvents by dissipative particle dynamics. En:Elsevier. (Jun. 2006); p. 876-886.
- [15] ARDILA SUÁREZ, Carolina. Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels. Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2014.

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

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

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

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

[20] RUIZ CRUZ, J y JANER DEL VALLE, M. Agentes tensioactivos como aditivos alimentarios. Instituto de la grasa y sus derivados, 2001, Vol 38, fasc. (1), pp. 45-55.

[21] MARTÍNEZ, Dario. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC. Bogotá, 2010, 109 p. Trabajo de investigación (Magister en Ingeniería Química). Universidad Nacional de

Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

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

[23] SILBER, Juana y ALDABE BILMES, Sara. Más allá de la molécula. Argentina, 2011. Universidad Nacional de Río Cuarto. P. 27-32.

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

[25] LASAGER, Jean Louis. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas: Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. segunda edición. Mérida - Venezuela: Laboratorio De Formulacion, Interfases Reologia y Procesos. 1999. 19p.

[26] ARANBERRI, I; BINKS, B; et al. Elaboracion y caracterización de emulsiones estabilizadas por polimeros y agentes tensioactivos. En: Revista Iberoamericana de Polímeros. Vol 7, (Agosto 2006); p. 211-231.

[27] LÓPEZ, Carrasquero. Fundamentos de polimeros. Mérida: Universidad de los Andes, 2004. 59p.

[28] SUNDER, Alexander; BAUER, Thorsten; et al. Synthesis and Thermal Behavior of Esterified Aliphatic Hyperbranched Polyether Polyols. En: Macromolecules. (Jul. 1999); p. 1330-1337.

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

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

[31] ANARJAN, Navideh; PING, Chin. Effects of selected polysorbate and sucrose ester emulsifiers on the physicochemical properties of astaxanthin nanodispersions. En: Molecules. (Ene. 2013); p. 768-777.

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

[33] DUERR, Natali; et al. Structure and mechanical properties of a polyglycerol ester at the air-water surface. En: American Chemical Society. (Sep. 2008); p. 12282-12289.

[34] LÓPEZ SANTAMARÍA, Camilo. Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas. Bogotá, 2011, 165 p. Trabajo de investigación (Magister en Ingeniería Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

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

BIBLIOGRAFÍA

ANARJAN, Navideh; PING, Chin. Effects of selected polysorbate and sucrose ester emulsifiers on the physicochemical properties of astaxanthin nanodispersions. En: *Molecules*. (Ene. 2013); p. 768-777.

ARANBERRI, I; BINKS, B; et al. Elaboracion y caracterización de emulsiones estabilizadas por polimeros y agentes tensioactivos. En: *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol 7, (Agosto 2006); p. 211-231.

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

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

BEZZAOUCHA, Fatiha; LOCHON, Pierre; et al. Properties of new cationic amphiphilic polymers in hydro-alcoholic media. En: *Wiley Interscience*. (Sep, 2009); p. 1390-1400.

CARRAZO, Paola. M; GONZÁLEZ, Virginia y PICCHIO, Matías L. Evaluación de procesos de transformación de glicerina. Cordoba, Argentina, (2009), Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), Facultad Regional Villa María, Universidad Tecnológica Nacional.

CHEN, Shusen; WANG, Yinong; et al. Synthesis of amphiphilic poly(tetraethylene glycol succinate) and the thermosensitivity of its aggregation in water. En: *Wiley InterScience*. (Mar. 2007); p. 769-777.

CIRIMINNA, Rosaria; KATRYNIOK, Benjamin; et al. Glycerol-Derived Renewable Polyglycerols: A Class of Versatile Chemicals of Wide Potential Application. En: Organic Process Research & Development, American Chemical Society. (06 Nov 2014); p. 1-16.

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

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

DUERR, Natali; et al. Structure and mechanical properties of a polyglycerol ester at the air-water surface. En: American Chemical Society. (Sep. 2008); p. 12282-12289.

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

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

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

HUANG, C; CHIOU, Y; et al. Phase behavior of an amphiphilic molecule in the presence of two solvents by dissipative particle dynamics. En:Elsevier. (Jun. 2006); p. 876-886.

KUMAR Lok; DULLE Martin; et al. Structure of polyglycerol oleic acid ester nonionic surfactant reverse micelles in decane: growth control by headgroup size. En:Langmuir.(Feb. 2010); p. 7015—7024.

LASAGER, Jean Louis. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas: Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. segunda edición. Mérida - Venezuela: Laboratorio De Formulacion, Interfases Reologia y Procesos. 1999. 19p.

LÓPEZ SANTAMARÍA, Camilo. Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas. Bogotá, 2011, 165 p. Trabajo de investigación (Magister en Ingeniería Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

LÓPEZ, Carrasquero.Fundamentos de polimeros. Mérida:Universidad de los Andes, 2004. 59p.

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

MARTÍNEZ, Dario. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC. Bogotá, 2010, 109 p. Trabajo de investigación (Magister en Ingeniería Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

MECKING, Stefan; THOMANN, Ralf; et al. Preparation of Catalytically Active Palladium Nanoclusters in Compartments of Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerols. En: American Chemical Society.(Feb. 2000); p. 3958-3960.

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

POSADA, Jhon Alexander y CARDONA, Carlos Ariel. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en laproducción de biodiésel.Manizales, (2010), Universidad Nacional de Colombia.

RUIZ CRUZ, J y JANER DEL VALLE, M. Agentes tensioactivos como aditivos alimentarios. Instituto de la grasa y sus derivados, 2001, Vol 38, fasc. (1), pp. 45-55.

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

SALEHPOUR, Somaieh & DUBÉ, Marc. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular journals, Macromolecular Chemistry And Physics, 2011; p. 1284-1293.

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

SALMINEN, Arto; NYKÄNEN, Antti; et al. Characterization of amphiphilic hydrocarbon modified Poly(ethylene glycol) synthesized through ring-opening reaction of 2-(1-octadecenyl)succinic anhydride. En: Elsevier. (Oct. 2008); p.107-114.

SILBER, Juana y ALDABE BILMES, Sara. Más allá de la molécula. Argentina, 2011. Universidad Nacional de Río Cuarto. P. 27-32.

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

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

SUNDER, Alexander; BAUER, Thorsten; et al. Synthesis and Thermal Behavior of Esterified Aliphatic Hyperbranched Polyether Polyols. En: Macromolecules. (Jul. 1999); p. 1330-1337.

SUNDER, Alexander; KRÄMER, Michael; et al. Molecular Nanocapsules Based on Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerols. En: Institut für Makromolekulare Chemie. 1999; p. 3552-3555.

YU, Bing; et al. The Interaction Between Amphiphilic Polymer Materials and Guest Molecules: Selective Adsorption and Its Related Applications. En: Macromolecular Chemistry and Physics. 2014; p. 1-12.

ANEXOS

Anexo A. Polimerización de glicerol y esterificación del poliglicerol.

Tabla A1. Condiciones para la polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol.

Factor	Cantidad
Glicerol (ml)	10
Temperatura (° C)	160
Presión de vacío (in Hg)	22
Catalizador (ml)	4,80%
Tiempo polimerización (min)	8

Polimerización del glicerol

1. El aceite es calentado hasta una temperatura mayor a la de polimerización (por lo menos 20°C más). Cuando el aceite ya está a la temperatura requerida se toman 10 ml de glicerol seco, se pesan y se añaden al reactor.
2. Se acondiciona un sistema inerte por medio de la entrada de nitrógeno, y un control de temperatura por medio del termómetro interno.
3. Cuando el sistema alcance la temperatura de reacción (160°C), se permite el paso de nitrógeno para mantener un ambiente inerte y garantizar mayor contacto entre los reactivos; se enciende la bomba que genera una presión de vacío de 22 inHg y al estabilizarse nuevamente la temperatura se agrega el catalizador (ácido sulfúrico a 4,8%p/p) dejando reaccionar durante 8 minutos, obteniéndose poliglicerol.

Esterificación del poliglicerol

4. Al finalizar los ocho (8) minutos de polimerización se adiciona el ácido graso con el cual se va a esterificar teniendo en cuenta la relación molar (1:0,2; 1:0,5; 1:0,8) y se lleva a cabo la reacción.
5. Se obtiene poliglicerol éster, que posteriormente se lleva al proceso de lavado y secado.

Anexo B. Proceso de secado de glicerol

El glicerol comercial al 85% v/v es sometido a un proceso de destilación al vacío en un roto evaporador. Los cálculos de la cantidad de agua retirada se muestran a continuación.

Peso balón del roto evaporador = 270,26 g

- Prueba 1:

Peso glicerol inicial = 398,53 g

Peso balón más glicerol = 632,78 g

Peso glicerol seco = 362,52 g

Porcentaje de humedad retirada = 9 %

- Prueba 2:

Peso glicerol inicial = 428,05 g

Peso balón más glicerol = 662,45 g

Peso glicerol seco = 392,19 g

Porcentaje de humedad retirada = 8,4 %

Anexo C. Cálculo de la cantidad de ácido requerido

Se establecieron relaciones molares de 1:0,2; 1:0,5 y 1:0,8, es decir el porcentaje de grupos hidroxilo que serán reemplazados por las cadenas carbonadas de los

ácidos (20, 50 y 80%), con el fin de analizar cuál es el efecto que produce el grado de esterificación en el polímero.

Se realizaron varias síntesis de polimerización, cada una a partir de 10 ml de glicerol y se registró el peso de cada muestra para posteriormente calcular la masa promedio de poliglicerol. El grupo de investigación de polímeros de la UIS previamente había investigado el número de hidroxilos presentes en el poliglicerol y el resultado estuvo entre 470 mg KOH/g de muestra y 500 mg KOH/g de muestra, promediando, se trabajó con un índice de hidroxilo igual a 485 mg KOH/g de muestra.

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

#moles hidroxilo

$$= \frac{g \text{ de poliglicerol} * \text{índice de hidroxilo} \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ muestra}} \right)}{1000 * 56,1 \left(\frac{g \text{ KOH}}{mol} \right)} \quad \text{Ecuación C1}$$

$$\#moles \text{ hidroxilo} = \frac{4,36g * 485 \frac{mgKOH}{g}}{1000 * 56,1 \frac{gKOH}{mol}} = 0,0377 \text{ moles} \quad \text{Ecuación C2}$$

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

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

Donde:

- El *%esterificación* varía entre los valores de 20, 50 y 80 % dependiendo del caso de estudio.
- La funcionalidad es 1 para todos los ácidos empleados ya que son ácidos saturados.

Para la determinación de la cantidad de ácido a emplear se realizan los siguientes cálculos

Ácido esteárico y decanoico

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

Ácido hexanoico

$$ml \text{ de ácido} = \frac{\# \text{ moles de ácido}}{\text{densidad}}$$

El proceso de esterificación se hace con cada uno de los ácidos seleccionados y la cantidad a emplear depende el porcentaje de esterificación que se desee realizar. Los porcentajes de esterificación que serán usados son 20, 50 y 80%. La tabla C1 muestra la cantidad de cada ácido adicionada dependiendo del porcentaje de esterificación deseado.

Tabla C1. Cantidad de ácido adicionado dependiendo el porcentaje de esterificación.

Cantidad de ácido			
Relación molar	A. H [ml]	A.D [g]	A. E [g]
1:0.2	0,942	1,298	2,14
1:0.5	2,35	4,36	5,36
1:0.8	3,77	5,195	8,58

Anexo D. Tiempos de reacción de esterificación con los diferentes ácidos.

A continuación se muestra el tiempo requerido para los diferentes ácidos:

Tabla D1. Tiempos de reacción de esterificación (min)

Relación molar Ácido	1:0.2	1:0.5	1:0.8
Hexanoico	2,28	2,56	3,6
Decanoico	8,7	7,03	11,28
Esteárico	19,5	30,16	50

Anexo E. Protocolo para la preparación de emulsiones

Preparación de emulsiones a 25°C

1. Se determina preparar un volumen total de 10 ml emulsión, variando la composición de las fases con relaciones agua/aceite de 10/90, 50/50 y 90/10. Se define la concentración de emulsificante (PGE) a utilizar, respecto al volumen total en 1%, 5% y 10%.
2. Se calcula el volumen de cada fase y se determinan los gramos de PGE correspondientes.
3. El PGE sintetizado con AE es agregado a la fase oleosa por presentar una mayor afinidad hacia el aceite que hacia el agua y los PGE sintetizados con AD y AH se diluyen en el agua por su alta afinidad a ésta. En este paso se debe calentar la mezcla de PGE y la fase diluyente tanto para el AE como para el AD puesto que a temperatura ambiente no se disuelven bien.

4. Después de diluir el PGE (dejando enfriar previamente hasta 25°C), se agrega lentamente la otra fase a la mezcla. Se lleva al proceso de agitación mecánica a 1500 rpm durante 15 minutos.

5. Pasados los quince minutos se detiene la agitación y se observan los cambios ocurridos hasta la separación de las fases.

Preparación de emulsiones a 50°C

1. y 2. Como los mencionados en la preparación de emulsiones a 25°C.

3. Se mezcla el PGE en la fase apropiada y se procede a calentar la solución hasta 50° C. Igualmente la otra fase también se calienta hasta 50 °C.

4. Cuando ambos líquidos estén a 50 °C, se agrega lentamente la fase que hace falta. Se lleva al proceso de agitación mecánica a 1500 rpm durante 15 minutos y procurando mantener la temperatura estable.

6. Pasados los quince minutos se detienen la agitación y el calentamiento y se observan los cambios ocurridos hasta la separación de las fases.

Tabla E1. Diseño de experimentos para las emulsiones preliminares

Niveles Factores	Bajo	Medio	Alto
Tipo de ácido	Hexanoico	Decanoico	Esteárico
Relación W/O	(10/90)	50/50	90/10
Relación OH/COOH	1:0.2	1:0.5	1:0.8

Anexo F. índice de refracción y porcentaje de absorbancia de las emulsiones preliminares.

Tabla F1. Índice de refracción y porcentaje de absorbancia.

ÁCIDO	RELACIÓN OH/COOH	RELACIÓN AGUA/ACEITE		
		(10/90)	(50/50)	(90/10)
HEXANOICO	1:0.2	0,22	0,231	0,302
	1:0.5	0,415	1,192	0,839
	1:0.8	0,252	1,286	0,423
DECANOICO	1:0.2	1,294	1,065	1,073
	1:0.5	1,555	1,326	1,156
	1:0.8	2,151	2,447	1,562
ESTEÁRICO	1:0.2	0,955	0,828	0,523
	1:0.5	0,386	0,286	No se formó emulsión
	1:0.8	0,4	0,403	No se formó emulsión
Índice de refracción : 1,332				

Anexo G. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizados con AH y AE

Figura G1. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizados con AH

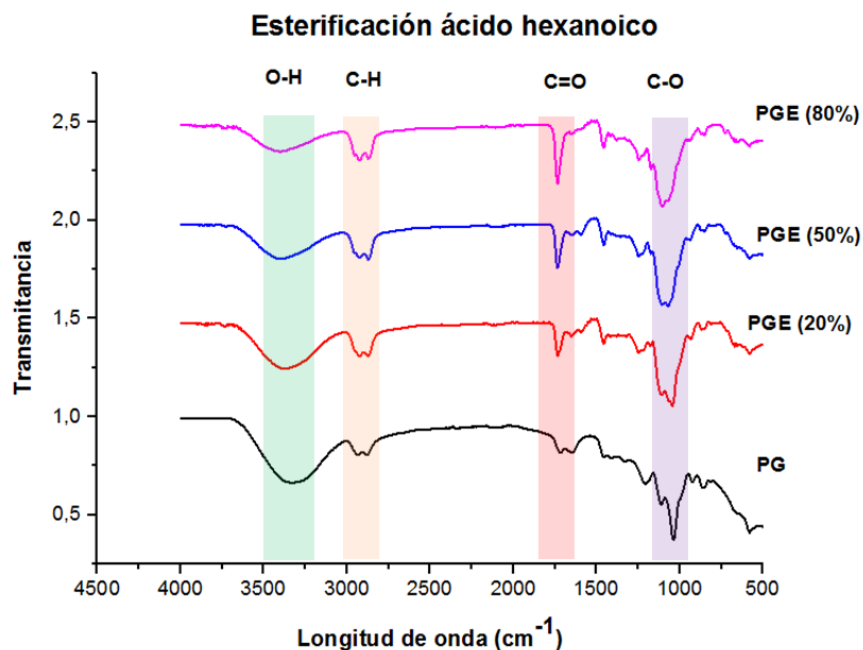
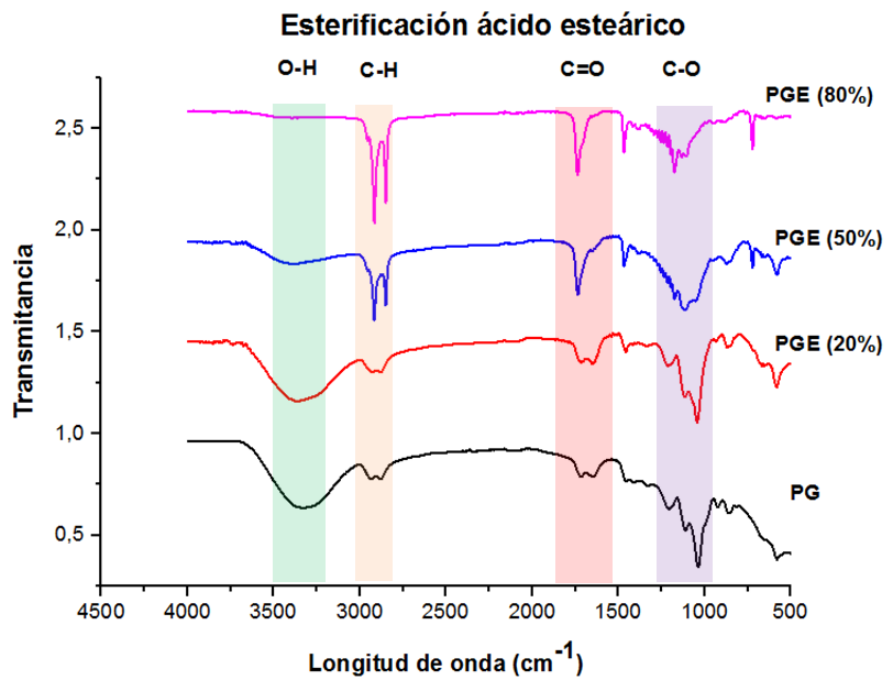


Figura G2. Espectros FTIR de PG y PGE sintetizados con AE.



Anexo H. Termogramas DSC, obtenidos de los PGE sintetizados con los diferentes ácidos grasos empleados.

En las figuras H1 y H2 se observa que la Tg del PGE con AE probablemente coincide donde empieza a formarse el pico de fusión, además este polímero presenta dos picos indicando que probablemente sea un material semicristalino.

Figura H1. Termogramas obtenidos durante el segundo calentamiento de los PGE con RM 1:0,2.

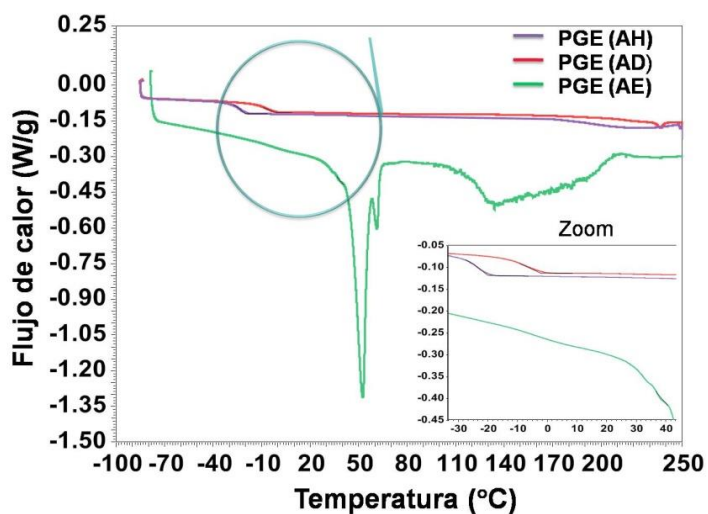
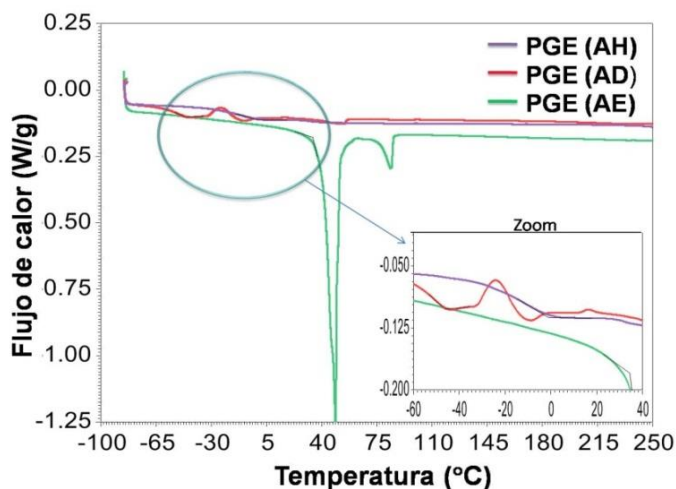
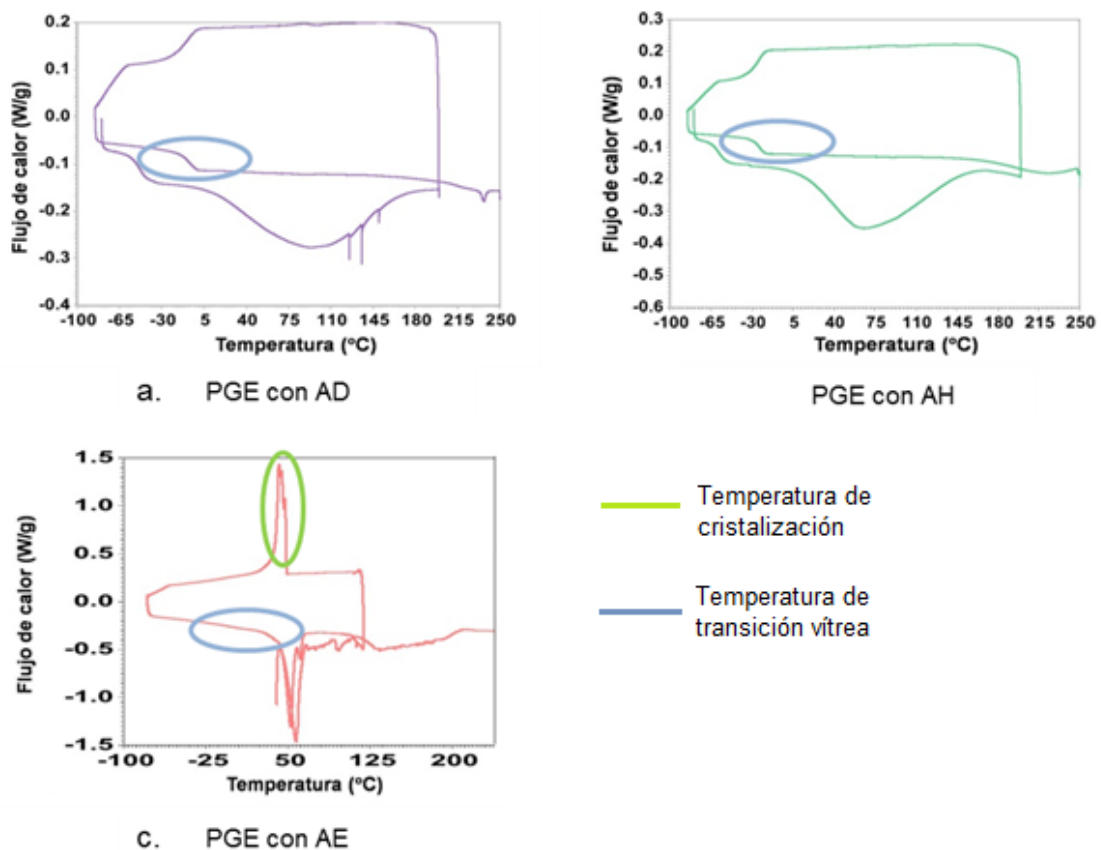


Figura H2. Termogramas obtenidos durante el segundo calentamiento de los PGE con RM 1:0,8



En la figura H3 se muestran los termogramas completos de los PGE sintetizados a la RM de 1:02 con el fin de hacer referencia a los picos de cristalización, ya que los PGE con AD y AH no los presentan mientras que el PGE con AE si presenta dicho pico. De acuerdo con López F [24] cuando un polímero presenta solo la temperatura de transición vítrea, es totalmente amorfo (PGE con AD y AH) y si presenta la Tg y la temperatura de cristalización es un polímero semicristalino (PGE con AE).

Figura H3. Termogramas DSC completos para los PGE sintetizados a la RM de 1:0,2.



Anexo I. Termogramas TGA, obtenidos de los PGE sintetizados con los diferentes ácidos grasos empleados.

Figura I1. Termogramas para los PGE RM 1:0,2.

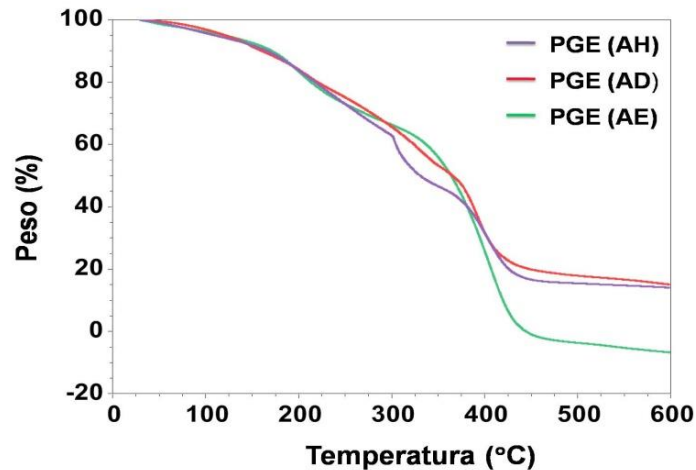
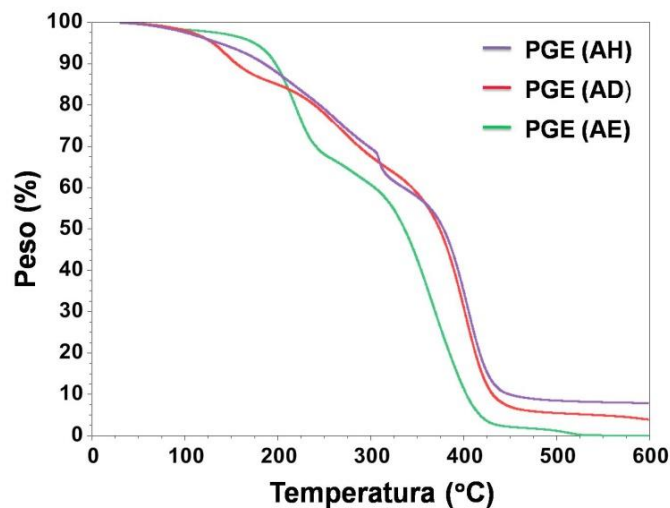


Figura I2. Termogramas para los PGE RM 1:0,8



En la figura I1 se puede observar que en una temperatura aproximada de 300 °C (que podría ser la temperatura máxima de trabajo), todos los polímeros comienzan a descomponerse y se aprecia que el PGE con AH presenta menor estabilidad térmica puesto que presenta mayor velocidad de descomposición, seguido del

PGE con AD y por último el PGE con AE, por tanto a medida que aumenta la longitud de la cadena el polímero presenta una descomposición más lenta para la relación 1:0.2.

Mientras que en la figura I2 se aprecia un comportamiento inverso, es decir a medida que aumenta la longitud de la cadena el PGE se descompone más rápido, probablemente esto ocurra debido a la mayor presencia de cadenas unidas al PG quedando más expuestas al efecto de la temperatura y ocasionando una descomposición más rápida del material.

Anexo J. Potencial zeta para las emulsiones preliminares.

Tabla J1. Potenciales zeta para las emulsiones preliminares, preparadas a 25°C y 10% de PGE.

Potencial zeta 25°C (mV)				
COMPUESTO	RELACIÓN OH/COOH	RELACIÓN AGUA/ACEITE		
		(10/90)	(50/50)	(90/10)
PGE _{AH}	1:0.2	-74,03	-66,8	-49,9
	1:0.5	-72,87	-81,23	-65,93
	1:0.8	-82,03	-85,87	-85,2
PGE _{AD}	1:0.2	-82,2	-80,23	-82,87
	1:0.5	-70	-81,97	-82,43
	1:0.8	-102,67	-103	-105,67
PGE _{AE}	1:0.2	-66,67	-62,7	-31,7
	1:0.5	-70,03	-41,33	0
	1:0.8	-58,33	0	0

Anexo K. Potenciales zeta para las nuevas emulsiones.

Tabla K1. Potenciales zeta para las emulsiones preparadas a 25 y 50°C

EMULSIÓN	% DE PGE	POTENCIAL Z (mV) 25°C	POTENCIAL Z (mV) 50°C
PGE AH,1:0.8, 50:50	1	-68,7	-67,6
	5	-83,5	-67,2
	10	-83,1	-83,7
PGE AD, 1:0.8, 50:50	1	-80,7	-46
	5	-99,6	-57,3
	10	-112,7	-102
PGE AD, 1:0.8, 90:10	1	-61,3	-70,7
	5	-93,4	-95
	10	-109,7	-53,2
PGE AE, 1:0.2, 10:90	1	-50,2	no se formó emulsión
	5	-57	
	10	-54	
PGE AE, 1:0.2, 50:50	1	-50	-48,1
	5	-51,2	-58,8
	10	-58,7	-56,8
PGE AE, 1:0.2, 90:10	1	-57,5	-51,4
	5	-51,8	-54,4
	10	-69,6	-58,6