



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



División de estudios de posgrado
Facultad de Ingeniería en
Tecnología de la Madera

Obtención y caracterización de un eco-surfactante basado en colofonia/polioles

Érica Arreola García

Tesis de Maestría en Ciencias en
Tecnología de la Madera

Directora de tesis: Dra. Nelly Flores Ramírez

Codirector: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Morelia, Michoacán febrero 2019

RESUMEN

Obtención y caracterización de un eco-surfactante basado en colofonia/polioles.

Por: Erica Arreola García

Febrero 2019

Dirigida por: Dra. Nelly Flores Ramírez

Entidad: Posgrado en Ciencias y Tecnología de la Madera

Los surfactantes son moléculas orgánicas que favorecen la dispersión entre las fases de una mezcla por medio de una reducción de la tensión interfacial, se pueden usar como dispersantes de una sustancia hidrófoba en agua o viceversa. Sin embargo, su baja biodegradabilidad y alto consumo generan efectos adversos en los ecosistemas. Para evitar estos efectos, los surfactantes deben ser biodegradables y amigables con el medio ambiente; así como emanar de moléculas abundantes, biocompatibles y de bajo costo. La colofonia cumple con estas características, ya que es un conjunto de ácidos resinosos que contienen grupos hidrófobos con una estructura de dihidrofenantreno tricíclico, que se puede usar para la síntesis de surfactantes naturales. En el presente trabajo, se determinan las condiciones más favorables para obtener un surfactante aniónico (carga negativa en los terminales de la cadena) mediante una reacción de adición de moléculas hidroxiladas, usando colofonia con KMnO_4 a diferentes temperaturas y tiempos de exposición. La caracterización se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), cromatografía de gases (GC), índice de hidroxilo (IH) y resonancia magnética nuclear (RMN). Además, se llevaron a cabo un gran número de análisis físico-químicos, que respaldaron la hidroxilación de los ácidos resinosos. El surfactante obtenido biodegradable y biocompatible se puede utilizar como un emulsionante con nuevas propiedades con un alto potencial de aplicación.

Palabras clave: Surfactante, aniónico, colofonia, hidroxilación, polioles.

ABSTRACT

By: Erica Arreola Garcia

February 2019

Adviser: Ph.D. Nelly Flores Ramirez

Department of Wood Engineering and Technology, Universidad Michoacana de San
Nicolas de Hidalgo

Obtaining and characterization of an eco-surfactant based on rosin/polyols.

The surfactants are organic molecules that favor the dispersion between phases of a mixture by means of a reduction of the interfacial tension, they can be used as dispersants of a hydrophobic substance in water or vice versa. However, its low biodegradability and high consumption generate adverse effects on the ecosystems, to avoid these effects, the surfactants must be biodegradable and friendly to the environment; as well as emanate from abundant, biocompatible and low-cost molecules. Rosin complies with these characteristics, since it is a set of resinous acids containing hydrophobic groups with a tricyclic dihydrophenanthrene structure, which can be used for the synthesis of natural surfactants. In the present work, the most favorable conditions are determined to obtain an anionic surfactant (negative charge in the terminals of the chain) by means of an addition reaction of hydroxylated molecules, using rosin with KMnO_4 at different temperatures and exposure times. The characterization was carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gas chromatography (GC), hydroxyl index (IH) and nuclear magnetic resonance (NMR). Additionally, a large number of physical-chemical analyzes were carried out, which endorsed the hydroxylation of the resinous acids. The biodegradable and biocompatible obtained surfactant can be used as an emulsifier with new properties with a high application potential.

Keywords: Surfactant, anionic, rosin, hydroxylation, polyols.

DEDICATORIA

Con una inmensa alegría y satisfacción dedico este proyecto a mis padres, a mis hermanos y a cada uno de mis seres queridos, quienes me han dado la fortaleza para seguir adelante, su apoyo y confianza, especialmente a mi madre que ha sido un pilar fundamental en mi formación.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por todo el apoyo que me han brindado siempre, por su confianza, consejos, comprensión y por ser mi fortaleza.

A mi directora de tesis la Dra. Nelly Flores Ramírez y al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García por ser mis guías en este proyecto, por su apoyo, paciencia y enseñanzas.

A cada uno de los miembros de mi mesa sinodal; al Dr. Rafael Herrera Bucio, al Dr. Héctor Eduardo Martínez Flores, a la Dra. Lada Domratcheva Lvova, por el apoyo, enseñanzas y aportaciones brindadas durante el desarrollo y culminación del proyecto.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, especialmente a la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera por darme la oportunidad de continuar mi preparación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el recurso económico otorgado.

Erica Arreola García.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I	1
1.1 Introducción	1
1.3 Justificación de la investigación	3
1.4 Hipótesis	4
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo General	5
1.2.2 Objetivos Específicos	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Surfactantes	6
2.2 Tipos de surfactantes	6
2.2.1 Surfactantes aniónicos	7
2.2.2 Surfactantes no iónicos	7
2.2.3 Surfactantes catiónicos	8
2.2.4 Surfactantes zwitteriónicos o anfóteros	8
2.2.5 Surfactantes gemini	9
2.3 Usos de surfactantes	9
2.4 Surfactantes a partir de la brea	10
2.4.1 Características de los surfactantes a partir de la brea	12
2.5 Colofonia (brea)	12
2.5.1 Composición química de la brea	13
2.6 Fundamento de las técnicas de caracterización	14
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	19
3.1 Reactivos y materiales	19
3.2 Síntesis de dioles a partir de alquenos	21

3.3 Obtención de un surfactante por la formación de dioles en los ácidos resínicos que conforman la colofonia	21
3.3.1 Obtención del surfactante utilizando 95 °C de temperatura.....	22
3.3.2 Obtención del surfactante a 25 °C de temperatura, valoración de la temperatura en la reacción.....	23
3.3.3 Valoración del tiempo en la reacción	24
3.4 Separación de una muestra de SFC3 por cromatografía en columna	25
CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	27
4.1 Caracterización físico-química	27
4.1.1 Color ASTM D-1544	27
4.1.2 Índice de Acidez ASTM D 465-92	27
4.1.3 Índice de Hidroxilos ASTM E 1899-08 y DIN 53240-2.....	29
4.1.4 Determinación de pH	30
4.1.5 Prueba de solubilidad	31
4.1.6 Conductividad eléctrica.....	31
4.1.7 Ángulo de contacto.....	32
4.1.8 Distribución y tamaño de partícula	33
4.2 Técnicas de caracterización instrumental	33
4.2.1 Cromatografía de gases (GC).....	33
4.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	34
4.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN- ¹ H).....	34
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
5.1 Caracterización físico-química comparativa entre la brea y los surfactantes	36
5.1.1 Color.....	36
5.1.2 Índice de acidez	36
5.1.3 Índice de hidroxilos	36

5.1.4 Determinación de pH	37
5.1.5 Prueba de solubilidad	38
5.1.6 Conductividad eléctrica.....	39
5.1.7 Ángulo de contacto.....	39
5.1.8 Distribución y tamaño de partícula	40
5.2 Técnicas de caracterización instrumental	41
5.2.1 Cromatografía de gases (GC).....	42
5.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	43
5.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN- ¹ H).....	47
5.2.4 Espectro de RMN- ¹ H de una de las fracciones de la separación por cromatografía en columna de SFC3 y comparación con la simulación del ácido abiético hidroxilado.	49
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	51
6.1. Obtención de eco-surfactante aniónico.....	51
6.2 Características del surfactante.	51
6.3 Conclusión general.	51
Propuestas	52
Participación en congresos.	53
BIBLIOGRAFÍA	54
ANEXOS	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Hidroxilación de alquenos.	21
Figura 3.2. Hidroxilación del ácido abiético.	21
Figura 3.3. Proceso de reacción de ácidos resínicos hidroxilados (ARH).	22
Figura 3.4. Purificación del producto hidroxilado.....	23
Figura 3.5. Proceso de reacción de ARH a 25 °C.	23
Figura 3.6. Purificación del producto hidroxilado.....	24
Figura 3.7. Proceso de reacción de ARH a diferentes tiempos.	25
Figura 3.8. Proceso de separación por cromatografía en columna.	26
Figura 4.1. Comparador de color Gardner.....	27
Figura 4.2. Disolución de la brea (a) y surfactante (b).	27
Figura 4.3. Titulación de la brea y surfactante.	28
Figura 4.4. Determinación de índice de hidroxilos.	29
Figura 4.5. Potenciómetro Horiba.	31
Figura 4.6. Solubilidad de la brea (a) y el surfactante (b).	31
Figura 4.7. Electrómetro Keithley.	31
Figura 4.8. Goniómetro.	32
Figura 4.9. Equipo NanoSight nanoparticle analysis system LM20.	33
Figura 4.10. Cromatógrafo de gases de gases acoplado a un espectrómetro de masas Thermo Scientific.	34
Figura 4.11. Espectrofotómetro FTIR Tensor 27 Bruker.	34
Figura 4.12. Espectrómetro Varian Mercuri plus.	35
Figura 5.1. pH al término de la reacción (a) con proceso de purificación (b).	37
Figura 5.2. Ángulo de contacto de la gota de agua sobre la superficie de Surf. 10hRT25°C (a) y brea (b).	39
Figura 5.3. Ángulos de contacto de agua en brea y Surf. 10hRT25°C a distintos tiempo de exposición.	40
Figura 5.4. Tamaño de partícula en emulsiones con Surf. 10hRT25°C.	41
Figura 5.5. Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de brea.	42
Figura 5.6. Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Surf. 10hRT25°C.	43

Figura 5.7. Espectro infrarrojo comparativo de la brea y los Surf. 4hRT95°C y Surf. 6hRT95°C.....	44
Figura 5.8. Espectro comparativo de la brea y el Surf. 6hRT95°C.	45
Figura 5.9. Región 1600-1200 cm ⁻¹ del espectro FTIR del comparativo de la brea y el Surf. 6hRT95°C.....	45
Figura 5.10. FTIR comparativo de los Surf. 6hRT25°C, Surf. 8hRT25°C, Surf. 10hRT25°C y Surf. 12hRT25°C.	45
Figura 5.11. Región 3000-2500 cm ⁻¹ del FTIR comparativo de los Surf. 6hRT25°C, Surf. 8hRT25°C, Surf. 10hRT25°C y Surf. 12hRT25°C.	45
Figura 5.12. Espectro infrarrojo del Surf. 10hRT25°C.	46
Figura 5.13. Espectro de RMN-1H de la brea.	48
Figura 5.14. Espectro de RMN-1H del Surf. 10hRT25°C.	49
Figura 5.15. Simulación del ácido abiético hidroxilado.	50
Figura 5.16. Espectro de RMN-1H de una de las fracciones del Surf. 10hRT25°C.	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1. Características físicas y químicas de la brea y los surfactantes.	36
Tabla 5.2. Solubilidad de la brea y el surfactante SFC3 en diversos solventes.....	38
Tabla 5.3. Resistividad y conductividad eléctrica de la brea y el surfactante SFC3.	39
Tabla 5.4. Composición química de los principales ácidos resinosos de la brea y los surfactantes..	42
Tabla 5.5. Frecuencias de los grupos orgánicos presentes en la brea y los surfactantes.....	47

CAPÍTULO I

1.1 Introducción

En la actualidad, los surfactantes desempeñan un papel importante en casi todas las industrias químicas, incluyendo detergentes, emulsiones, pinturas, agentes espumantes, productos de papel, cosméticos, productos farmacéuticos e insecticidas (Svensson et al., 1998). Por lo que la calidad humana está estrechamente relacionada con el uso seguro de surfactantes (Richard, 2006).

Los surfactantes o tensoactivos son moléculas que reducen la actividad interfacial, su estructura posee una bipolaridad, con un grupo hidrofílico y uno hidrofóbico (Salager, 2002). La clasificación de surfactantes en base a la carga de sus grupos extremos son comúnmente cuatro: catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos y no iónicos. Los surfactantes catiónicos y aniónicos poseen una carga positiva y negativa respectivamente. Mientras que los surfactantes no iónicos no tienen carga (Rao, 2012).

Existe una gran variedad de surfactantes en relación a la estructura química de las moléculas como de su costo. Las materias base para su obtención pueden ser de origen natural o sintético (Salager, 2002). La toxicidad de los surfactantes está condicionada con su origen, siendo menor el cuándo se emplean bases renovables de materiales naturales (Jurado et al., 2012). Un material renovable es la colofonia la cual proviene de una resina natural que se obtiene a partir de la exudación de árboles de coníferas del género *Pinus* (Sinha et al., 1990). Este es uno de los materiales de base biológica más económicos que puede usarse para reemplazar a los surfactantes basados sintéticos. Aunque los surfactantes poliméricos de base biológica basados en la colofonia todavía tienen una participación insignificante en el negocio actual (dominado este por surfactantes de origen fósil) presentan un alto potencial para un futuro próximo. Los surfactantes de colofonia se han sintetizado previamente y aplicado como inhibidores de corrosión, dispersantes de derrames de petróleo y dispersantes de lodos de petróleo (Atta et al., 2009, 2010, 2012, 2013 y Atta y Elsaed 2011). De esta manera, la colofonia como producto natural se convirtió en una fuente para la producción de bio-tensioactivos ecológicos que se utiliza ampliamente en la protección del medio ambiente

(Atta et al., 2015). La colofonia es una mezcla de compuestos donde el 90% son ácidos resínicos ($C_{19}H_{29}COOH$) y el 10% son compuestos neutros. Los ácidos resínicos tienen un hidrofenantreno voluminoso característico y dos masas de actividad: un sistema conjugado de doble enlace y un grupo carboxilo que tienden a participar fácilmente en reacciones que proporcionan numerosos productos derivados (Maiti et al., 1989, Wang et al., 2009). La colofonia deshidrogenada y la colofonia hidrogenada son materiales bioactivos y se utilizan ampliamente también en campos como la medicina (Wilbon et al., 2010 y Zheng et al., 2010) y actividad antifúngica (Kubo et al., 2010). Además, sus derivados son aceptados como ecológicos, biodegradables y biocompatibles (Sahu et al., 1999 y Satturwar et al., 2003).

Por lo anterior, en el presente proyecto se llevó a cabo la obtención y caracterización de un surfactante de carácter aniónico a partir de colofonia, a través de reacciones de adición en medio ácido.

1.3 Justificación de la investigación

La colofonia es un recurso natural, abundante, económico y renovable, por estas características se le ha dado gran importancia en los últimos años, y ha sido motivo de estudio para la producción de surfactantes sustituyendo los materiales sintéticos. Los surfactantes son moléculas bioactivas y se utilizan ampliamente en la industria de pinturas, fármacos, inhibidores de corrosión y detergentes entre otros. Por lo cual el uso de la colofonia como un eco-surfactante tiene un alto potencial de aplicación, aunado a lo anterior el desarrollo de nuevos materiales aporta un valor agregado a la colofonia.

1.4 Hipótesis

Los dobles enlaces conjugados en la estructura de hidrofenantreno tricíclico característico de los ácidos resínicos presentes en la colofonia generarían sitios activos para la adición de polioles, lo que derivaría en un surfactante aniónico con alta capacidad de micelización.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Desarrollar un surfactante aniónico biodegradable a partir de colofonia a través de reacciones de adición de un poliol en medio ácido, así como la determinación de sus características.

1.2.2 Objetivos Específicos

Etapas 1. Obtener un surfactante a base de polioles-ácidos resinosos.

- Determinar el grado de instauración y grupos funcionales de los compuestos presentes en la resina de pino, a través de cromatografía de gases, FTIR y titulación.
- Realizar una hidroxilación de los ácidos resinosos que componen la colofonia.
- Identificar el grado de hidroxilación en los ácidos resinosos a través de FTIR, RMN y titulación.

Etapas 2. Determinar las características del surfactante.

- Determinar las características de solubilidad, ángulo de contacto, y propiedades de conductividad del surfactante.
- Determinar el tamaño y dispersión de las partículas a través de las micelas generadas con el uso de aceite y diferentes concentraciones de surfactante usando un Nanosight.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que poseen una doble afinidad o dualidad polar-apolar. La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc. y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno. La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica. La estructura anfifílica les hace capaces de reducir la tensión superficial e interfacial, formando microemulsión y exhibiendo alguna actividad superficial o interfacial en disolventes.

Desde la llegada de los surfactantes en el siglo XX, el uso de surfactantes ha crecido notablemente y ahora hay miles de diferentes tipos de estos productos de uso en la industria. En 2008 la producción mundial de surfactantes fue de alrededor de 12 millones de toneladas y se espera que su demanda aumente un 3% anual (Rao, 2012 y Salager, 2002).

2.2 Tipos de surfactantes

Se pueden aplicar varios criterios para clasificar los surfactantes. Estos compuestos generalmente se categorizan en base a:

- La materia base utilizada para su producción (de fuentes renovables y no renovables)
- Su efecto sobre el medio ambiente (quimiodegradable, biodegradable, difícilmente degradable y no degradable)
- Sus posibles aplicaciones (como agentes humectantes, dispersantes y espumantes, detergentes, emulsionantes y solubilizantes antiemulsionantes)

- Su estructura química (Olkowska et al., 2011).

La clasificación de surfactantes comúnmente utilizada es de acuerdo a la estructura de su molécula, está basada en las características de carga de sus grupos de cabeza polar (hidrófilos) o más exactamente según la forma de disociación en el agua, se sugieren cuatro grupos: catiónico, aniónico, zwitteriónico o anfótero y no iónico.

2.2.1 Surfactantes aniónicos

Los surfactantes aniónicos pertenecen a los surfactantes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos (detergentes), los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. La producción de los surfactantes aniónicos representa aproximadamente el 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo. Estos surfactantes son los más empleados en la industria. Para los tensioactivos aniónicos a base de colofonia hay cuatro tipos de grupos hidrofílicos: carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos, con la estructura de hidrofenantreno tricíclico como grupo hidrofóbico. Los surfactantes aniónicos a base de colofonia más estudiados son las sales de sulfonato, que generalmente se preparan haciendo reaccionar ácido de colofonia o amina de colofonia con alcohol.

2.2.2 Surfactantes no iónicos

Están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% del total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrofóbico es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad.

Los surfactantes no iónicos más comunes son aquellos basados en óxido de etileno y se conocen como surfactantes etoxilados. Se pueden distinguir varias clases: etoxilatos de ácido de colofonia, etoxilatos de alcohol de colofonia, etoxilatos de monoalcanolamida y

etoxilatos de amina de colofonia. El otro tipo de surfactante no iónico a base de colofonia es un surfactante a base de azúcar, en el que la glucosa y la sacarosa se introducen en el esqueleto básico de la colofonia. Otra clase importante de surfactante no iónico comprende productos multihidroxilo tales como ésteres de glicol y ésteres de poli glicerol.

2.2.3 Surfactantes catiónicos

Se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La obtención de estos surfactantes es mucho más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utilizan salvo en caso de aplicación particular, como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión, y puedan ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico.

La mayoría de los surfactantes catiónicos basados en colofonia son compuestos de amonio cuaternario, en los cuales el átomo de nitrógeno lleva una carga positiva. El anión soluble preferido es un ion haluro o sulfato de metilo. Hay dos tipos de tensioactivos catiónicos basados en colofonia. Uno es un tensioactivo de amonio cuaternario de éster y el otro, un tensioactivo de amonio cuaternario derivado de deshidroabietilamina.

2.2.4 Surfactantes zwitteriónicos o anfóteros

La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado anfótero, presenta disociaciones tanto aniónicas como catiónicas, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos. La principal característica de los surfactantes zwitteriónicos es su dependencia del valor de pH de la solución en la que se disuelven. En soluciones ácidas, la molécula adquiere una carga positiva y se comporta como un surfactante catiónico, mientras que en las soluciones alcalinas se carga negativamente y se comporta como una aniónica. Los anfóteros son en

general tan caros como los catiónicos y por esta razón su utilización se reduce a aplicaciones particulares.

La mayoría de los surfactantes zwitteriónicos a base de colofonia son aminoácidos, incluyendo ácidos amino carboxílicos, ácidos amino sulfonáticos y ácidos amino fosfónicos. También se reportan anfóteros de tipo betaína que se sintetizaron utilizando ácido dehidroabiético como material de partida (Rao, 2012, Nollet, 2011, Chen et al., 2007, Tadros, 2005 y Salager, 2002).

2.2.5 Surfactantes gemini

Los surfactantes gemini han generado un gran interés en los últimos años debido a sus propiedades excepcionales. Están formados por dos grupos anfifílicos conectados en el grupo de la cabeza por un grupo espaciador. Los tensioactivos gemini difieren de los tensioactivos convencionales principalmente en dos aspectos. En primer lugar, los tensioactivos geminales manifiestan una concentración micelar crítica más baja. En segundo lugar, son más eficientes para reducir la tensión interfacial entre aceite y agua en comparación con sus homólogos convencionales que llevan un solo grupo de cabeza y una única cadena lipófila (Zana, 2002, Nuraje et al., 2013).

Se ha informado sobre la síntesis de surfactantes gemini a base de colofonia, de amonio cuaternario con diferentes longitudes espaciadoras (Deng et al., 2014), a partir de deshidroabietilamina (Jia et al., 2009), a través de epoxi cloropropano (Hu et al., 2007). Los tensioactivos geminales parecen tener mejores propiedades de solubilidad, humectación, espumación y dispersión de jabón que los surfactantes convencionales.

2.3 Usos de surfactantes

Los surfactantes sintetizados a base de colofonia son empleados en diversos campos entre las que destacan el área médica, inhibidores de corrosión, producción de materiales nanoestructurados, etc. En particular, los surfactantes aniónicos a base de colofonia son ampliamente utilizados en la producción de *detergentes y jabones* ya que tienen grupos carboxilato afines al agua, y el resto de la molécula tiene un grupo que repele al agua. En la *fabricación de papel* son necesarios debido a que los iones de aluminio reaccionan con los

grupos carboxilato en la colofonia, lo que hace que la colofonia precipite sobre la superficie de la fibra. En la *industria del caucho* se utilizan como agente emulsionante en la polimerización de caucho de estireno y butadieno y otros cauchos sintéticos. También se usan en la producción de *pinturas*.

2.4 Surfactantes a partir de la brea

Se han realizado trabajos de la resina de pino para el desarrollo de surfactantes, algunos de estos avances se citan enseguida.

Piispanen et al. (2002), reportan la síntesis de derivados de ácido deshidroabiético adecuados para su posterior manipulación en surfactantes. Los compuestos se producen con muy altos rendimientos y pureza. Determinan que la vía más obvia de derivatización del ácido deshidroabiético es usando éster metílico de ácido deshidroabiético para una conversión directa de los compuestos. Los enlaces amida y éter se eligen debido a su estabilidad en soluciones alcalinas en comparación con los enlaces éster.

Los derivados de aducto éster de la colofonia se sintetizaron haciendo reaccionar la colofonia con polietilenglicol y anhídrido maleico a temperatura elevada. Los derivados eran solubles en disolventes orgánicos. Se condensó con diaminobutano o trietilen tetramina para obtener imidas de colofonia. Esta imida se eterificó por reacción con PEG en presencia de éter-diclorodietílico como agente de unión y NaOH como catalizador. Como resultados se reporta que los nuevos surfactantes no iónicos de colofonia-imida son solubles en agua. También se indica que los enlaces de hidrógeno entre el agua y los grupos PEG se rompen a la adsorción más que a la micelización. Finalmente los surfactantes preparados favorecen la adsorción en la interfase más que la micelización en solución acuosa a granel (Atta et al., 2009).

En otro proyecto, se reporta un surfactante no iónico a partir de la reacción de ácidos de colofonia y aducto de colofonia-anhídrido maleico con éter monometílico de polietilenglicol para producir un éster de colofonia. Se determinó la adsorción de los surfactantes preparados sobre la superficie de partículas de sílice hidrófobas. Se midió la tensión interfacial entre agua y tolueno para seleccionar la mejor condición para obtener emulsión de tolueno/agua en presencia de partículas de sílice sólida modificadas. Los

parámetros de actividad superficial indican que los surfactantes no iónicos ramificados a base de colofonia favorecieron la adsorción y dieron una gran reducción de la tensión superficial lo que favoreció el proceso de micelización (Atta y Al-Lohedan, 2014).

Se sintetizaron y caracterizaron una serie de surfactantes catiónicos geminales basados en colofonia con diferentes longitudes espaciadoras. Los resultados experimentales mostraron que la micelización de surfactantes geminales basados en colofonia en soluciones acuosas es un proceso espontáneo y dirigido por entropía. El estudio de la actividad superficial mostró que la concentración crítica de micelas, la estabilidad de la espuma de surfactantes basados en colofonia aumentan con la longitud de espaciador aumentada y el surfactante basado en colofonia con una cadena espaciadora más corta muestra mayor poder de emulsión (Deng et al., 2014).

Se preparó un surfactante no iónico a partir de la reacción de colofonia cloruro de ácido maleico anhídrido con trietilen tetramina seguido de eterificación con poli (etilenglicol 600), obteniendo un agente surfactante de imida de colofonia eterificada. Se estudiaron los efectos de inhibición del surfactante de la imida de colofonia eterificada sobre la corrosión del acero en solución de HCl 1M. La colofonia eterificada actúa como un inhibidor de tipo mixto con capacidad de bloquear tanto sitios anódicos como catódicos sobre la superficie de acero sumergida en HCl 1M (Atta et al., 2015).

Atta et al. (2014), presentan un nuevo método para la obtención de nanopartículas de magnetita monodispersas con nuevos tensioactivos catiónicos a base de colofonia. La solución ácida acuosa dispersada de magnetita se evaluó como un comportamiento anticorrosivo efectivo de una superficie hidrófoba sobre acero. Los resultados obtenidos revelan que las nanopartículas de magnetita inhiben la corrosión del acero controlando reacciones anódicas y catódicas en una solución de HCl 1 M y actúa como un inhibidor de tipo mixto. Se indica que el surfactante catiónico derivado de la sal de amonio cuaternario de colofonia se adsorbe químicamente en las superficies de magnetita. La formación de nanopartículas monodispersas con un tamaño medio de 12.5 nm confirma que el procedimiento utilizado es un método eficaz para la preparación de nanopartículas de magnetita monodispersas.

2.4.1 Características de los surfactantes a partir de la brea

Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los surfactantes a base de colofonia cambian significativamente cuando diferentes grupos hidrofílicos están unidos al esqueleto de colofonia. El cambio más importante es su concentración de micelas críticas (CMC) y la tensión superficial en los valores de concentración de micelas críticas (δ CMC).

Las actividades de superficie de surfactantes catiónicos a base de colofonia se compararon con las del surfactante catiónico ampliamente utilizado, el bromuro de benzalconio. Los valores de CMC de la mayoría de los compuestos catiónicos de amonio cuaternario, están entre 10^{-4} - 10^{-3} mol/L con valores de δ CMC entre 32-50 mN/m. Sin embargo, los surfactantes catiónicos gemini basados en colofonia muestran valores de CMC más bajos, cerca de 10^{-5} mol/L con valores de δ CMC entre 23-31 mN/m, más bajos que los surfactantes convencionales correspondientes con la misma longitud de cadena espaciadora.

En cuanto a los surfactantes aniónicos a base de colofonia, sus actividades superficiales se compararon con las del surfactante aniónico ampliamente utilizado de dodecilsulfato de sodio y alcohol éter sulfato. Los δ CMC de la mayoría de los surfactantes aniónicos están entre 24 y 40, y sus valores de CMC entre 10^{-4} - 10^{-3} mol/L. Los surfactantes gemini aniónicos basados en colofonia también mostraron mejores valores de CMC y δ CMC que los convencionales.

En la mayoría de los surfactantes zwitteriónicos a base de colofonia los valores de δ CMC están entre 24 y 40, y sus valores de CMC cerca de 10^{-3} mol/L.

Los surfactantes no iónicos basados en colofonia con diferente grado de polimerización muestran valores de CMC cerca de 10^{-4} mol/L y los valores de δ CMC entre 32-40 mN/m (Rao, 2012).

2.5 Colofonia (brea)

Dependiendo de la fuente de obtención, se denomina “colofonia de miera o trementina” (Gum Rosin) a la proporcionada por el árbol vivo, “colofonia de madera” (Wood Rosin) a

la obtenida a partir de los tocones viejos de los pinos y “colofonia de Tall Oil” (Tall Oil Rosin) a la recuperada del líquido residual obtenido en el proceso Kraft de la industria papelera.

La fracción formada por los hidrocarburos terpénicos constituye la esencia de trementina o aguarrás que se separa de la fracción ácida mediante destilación fraccionada, por arrastre con vapor de agua, aprovechando su mayor volatilidad. La fracción resultante, compuesta mayoritariamente por ácidos, constituye la colofonia y se presenta como un sólido frágil, quebradizo y con tonalidades amarillentas. Es soluble en ésteres, éteres e hidrocarburos aromáticos, alifáticos y clorados. Tiene un peso molecular promedio de 300 g/mol y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 30 °C, valor superior al que cabría esperar para su peso molecular, lo que puede ser debido a la rigidez de su estructura. Su punto de reblandecimiento (SP) está entre 70 y 80 °C y su punto de fusión (MP) entre 71 y 95 °C (Mena, 2009).

2.5.1 Composición química de la brea

La brea está compuesta principalmente por ácidos resínicos, los cuales son ácidos monocarboxílicos hidrofenantrénicos. La mayor parte de los ácidos resínicos presentan una doble insaturación y tienen como fórmula empírica $C_{19}H_{29}COOH$. Hay dos tipos de ácidos resínicos: el tipo constituido por el ácido abiético y el correspondiente al pimárico. El ácido abiético se caracteriza por la presencia de un grupo isopropílico en la posición 7, mientras que el tipo pimárico tiene grupos vinilo y metilo en la posición 7. El ácido abiético tiene dobles enlaces conjugados en las posiciones 7-8 (Hernández et al., 2001).

Las reacciones de la colofonia forman dos grupos o tipos principales: las reacciones de los dobles enlaces y las que se realizan con intervención del grupo carboxílico. Las reacciones sobre el doble enlace incluyen la adición del anhídrido maleico del tipo de Diels-Alder, hidrogenación, desproporción y polimerización. Las reacciones en el grupo carboxílico dan origen a productos de importancia comercial, entre los que se pueden mencionar la formación de sales, la reacción con las aminas para formar amidas, la esterificación, la reducción a alcoholes y la descarboxilación (Torres, 2015).

2.6 Fundamento de las técnicas de caracterización

Color ASTM D-1544

El comparador de color Gardner usa 18 estándares permanentes de vidrio coloreado en dos discos que van desde valores de 1.0 a 9.0 y de 9.0 a 18.0 en intensidad de color. El comparador incorpora un prisma de aumento que pone los estándares de color y la muestra de prueba uno al lado del otro en una sola imagen, lo cual facilita la determinación de color, siendo importante para la brea y productos derivados a partir de ella, debido a que en muchas ocasiones es considerado uno de los factores más importantes al determinar el uso al que va a ser destinada.

Índice de Acidez ASTM D 465-92

Este procedimiento se utiliza para determinar el índice de acidez o número ácido de materia prima, derivados de brea y materiales relativos. Representa el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar un gramo de muestra.

Índice de Hidroxilos ASTM E 1899-08 y DIN 53240-2

Esta determinación se realiza bajo el método anhídrido acético-piridina. Se evalúa la reacción química en la que se introduce un grupo hidroxilo (OH) en un compuesto reemplazando un átomo de hidrogeno. El valor del índice de hidroxilos son los miligramos de hidróxido de potasio equivalente al contenido de hidroxilos en 1.0 gr de muestra.

Determinación de pH

Se define el pH de una solución como el negativo del logaritmo (log) de la concentración de iones hidrógeno, $[H^+]$. El log de un número es el exponente al que se debe elevar 10 para obtener el número especificado. Con respecto a cualquier solución cuya concentración de iones hidrógeno se expresa como 1×10^{-n} , el valor del pH es igual al valor numérico de n.

Así pues, debido a que el pH sólo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas a 25 °C se identifican por sus valores del pH, como sigue:

Disoluciones ácidas: $[H^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7$

Disoluciones básicas: $[H^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7$

Disoluciones neutras: $[H^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$

Con lo anterior, se puede afirmar que una solución tiene una concentración de iones hidrógeno de $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, o bien que tiene un pH de 7. En este caso se refiere al agua pura.

Prueba de solubilidad

Tanto las pruebas de solubilidad como la conductividad de las sustancias ofrecen importantes indicios respecto a sus características de enlace.

La solubilidad es la capacidad de una sustancia química sólida (solute) de disolverse en un disolvente (líquido) y formar una solución. Algunos de los factores que afectan a la solubilidad son:

Polaridad. En la mayoría de los casos, los solutos se disuelven en disolventes que tienen una polaridad similar.

Temperatura. A medida que la temperatura aumenta, las partículas del sólido se mueven más rápido, lo que aumenta las posibilidades de que interactúen con más partículas del disolvente. Lo que resulta en el aumento de la velocidad a la que se produce una solución.

Conductividad eléctrica

La resistividad eléctrica de un material describe de manera cuantitativa cómo un material resiste el flujo de la electricidad.

Para el estudio de la conductividad eléctrica de las muestras se determinó la resistividad empleando la técnica de medición de los cuatro puntos. Consiste en hacer pasar a través del

material bajo estudio, una corriente eléctrica entre dos puntos equidistantes y medir entre otros dos puntos equidistantes el potencial fluctuante, el cual es directamente proporcional a la resistividad.

Ángulo de contacto

Esta técnica es aplicada principalmente a superficies orgánicas, ayuda a determinar la tensión superficial que existe, la rugosidad y humectabilidad entre otras propiedades. Estas propiedades físicas son importantes para determinar si el material se comporta de una manera hidrofóbica o hidrofílica. Consiste en depositar una gota de líquido o gel no miscible con el líquido de prueba. El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido.

Caracterización instrumental

El empleo de las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales permite conocer su morfología, estructura, composición molecular y las transiciones térmicas involucradas.

Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía es un método de análisis en el que se intenta separar todos los constituyentes de mezclas complejas. Un equipo de GC está compuesto de tres módulos específicos: un inyector, una columna y un detector, reunidos en una única instalación. La fase móvil que arrastra la muestra a través de la columna es un gas, llamado gas portador. El análisis comienza en el momento en que se introduce una pequeña cantidad de muestra en forma líquida o gaseosa en el inyector, que tiene la doble función de transformar a estado de vapor y de introducirlo en el seno de la corriente gaseosa en el principio de la columna. Esta última se presenta como un tubo de sección delgada, enrollado sobre sí mismo en espiral, y que contiene la fase estacionaria. La columna está situada en un recinto a temperatura controlada. La fase gaseosa pasa por el detector del equipo, posteriormente en los equipos de CG acoplados a un espectrómetro de masas, la fase gaseosa es recopilada y analizada en base a sus pesos moleculares.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La región del (IR), desde el punto de vista analítico, reagrupa una variedad de métodos no destructivos de identificación y determinación basados en la absorción o la reflexión, por parte de la muestra, de radiaciones electromagnéticas comprendidas entre 1-50 μm . Esta banda espectral se divide en IR cercano (1-2,5 μm) e IR medio (2,5-50 μm).

Los espectrómetros de IR de transformada de Fourier realizan un análisis simultáneo de toda la banda espectral a partir de medidas interferométricas. Los espectrómetros de IR de transformada de Fourier corresponden a un montaje de haz simple que contiene como pieza esencial un interferómetro –a menudo de tipo Michelson- colocado entre la fuente y la muestra.

Las radiaciones procedentes de la fuente inciden sobre un divisor de haz, compuesto por una película semitransparente de germanio depositado sobre una lámina de KBr. Este dispositivo permite generar dos haces, uno de los cuales se dirige hacia un espejo fijo y el otro hacia un espejo móvil, haciendo variar la distancia al divisor de luz. Estos dos haces, recombinados a continuación en el mismo trayecto, atraviesan la muestra antes de llegar al detector que mide la intensidad luminosa recibida globalmente.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico que permite el estudio de los compuestos en disolución o en estado sólido. Sirve en análisis cuantitativo pero sobre todo en análisis estructural, esta técnica es muy valiosa para obtener informaciones estructurales sobre los compuestos moleculares. Utilizada como complemento de los métodos de espectroscopia óptica y de la espectrometría de masas permite precisar la fórmula desarrollada, la estereoquímica y en ciertos casos la conformación del compuesto estudiado.

La RMN se surte de las informaciones de la interacción que nace entre los núcleos de átomos de ciertos elementos presentes en la muestra estudiada y el campo magnético intenso y constante producido por un imán al cual se le somete. El documento de base suministrado por todos los equipos es el espectro de RMN. Se trata de un diagrama que

representa señales de resonancia. Para producir estas señales se utiliza un segundo campo aproximadamente 10, 000 veces más débil que el anterior, utilizando para ello una fuente de radiaciones electromagnéticas en la región de las radiofrecuencias. El espectro de RMN corresponde a la absorción por ciertos átomos de la muestra de ciertas frecuencias presentes en la fuente electromagnética. La interpretación de estas señales (posición, aspecto e intensidad), conduce a un conjunto de informaciones de donde se deducen detalles estructurales que conciernen a la muestra, más fácilmente si se trata de un compuesto puro.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos y materiales

Tolueno (C_7H_8). Peso molecular 92.13 g/mol. Líquido incoloro, aroma característico, poco soluble en agua, miscible con éter, acetona, etanol, cloroformo. Temperatura de ebullición 110 °C, densidad 0.86 g/cm³ a 25 °C.

Metanol (CH_3OH). Peso molecular 32 g/mol. Líquido incoloro, aroma característico, soluble en agua, acetona, etanol, benceno, cloroformo y éter. Temperatura de ebullición 64.5 °C, densidad 1.10 g/cm³.

Hidróxido de Potasio (KOH). Peso molecular de 56.11 g/mol. Son hojuelas blancas, es higroscópico (absorbe agua de la atmósfera), punto de fusión 360 °C, densidad 2.04 g/cm³.

Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$). Peso molecular 318.32 g/mol. Es un indicador de pH que en disoluciones acidas permanece incoloro, en presencia de disoluciones básicas toma un color rosado. Es un polvo blanco con densidad de 1.27 g/cm³, punto de fusión 258 °C.

Etanol (C_2H_5OH). Peso molecular 46.07 g/mol. Es un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78.4 °C, punto de fusión 114 °C, punto de inflamabilidad 13 °C, densidad 0.78 g/cm³.

Glicerina ($C_3H_8O_3$). Peso molecular 92.09 g/mol. Es un alcohol con tres grupos hidroxilos con punto de ebullición de 290 °C, densidad 1.26 g/cm³.

Piridina (C_5H_5N). Peso molecular 79.1 g/mol. Es un líquido incoloro de olor desagradable. Es un heterocíclico aromático, es miscible en agua con punto de ebullición de 115.2 °C y densidad de 0.98 g/cm³ a 20 °C.

Anhídrido acético ($C_4H_6O_3$). Peso molecular de 60.0211 g/mol. Es un líquido incoloro con olor característico, punto de ebullición 139 °C, densidad 1.08 g/cm³.

Acetona (C_3H_6O). Peso molecular 58.08 g/mol. Líquido incoloro de olor característico, se evapora fácilmente, punto de ebullición 56 °C.

Biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$). Peso molecular 204.22 g/mol. Es sólido, estable al aire y soluble en agua con densidad de 1.64 g/cm³.

Butanol (C_4H_9OH). Peso molecular 74.12 g/mol. Es un líquido incoloro de olor característico. Punto de ebullición 118 °C y densidad de 0.81 g/cm³.

Acetato de etilo ($C_4H_8O_2$). Peso molecular de 88.11 g/mol. Es un líquido incoloro, insoluble en agua, se disuelve con facilidad en disolventes orgánicos. Punto de ebullición 77 °C, densidad 0.9 g/cm³.

Hexano (C_6H_{14}). Peso molecular 86.18 g/mol. Es un líquido incoloro, fácilmente inflamable, con olor característico. Punto de ebullición 68 °C, densidad 0.65 g/cm³.

Éter etílico ($C_4H_{10}O$). Peso molecular 74.12 g/mol. Es un éter líquido, incoloro, muy inflamable. Punto de ebullición 34.6 °C, densidad 0.71 g/cm³.

Benceno (C_6H_6). Peso molecular 78.11 g/mol. Es un líquido incoloro con olor característico, es un hidrocarburo aromático. Punto de ebullición 80 °C y densidad 0.87 g/cm³.

Isopropanol (C_3H_7OH). Peso molecular 60.09 g/mol. Es un líquido incoloro, inflamable, con olor intenso. Punto de ebullición 83 °C, densidad 0.78 g/cm³.

Aceite de girasol. Está constituido por un conjunto de grasas insaturadas, es de color amarillo tenue y carece de sabor y olor intenso. Punto de ebullición 207 °C, densidad 0.92 g/cm³.

Brea. Es un sólido frágil, quebradizo con tonalidades amarillentas. Es soluble en ésteres, éteres e hidrocarburos aromáticos, alifáticos y clorados. Tiene un peso molecular promedio de 300 g/mol. Su punto de reblandecimiento es de 70 a 80 °C.

3.2 Síntesis de dioles a partir de alquenos

La síntesis de dioles (glicoles) se realiza a través de la hidroxilación de un alqueno, la cual consiste en añadir un grupo hidroxilo a cada carbono para formar dioles vecinales. Como se puede apreciar en la figura 3.1 su formación se reduce a la adición de dos grupos hidroxilos al doble enlace.

La hidroxilación es el método más importante para la síntesis de glicoles. Esta reacción se puede realizar con numerosos agentes oxidantes, uno de los más usados es el KMnO_4 en solución acuosa.

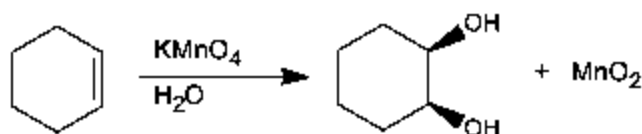


Figura 3.1. Hidroxilación de alquenos.

3.3 Obtención de un surfactante por la formación de dioles en los ácidos resínicos que conforman la colofonia

La obtención de los ácidos resínicos hidroxilados (ARH) se realizó mediante una reacción de adición, en la cual la brea se hace reaccionar con una solución neutra de permanganato de potasio, esta se somete a cierta temperatura y el calor origina mayor oxidación del glicol, promoviendo la ruptura del doble enlace carbono-carbono como se muestra en la figura 3.2 para el ácido abiético, el cual es uno de los principales componentes de la colofonia.

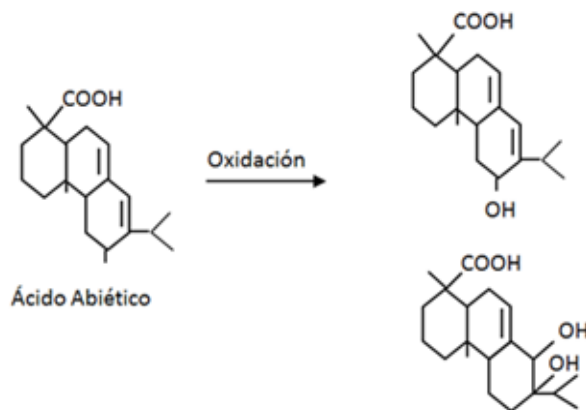


Figura 3.2. Hidroxilación del ácido abiético.

3.3.1 Obtención del surfactante utilizando 95 °C de temperatura

El proceso de la reacción de hidroxilación de los ácidos resínicos se muestra en la figura 3.3. La cual se llevó a cabo en un reactor de tres bocas, provisto de un condensador. Se utilizó una relación 6:4 en peso de brea/tolueno. Se mantuvo agitación y temperatura 80 ± 2 °C constantes durante la adición del KMnO_4 0.1M al finalizar con la adición la temperatura se incrementó a 95 ± 2 °C y se mantuvo constante. Se tomó una muestra de 120 ml a las cuatro horas de reacción denominada Surf. 4hRT95°C. El resto de la muestra contenida en el matraz continuó con el calentamiento dos horas más para completar un tiempo total de reacción de 6 horas y se denominó Surf.6hRT95°C.

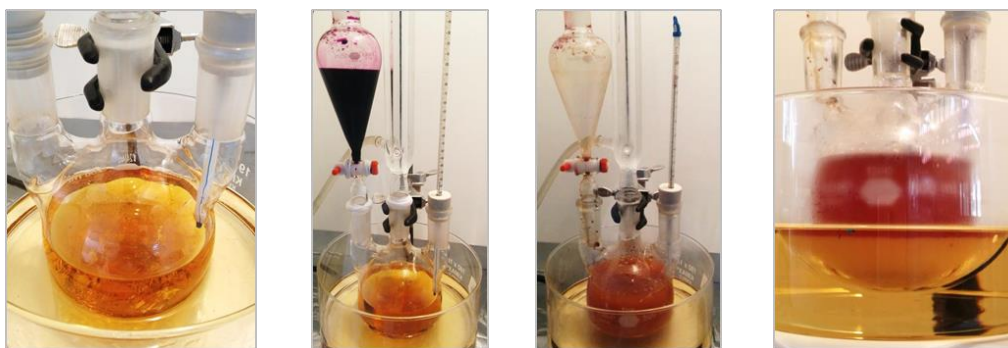


Figura 3.3. Proceso de reacción de ácidos resínicos hidroxilados (ARH).

En la figura 3.4 se muestra el producto hidroxilado que se recuperó utilizando un embudo de separación para realizarle dos lavados con acetona y en seguida fue sometido a destilación durante tres horas para evacuar el solvente y agua utilizados durante la reacción. Posteriormente se dejó enfriar el producto a temperatura ambiente. Una vez realizada la hidroxilación las muestras se analizaron fisicoquímicamente, y se determinó el grado de inserción y caracterización estructural a través de métodos instrumentales.



Figura 3.4. Purificación del producto hidroxilado.

Adicionalmente se realizó una reacción más utilizando la misma temperatura durante el proceso de hidroxilación pero con modificación en el proceso de purificación. La modificación inició al obtener el producto hidroxilado, en donde los lavados se hicieron con agua caliente y fue destilado a vacío para disminuir las temperaturas empleadas en el proceso inicial en esta etapa. Una vez obtenido el surfactante se realizó el análisis de FTIR el cual reafirmo los resultados obtenidos en el Surf. 4hRT95°C y Surf.6hRT95°C.

3.3.2 Obtención del surfactante a 25 °C de temperatura, valoración de la temperatura en la reacción

Como se puede observar en la figura 3.5 la hidroxilación se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 500 ml, con un agitador magnético. Se utilizó una relación 6:4 en peso de brea/tolueno. Una vez disuelta la mezcla se agregó el KMnO_4 0.1M. Se mantuvo en agitación y temperatura de 25 ± 2 °C constantes. Se tomó una muestra a las 10 horas de reacción. El resto de la muestra contenida en el matraz continuó en agitación 14 horas más para completar un tiempo total de reacción de 24 horas.



Figura 3.5. Proceso de reacción de ARH a 25 °C.

En la figura 3.6 se muestra la purificación del producto hidroxilado que se recuperó por decantación para realizarle dos lavados con agua y posteriormente fue sometido a destilación a vacío para evacuar el solvente y agua utilizados en la reacción. El producto se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se repitió el mismo proceso de purificación para cada una de las muestras. Posteriormente ambas muestras se analizaron mediante FTIR, los resultados fueron favorables para la muestra tomada a las 10 horas de reacción por lo que fue conveniente realizar una reacción más a 25°C para valorar el tiempo en la reacción, el proceso se describe en el apartado 3.3.3.

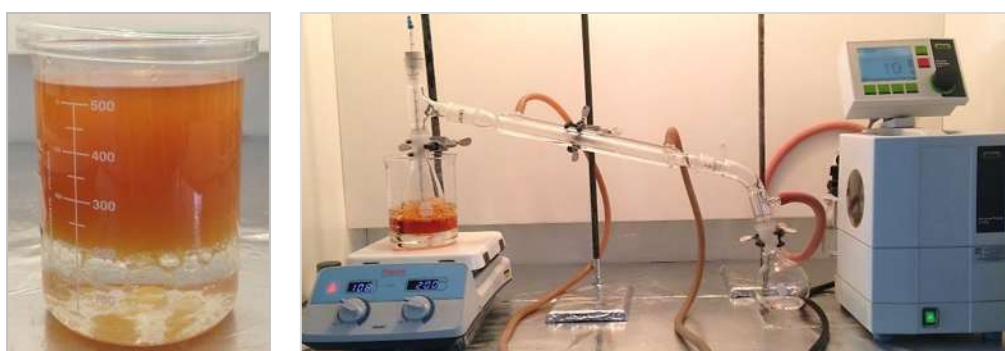


Figura 3.6. Purificación del producto hidroxilado.

3.3.3 Valoración del tiempo en la reacción

Como se muestra en la figura 3.7 la hidroxilación se llevó a cabo en un vaso de precipitados de 1000 ml, con un agitador magnético. Se siguió el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.3.2. En este caso se tomaron tres muestras de 150 ml a las 6, 8 y 10 horas de reacción denominadas Surf. 6hRT25°C, Surf. 8hRT25°C, Surf. 10hRT25°C, respectivamente. El resto de la muestra contenida en el vaso de precipitados continuó en agitación dos horas más para completar un tiempo total de reacción de 12 horas y se denominó Surf. 12hRT25°C.



Figura 3.7. Proceso de reacción de ARH a diferentes tiempos.

El proceso de purificación del producto hidroxilado fue igual al empleado en el apartado 3.3.2 para cada una de las muestras. Una vez obtenidos los cuatro surfactantes se analizaron por FTIR. La muestra que presentó la señal más intensa (Surf. 10hRT25°C) correspondiente a los grupos OH, se analizó fisicoquímicamente, y se determinó el grado de inserción y caracterización estructural a través de métodos instrumentales.

3.4 Separación de una muestra del Surf. 10hRT25°C por cromatografía en columna

Se empleó esta técnica de purificación para aislar los ácidos resínicos y determinar en cuáles de ellos se realizó la hidroxilación.

Para este procedimiento se utilizó una columna de vidrio vertical que se llenó con gel de sílice (fase estacionaria). La muestra del Surf. 10hRT25°C, previamente fijada, se colocó en la parte superior de la columna. El resto de la columna se llenó con el eluyente (fase móvil) que por efecto de la gravedad hizo mover la muestra a través de la columna, figura 3.8. Debido a que cada uno de los componentes del Surf. 10hRT25°C estableció diferentes interacciones con la fase móvil y estacionaria, fueron transportados a diferentes velocidades consiguiendo así su separación. Las diferencias en las velocidades de desplazamiento a través del medio sólido son correspondientes con las diferencias en los tiempos de elución por la parte inferior de la columna para cada uno de los componentes de la muestra del surfactante, que se recuperaron en fracciones diferentes.



Figura 3.8. Proceso de separación por cromatografía en columna.

Se realizó la simulación para predecir las señales en RMN- ^1H del ácido abiético, uno de los tres ácidos resínicos presentes en la muestra de Surf. 10hRT25°C en los cuales es posible la hidroxilación.

Posteriormente se analizó una de las fracciones obtenidas (con un proceso previo de purificación) por RMN- ^1H y se comparó con los resultados de la simulación para el ácido abiético.

CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales fueron caracterizados en cada etapa experimental.

4.1 Caracterización físico-química

4.1.1 Color ASTM D-1544

La determinación del color se realizó utilizando un equipo comparador de barniz - Color Gardner 705, Orbeco-Hillige, figura 4.1, que cumple con las especificaciones de ASTM-1544 y AOCS Método Td 1a.



Figura 4.1. Comparador de color Gardner.

El color se determinó disolviendo la muestra en tolueno relación 1:1 dentro de una celda de vidrio, como se muestra en la figura 4.2. De inmediato se realizó la comparación visual y selección del número correspondiente a la muestra de acuerdo a la escala de colores.

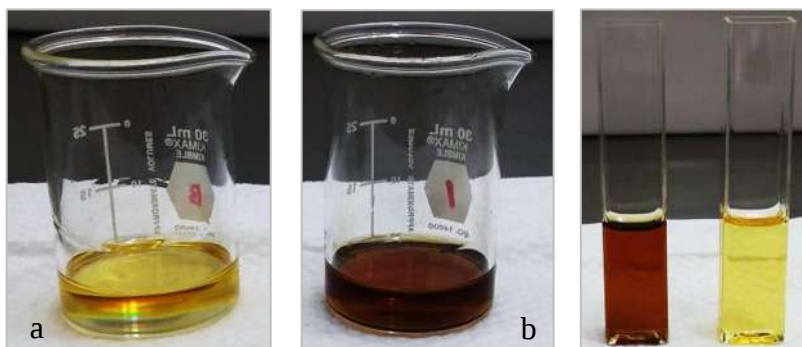


Figura 4.2. Disolución de la brea (a) y surfactante (b).

4.1.2 Índice de Acidez ASTM D 465-92

Para esta determinación se preparó una solución de Hidróxido de Potasio 0.1 normal en metanol y una solución neutra previamente preparada (tolueno/metanol en proporción 7:3).

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se pesó 1.0 gr de muestra ± 0.1 gr, se agregaron 50 ml de solución neutra, se sometió a calentamiento con agitación suave para disolver la muestra, ya disuelta totalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionaron 3 gotas de indicador fenolftaleína y se tituló la solución con la muestra, adicionando con una bureta la solución de KOH 0.1 N, agitando manualmente para homogenizar, se continua con la titulación hasta la aparición de una coloración o tonalidad rosa persistente, figura 4.3.



Figura 4.3. Titulación de la brea y surfactante.

Cálculos:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(\text{ml. de KOH})(N)(56.1)}{\text{g de muestra}}$$

Dónde:

ml. de KOH = Mililitros de solución de KOH empleados para llegar al color rosa.

N = Normalidad de la solución de KOH.

56.1 = Equivalente de KOH.

Para cada tipo de muestra se realizó el mismo procedimiento por triplicado, tomando siempre el mismo punto de tonalidad rosa.

4.1.3 Índice de Hidroxilos ASTM E 1899-08 y DIN 53240-2

Esta determinación se realizó bajo el método anhídrido acético-piridina. Se evalúa la reacción química en la que se introduce un grupo hidroxilo (OH) en un compuesto reemplazando un átomo de hidrogeno. El valor del índice de hidroxilos son los miligramos de hidróxido de potasio equivalente al contenido de hidroxilos en 1.0 gr de muestra.

En un matraz de yodo de 250 ml se añadió 1 gr de muestra, y se adicionaron 5.0 ml de reactivo anhídrido acético-piridina (relación 3:1), simultáneamente se preparó un blanco añadiendo solo los reactivos para la realización de la prueba (sin la adición de muestra). Se conectaron los matraces a un condensador y se calentó sobre un baño de vapor durante una hora, al paso de este tiempo, 10 ml de agua se vertieron a través de cada uno de los condensadores y el calentamiento se prolongó durante diez minutos más como se muestra en la figura 11. Se dejaron enfriar los matraces y se añadieron 15 ml de alcohol butílico por el condensador para limpiar las paredes y 10 ml más para lavar las paredes de los matraces, figura 4.4.



Figura 4.4. Determinación de índice de hidroxilos.

Posteriormente, 1.0 ml de solución indicadora de fenolftaleína se adicionó y se tituló cada matraz con una solución alcohólica 0.5 N de KOH registrando el volumen consumido por el ácido residual en la muestra V_m y los consumidos por el blanco como V_B .

Con el fin de determinar la acidez libre de la muestra, en un matraz Erlenmeyer se mezclaron 10 gr de muestra con 10 ml de piridina y 1 ml de solución indicadora de fenolftaleína, se tituló con la solución alcohólica 0.5 N de KOH, y se registró el volumen utilizado por el ácido libre como A. Se determinó el índice de hidroxilos mediante la siguiente ecuación.

Cálculos:

$$\text{Índice de hidroxilos} = (56.11 \left(\frac{N}{PM} \right)) (VB + \left(\frac{(Pm)(A)}{Pa} \right) - Vm)$$

Dónde:

56.11 = Masa molecular del KOH.

N = Normalidad de la solución alcohólica de KOH.

Pm = Peso de la muestra en gr empleada para la acetilación.

Pa = Peso de la muestra en gr empleada para la determinación de ácido libre.

VB = Mililitros de solución alcohólica de KOH empleados en la titulación del blanco.

Vm = Mililitros de solución alcohólica de KOH empleados en la titulación del ácido residual en la muestra.

A = Mililitros de solución alcohólica de KOH utilizada en la titulación de ácido libre.

4.1.4 Determinación de pH

La determinación de pH se realizó utilizando un potenciómetro Horiba M-12, figura 4.5. Con un rango de pH de 0-14 y rango de temperatura de 0-100°C. La determinación se llevó a cabo a temperatura ambiente al término de la reacción y con la purificación en los cuatro surfactantes (Surf. 6hRT25°C, Surf. 8hRT25°C, Surf. 10hRT25°C y Surf. 12hRT25°C) obtenidos en el proceso de optimización de la reacción de hidroxilación de los ácidos resínicos, apartado 3.3.3.



Figura 4.5. Potenciómetro Horiba.

4.1.5 Prueba de solubilidad

La determinación de solubilidad en muestras de brea y surfactante se realizó con 11 solventes orgánicos. Para la prueba se utilizaron 0.2 g de muestra y 1 ml de solvente en un tubo de vidrio con tapa como se muestra en la figura 4.6.



Figura 9.6. Solubilidad de la brea (a) y el surfactante (b).

4.1.6 Conductividad eléctrica

Para determinar la conductividad eléctrica se realizó midiendo la resistividad eléctrica, se utilizó un electrómetro marca Keithley modelo 8009, utilizando 30 volts, figura 4.7.

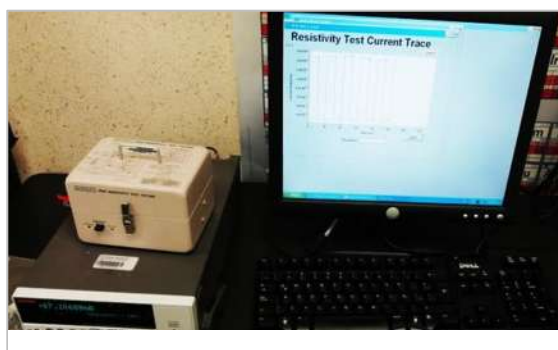


Figura 4.7. Electrómetro Keithley.

Las muestras se prepararon sobre cubre objetos con dimensiones 2 x 2 cm, extendiendo una capa delgada de las muestras, previamente sometidas a calentamiento. Las muestras o laminillas tanto del Surf. 10hRT25°C como de la brea, con espesor de 1 mm aproximadamente, se dejaron enfriar durante 24 horas a temperatura ambiente para la determinación.

Siendo la conductividad la inversa de la resistividad, se empleó la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

Dónde:

ρ = Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$).

σ = Conductividad (S/cm).

4.1.7 Ángulo de contacto

Para éste análisis se utilizó un goniómetro, figura 4.8 y el software imageJ para el procesamiento de datos. La determinación se realizó a temperatura ambiente.



Figura 4.8. Goniómetro.

Para esta prueba se prepararon laminillas de la brea y el Surf. 10hRT25°C de la misma forma que para la determinación de conductividad eléctrica. El ángulo de contacto se determinó realizando la prueba de la gota, para esta prueba se colocó un soporte universal al lado del goniómetro sujetando una jeringa con agua de la cual se dejó caer una gota en cada una de las laminillas, la muestra se colocó sobre la superficie de vidrio del goniómetro

y una vez que la gota cayó sobre ella se tomó una foto, la cual se procesó en el software para determinar el ángulo que forma la gota con respecto a la superficie de la muestra, el análisis se realizó por triplicado para cada muestra.

4.1.8 Distribución y tamaño de partícula

Para la determinación del tamaño y distribución de partícula se utilizó un equipo NanoSight Nanoparticle Analysis Sistem LM20, figura 4.9.



Figura 4.9. Equipo NanoSight nanoparticle analysis system LM20.

El Surf. 10hRT25°C se utilizó en la preparación de emulsiones para determinar el tamaño de partículas que forma. La preparación de las emulsiones se realizó de acuerdo a (Dokic et al. 2012). Se utilizaron concentraciones del surfactante SFC3 de 6, 8, 10, 12 y 14% y 20% de aceite de girasol con relación a la masa de agua (25 ml). Las emulsiones se prepararon mezclando el surfactante con el aceite después se agregó el agua, para la homogenización se mantuvieron agitación y temperatura 50 °C constantes durante 30 minutos. Al término de este tiempo se tomó una pequeña cantidad de cada emulsión para realizar las mediciones.

4.2 Técnicas de caracterización instrumental

4.2.1 Cromatografía de gases (GC)

Los cromatogramas fueron obtenidos en el Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, utilizando un sistema GC-MS ISQ LT, Thermo Scientific, con un intervalo de masas de 1,2 a 1100 u, con software Thermo Scientific Xcalibur para el procesamiento de datos, figura 4.10.



Figura 4.10. Cromatógrafo de gases de gases acoplado a un espectrómetro de masas Thermo Scientific.

4.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización por FTIR se llevó a cabo directamente por ATR, en el laboratorio de posgrado de Ingeniería química. Las muestras fueron previamente secadas a 80 °C durante una hora, se analizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica; utilizando un equipo FTIR Tensor 27 Bruker, rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , figura 4.11.



Figura 4.11. Espectrofotómetro FTIR Tensor 27 Bruker.

4.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H)

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H (RMN- ^1H) fueron obtenidos en el Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, en un espectrómetro Varian Mercuri plus a 400 MHz, figura 4.12. Para el procesamiento de datos se utilizó el software MestReNova y ChemDraw para simulación. Las determinaciones se realizaron en CDCl_3 (Deuterocloroformo) como disolvente y TMS (Tetrametilsilano) como referencia interna.



Figura 4.12. Espectrómetro Varian Mercuri plus.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización físico-química comparativa entre la brea y los surfactantes

Tabla 5.1. Características físicas y químicas de la brea y los surfactantes.

Análisis	Brea	Surf. 4hRT95°C	Surf. 6hRT95°C	Surf. 10hRT25°C
Índice de Hidroxilos	2.03	3.0077	3.4024	4.4555
Índice de acidez	158.2	129.1488	115.9278	136.3579
Color	4 +	12 +	12 +	10
Rendimiento	-	-	60%	64%

5.1.1 Color

Se observó un considerable aumento de color entre la brea y los surfactantes Surf. 4hRT95°C, Surf. 6hRT95°C y Surf. 10hRT25°C formados a partir de la hidroxilación de los ácidos resínicos, de acuerdo a la tabla 5.1. Este aumento en intensidad de color se debe al tiempo de exposición, ya que los ácidos resínicos se oxidan durante la reacción y la destilación del producto.

5.1.2 Índice de acidez

En la tabla 5.1 respecto al Índice de acidez se muestra una notable disminución en los surfactantes hasta en un 27 % a partir de la brea. Esto debido a la incorporación de grupos hidroxilo.

5.1.3 Índice de hidroxilos

En cuanto al Índice de hidroxilos se observa que en comparación con la brea hubo un aumento en una proporción doble, así también el Surf. 10hRT25°C fue en el cual se obtuvo el mayor incremento en el índice de hidroxilos (4.45), tabla 5.1. Esto se debe en gran medida a las condiciones en las cuales se llevó a cabo la reacción de hidroxilación de los ácidos resínicos, es decir, el manejo de temperatura a diferencia de la reportada en otros trabajos. Por lo que se puede deducir que la temperatura es la variable crítica en el proceso

de reacción. Aunado a esto, cabe mencionar que cada materia prima (en este caso la brea), tiene comportamiento muy diferente, debido a su procedencia, métodos de extracción y destilación. Sin embargo, el resultado obtenido es satisfactorio para demarcar un cambio de polaridad en la molécula.

Las tres determinaciones antes mencionadas están en concordancia a lo reportado por Guzmán en 2016 donde realizó la hidroxilación del ácido abiético.

5.1.4 Determinación de pH

Al inicio de la reacción de los ácidos resínicos hidroxilados a 25 °C el pH fue de 4.5 en promedio. Al término de la reacción se observa que en las muestras al retirar el precipitado, los valores son muy cercanos a la neutralidad con un promedio de 6.75.

Al realizar el proceso de purificación los resultados indican que el pH en las muestras se torna a un promedio de 5.5 en la escala de pH, figura 5.1. Los resultados de pH descritos son un parámetro para confirmar que se realizó la hidroxilación.

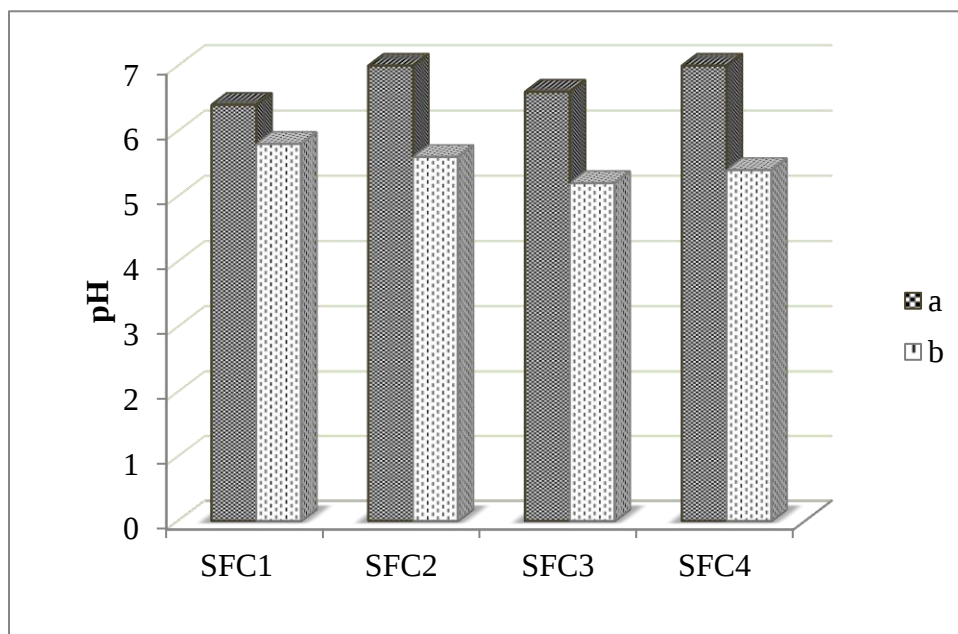


Figura 10. pH al término de la reacción (a) con proceso de purificación (b).

5.1.5 Prueba de solubilidad

Tabla 5.2. Solubilidad de la brea y el Surf. 10hRT25°C en diversos solventes.

Polaridad ↓	Solvente	Brea	Surf. 10hRT25°C	Observaciones
	Hexano	No	No	Precipitado y separación de fases
	Tolueno	Parcialmente	Si	Cristalino
	Éter etílico	Si	Si	Cristalino
	Benceno	Parcialmente	Si	Ligera turbidez
	Alcohol butílico	Si	Si	Tardado
	Iso-propanol	Si	Si	Tardado
	Acetato de etilo	Si	Si	Cristalino
	Etanol	Si	Si	Cristalino
	Acetona	Si	Si	Cristalino
	Metanol	Si	Si	Cristalino
	Agua	No	Parcialmente	Inicial separación de fases

En la tabla 5.2 se puede apreciar que tanto la brea como el Surf. 10hRT25°C son insolubles en hexano y con el agua el Surf. 10hRT25°C forma una solución blanca en la superficie. Se solubilizan parcialmente en benceno y tolueno. Se observó una disolución más lenta en los alcoholes iso-propílico y butílico. En acetato de etilo, acetona, éter etílico, metanol y etanol son completamente solubles, las disoluciones son cristalinas.

Se observó un cambio de coloración, la cual se torna amarillo intenso-naranja, lo cual se atribuye a procesos de oxidación en el surfactante mientras que en la brea sin hidroxilar el color se mantuvo constante. Por lo tanto, se puede indicar que la brea es soluble en algunos solventes de polaridad intermedia de acuerdo con Mena, 2009.

Como consecuencia de los resultados del estudio, se establece que el surfactante es completamente a fin a solventes de polaridad intermedia y se requiere un mayor grado de hidroxilación para incrementar su solubilidad en solventes polares.

5.1.6 Conductividad eléctrica

Los valores de resistividad y conductividad eléctrica de la brea y el surfactante Surf. 10hRT25°C se muestran en la tabla 5.3. La conductividad de la brea es menor a la conductividad del surfactante. El cambio nos hace notar que se llevó a cabo la inserción de grupos OH, a los cuales se atribuye el aumento en la conductividad eléctrica en el Surf. 10hRT25°C respecto a la brea, los dos materiales siguen considerándose aislantes de acuerdo a los valores obtenidos, es importante enfatizar que el surfactante obtenido está representando el comportamiento como la “cabeza” de un surfactante, y con ello se permite a posteriori, la inserción de moléculas químicas lo cual permitirá modificar el carácter conductivo del surfactante.

Tabla 5.3. Resistividad y conductividad eléctrica de la brea y el Surf. 10hRT25°C.

Muestra	Resistividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductividad eléctrica (S/cm)
Brea	3.33×10^{17}	3.003003×10^{-16}
Surf. 10hRT25°C	4.88×10^{15}	$2.0491803 \times 10^{-14}$

Los resultados que se obtuvieron fueron similares a los reportados en la literatura para materiales considerados como aislantes, entre ellos resinas sintéticas como el ámbar (resistividad 5×10^{14}).

5.1.7 Ángulo de contacto

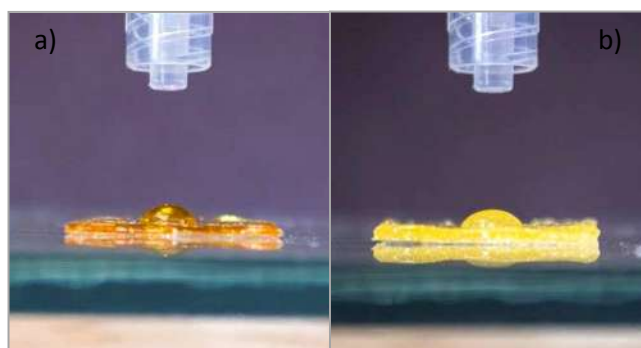


Figura 11. Ángulo de contacto de la gota de agua sobre la superficie de Surf. 10hRT25°C (a) y brea (b).

El valor del ángulo de contacto de la gota de agua sobre la superficie de la brea disminuye al aumentar el tiempo de exposición, formando un ángulo de 58° a $t=0$ min y de 38° a $t=60$ min.

Respecto al surfactante Surf. 10hRT25°C muestra un comportamiento muy similar al de la brea solo que con valores de ángulos menores (figura 5.2).

El valor del ángulo es de 56° a $t=0$ min y de 35.3° a $t=60$ min de contacto del ángulo formado es como se puede observar en la figura 5.3. La disminución del ángulo de contacto en Surf. 10hRT25°C indica que su carácter es ligeramente más hidrófilo que la brea, siendo esta última insoluble en agua, estos resultados son acordes a las pruebas de solubilidad, lo anterior también es avalado por el porcentaje de hidroxilación que se logró obtener en esta etapa experimental.

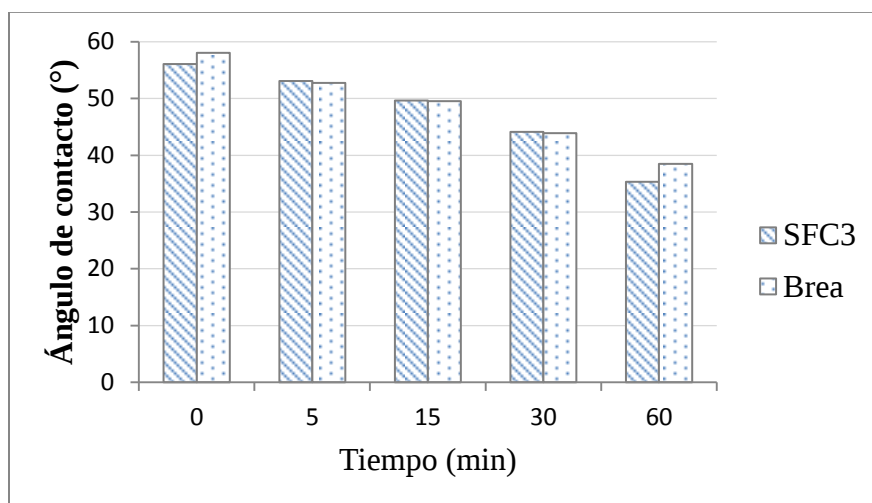


Figura 12. Ángulos de contacto de agua en brea y Surf. 10hRT25°C a distintos tiempo de exposición.

5.1.8 Distribución y tamaño de partícula

En la figura 5.4 se muestran los tamaños de partícula en emulsiones con el surfactante Surf. 10hRT25°C con concentraciones de Surf. 10hRT25°C de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16%. (40 minutos de agitación constante) siendo estos tamaños de 49, 40, 60, 53, 54, 62, 106 y 242 nm.

A partir de estas concentraciones se aprecia un tamaño de partícula estable en emulsiones hasta una concentración de Surf. 10hRT25°C del 12%. Posterior al 12% en concentración de Surf. 10hRT25°C, el tamaño de las partículas aumenta considerablemente.

El incremento del tamaño de partícula posterior al 12% de Surf. 10hRT25°C, se debe a un proceso de coalescencia, este se observa cuando las partículas adquieren dimensiones tan grandes que les es difícil moverse y comienzan a asociarse. Este comportamiento ocurrió a dimensiones de 62 nm con 12% del surfactante.

Al aproximarse las partículas se da un proceso sumatorio entre las partículas ya existentes. Es decir, al acercarse entre ellas, las partículas de 62 nm (12% Surf. 10hRT25°C) tienden a duplicar su tamaño, siendo ahora de 106 nm (14% Surf. 10hRT25°C). Posteriormente, al acercarse partículas de 106 nm (14% Surf. 10hRT25°C) se presenta un valor de 242 nm (16% Surf. 10hRT25°C).

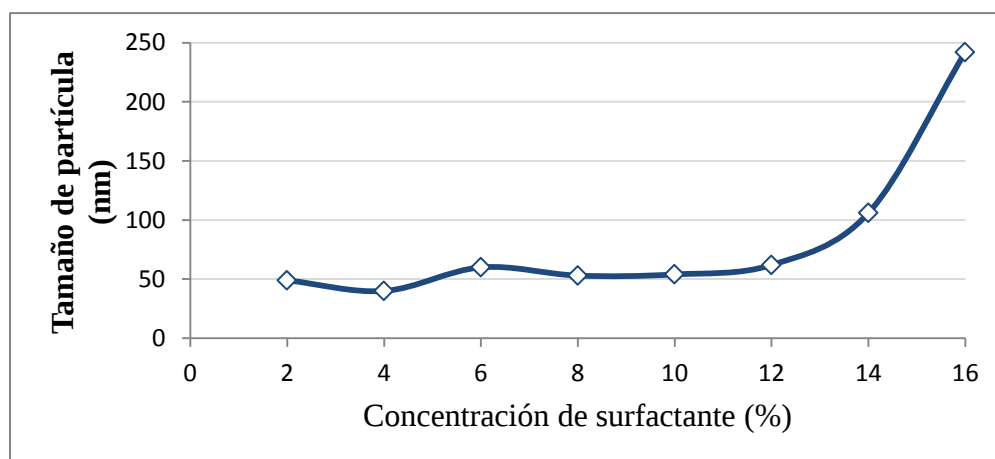


Figura 13. Tamaño de partícula en emulsiones con Surf. 10hRT25°C.

Los resultados son similares a los reportados para emulsiones de aceite en agua probados por Dokic et al., 2012.

5.2 Técnicas de caracterización instrumental

Para determinar los ácidos resínicos y el grado de insaturación presentes en la resina de pino, se hicieron análisis a través de Cromatografía de gases y FTIR.

5.2.1 Cromatografía de gases (GC)

En la Tabla 5.4 se muestra la composición química en porcentaje de la brea y los surfactantes obtenidos. Donde la diferencia más notable entre la brea y el Surf. 4hRT95°C se encuentra en el contenido de ácido dehidroabiético y ábietico, mientras que para la brea y el Surf. 6hRT95°C el cambio más significativo es en el ácido palústrico y abiético, con respecto al Surf. 10hRT25°C los cambios se presentan en los ácidos palústrico y pimárico. Este cambio se debe a la isomerización que experimentan los ácidos resínicos.

Tabla 5.4. Composición química de los principales ácidos resínicos de la brea y los surfactantes.

Ácidos Resínicos	Brea (%)	Surf. 4hRT95°C (%)	Surf. 6hRT95°C (%)	Surf. 10hRT25°C (%)
Pimárico	9.1	9.19	10.97	6.7
Palústrico	8.99	8.93	11.29	16.88
Dehidroabiético	12.03	9	11.01	7.66
Abiético	10.38	10.98	11.34	11.02

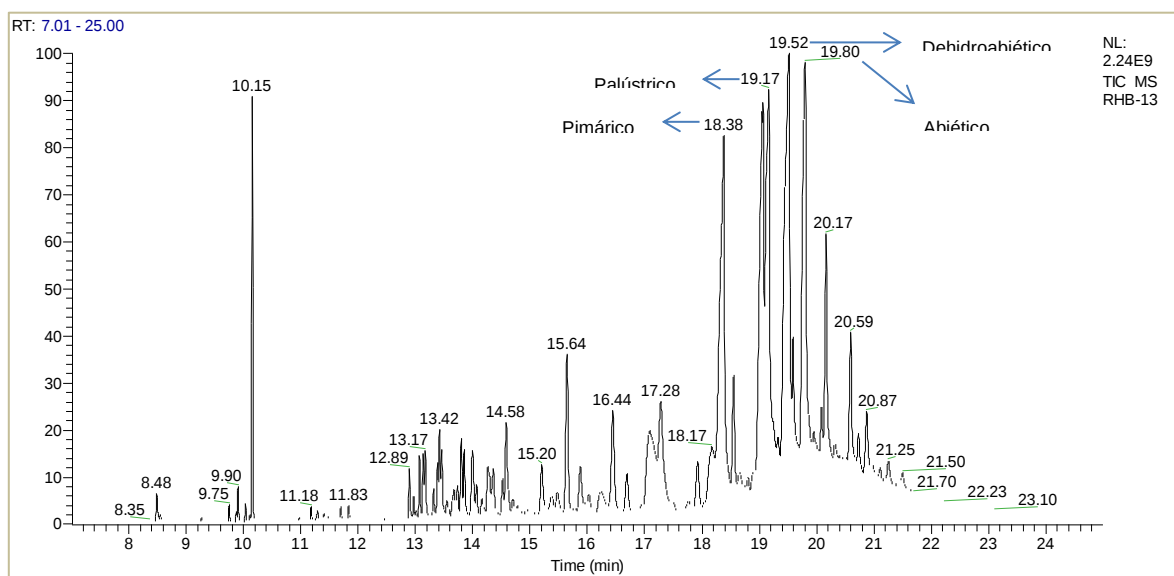


Figura 14. Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de brea.

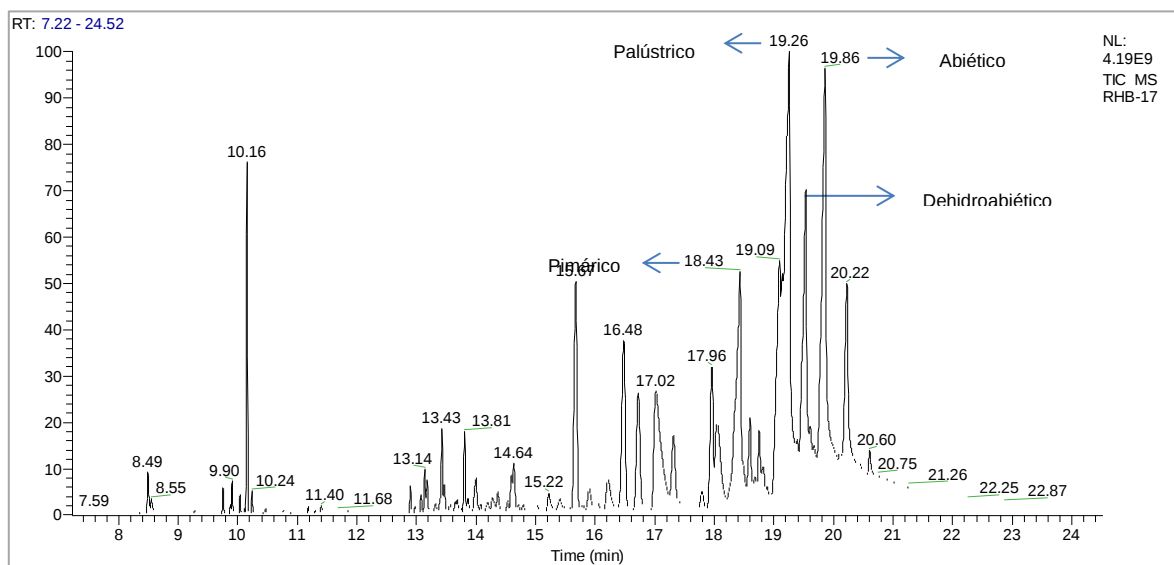


Figura 15. Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Surf. 10hRT25°C.

La GC muestra para la brea un contenido de ácido dehidroabiético del 12.03% y abiético del 10.38%; después de la reacción de hidroxilación se obtuvo el Surf. 4hRT95°C, en el cual el ácido dehidroabiético disminuye un 3.03% y aumenta el ácido abiético un 0.6%, figuras 24 y 25, respectivamente.

Para el Surf. 6hRT95°C la concentración del ácido palústrico aumenta un 2.3% y el abiético aumenta un 0.96% respecto a la brea. Se modificó la cinética de la reacción de hidroxilación y se obtuvo el Surf. 10hRT25°C con un aumento en los ácidos palústrico y abiético de 7.89% y 0.64% respectivamente.

Como resultado del análisis GC, se observa la tendencia hacia la formación del ácido abiético y palustrico en mayor proporción, lo cual se toma como referencia para el análisis estructural posterior.

5.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 5.7 muestra los análisis realizados por FTIR de la brea y los surfactantes. Los tres FTIR muestran dos señales características de la brea, una señal en el intervalo de 2900 a 3000 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión C-H y la señal a 1691 cm^{-1} del grupo C=O.

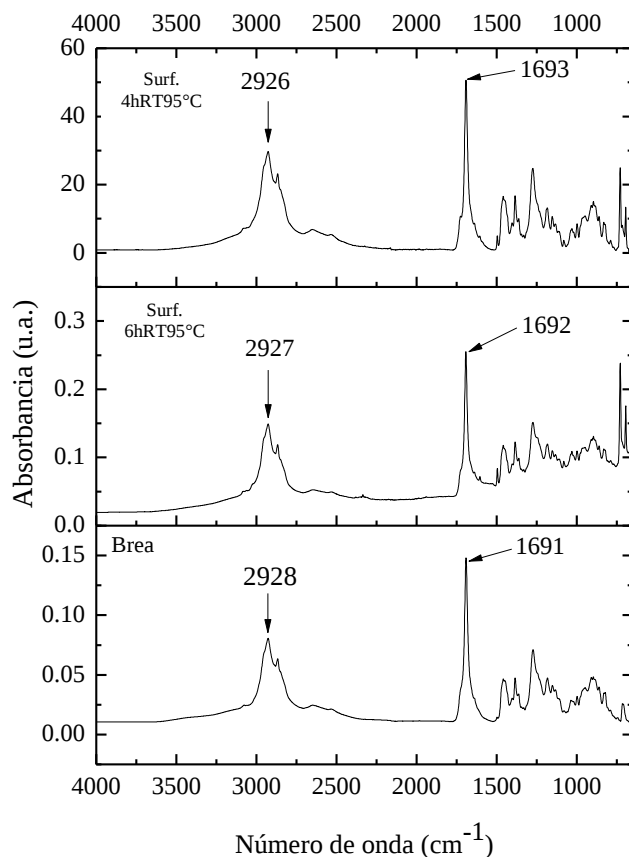


Figura 16. Espectro infrarrojo comparativo de la brea y los Surf. 4hRT95°C y Surf. 6hRT95°C.

La figura 5.8 muestra el espectro FTIR de la brea y el Surf. 6hRT95°C. Para el Surf. 6hRT95°C se observa una débil señal a 3429 cm^{-1} correspondiente a los OH's. Sin embargo, para este Surf. 6hRT95°C, en 1276 cm^{-1} y 1031 cm^{-1} se observa una vibración de estiramiento C-O (por puentes de hidrogeno intramolecular) más intensa y definida respecto a la brea. Para mejorar este análisis se realizó una amplificación en el intervalo de $1600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (figura 5.9), donde se observa una señal de intensidad media a 1496 cm^{-1} , que es asignada al enlace C-O-H con una vibración dentro del plano, esta señal es más intensa en el Surf. 6hRT95°C. Las señales correspondientes a los dioles ($3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) no se ven claramente lo cual se atribuye a la reducida hidroxilación que se obtuvo el sistema de reacción empleado.

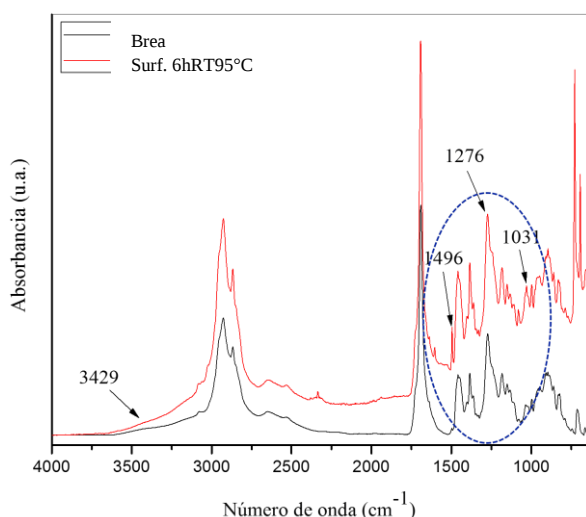


Figura 5.8. Espectro comparativo de la brea y el Surf. 6hRT95°C.

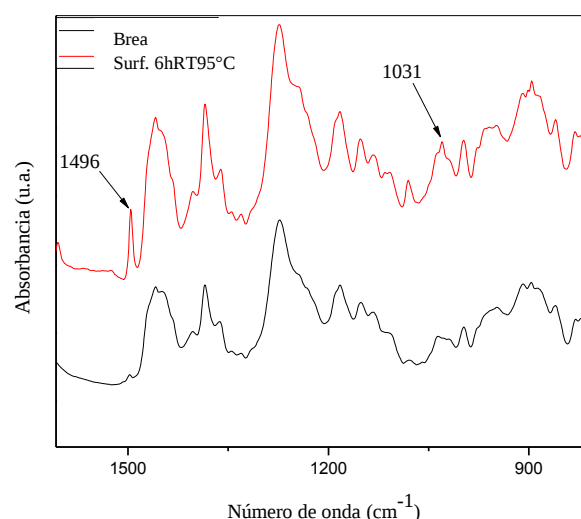


Figura 17. Región 1600-1200 cm^{-1} del espectro FTIR del comparativo de la brea y el

La figura 5.10 presenta el FTIR comparativo de los surfactantes Surf. 6hRT25°C, Surf. 8hRT25°C, Surf. 10hRT25°C y Surf. 12hRT25°C que se obtuvieron en el proceso de valoración del tiempo en la reacción a 25°C. En este espectro se observan diferencias en las señales a 3410 cm^{-1} correspondiente a los OH's. En una ampliación en el intervalo de $3000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ (figura 5.11), se observa una intensidad mayor a 1410 cm^{-1} para el surfactante SFC3, asignada a los grupos OH.

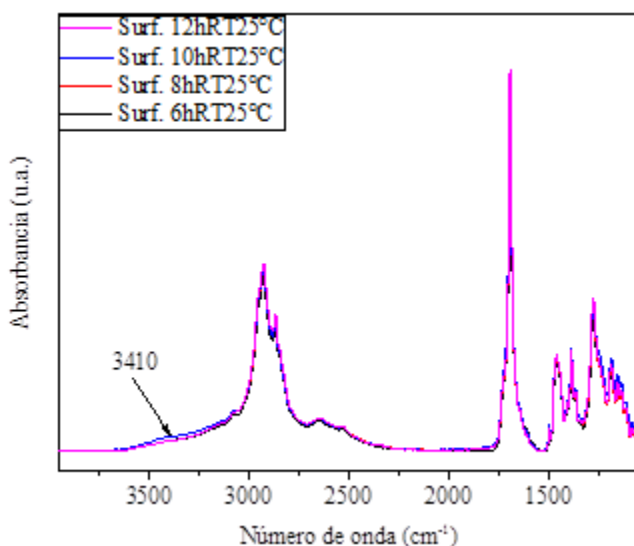


Figura 190. FTIR comparativo de los Surf. 6hRT25°C, Surf. 8hRT25°C, Surf. 10hRT25°C y Surf. 12hRT25°C.

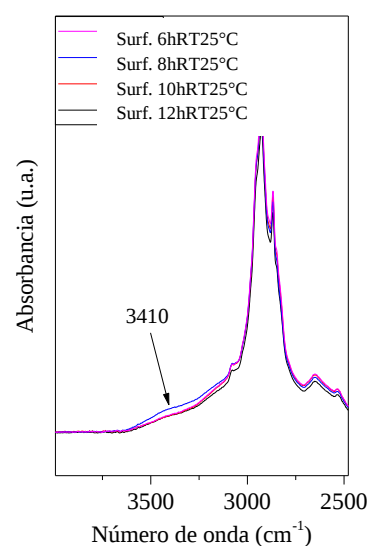


Figura 18. Región $3000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ del FTIR comparativo de los Surf. 6hRT25°C, Surf. 8hRT25°C, Surf. 10hRT25°C y Surf. 12hRT25°C.

En la figura 5.12 se presenta el espectro FTIR del Surf. 10hRT25°C, observándose una señal débil a 3424 cm^{-1} correspondiente a grupos OH's. Así también, se muestran las dos señales características de la brea, un pico en el intervalo de 2900 a 3000 cm^{-1} correspondiente a una vibración de tensión C-H, la señal a 1692 cm^{-1} es una frecuencia de grupo característico de C=O y resulta de las vibraciones de flexión de la molécula. Se puede apreciar una señal de intensidad media a 1496 cm^{-1} , que es asignada al enlace C-O-H con una vibración dentro del plano. También se exhiben bandas a 1458 y 1385 cm^{-1} , por las flexiones asimétricas y simétricas del grupo metilo $-\text{CH}_3$, respectivamente. En 1273 cm^{-1} se muestra el enlace C-O por una vibración de estiramiento por los puentes de hidrogeno intramolecular. Se destaca la zona 1150 - 1180 cm^{-1} atribuible a los grupos isopropilo, típicos de ácidos resínicos. La existencia de fragmentos olefínicos (cíclicos, o exocíclicos, trans o cis) se avala por las bandas en la zona 950 - 970 cm^{-1} . (Torres, 2015)

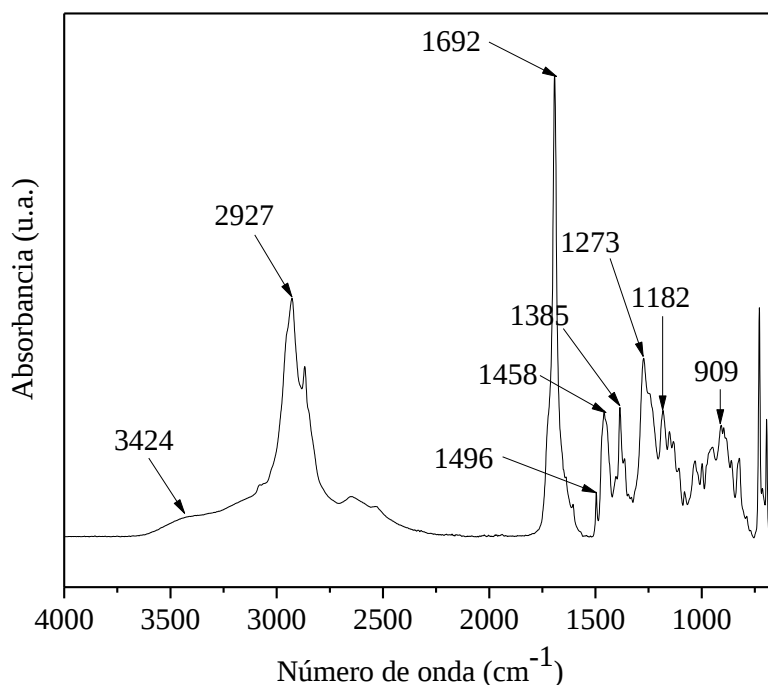


Figura 20. Espectro infrarrojo del Surf. 10hRT25°C.

Tabla 5.5. Frecuencias de los grupos orgánicos presentes en la brea y los surfactantes.

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias (cm ⁻¹)	Intensidad
O-H	Alcoholes/puente de H	3200-3600, 1050-1300	Fuerte
-	Ácidos Carboxílicos	3500-3650	Media
-	Ác. Carboxílicos/puentes de H	2500-2700	Ancha
C-O	Alcoholes, ácidos carboxílicos	1050-1300	Fuerte
C=O	Ácidos carboxílicos	1690-1760	Fuerte
C-O-H	Ácido carboxílico	1400-1500	Media
CH ₃	Grupo metilo	1390-1460	Media
(CH ₃) ₂ CH	Grupo isopropilo	1150-1180	Media

5.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN-¹H)

En la figura 5.13 se muestra el resultado de RMN-¹H (400MHz, CDCl₃, δ). Se observa una señal entre 4-7.3 ppm que corresponde a los hidrógenos y carbonos con hibridación sp², los cuales son específicos. Un doblete a 7.17 (d, J = 4Hz, 1H), un doblete más a 7.01 (d, J = 4Hz, 1H), y un singulete a 6.88 (s, 1H), son atribuidos a cada uno de los tres hidrógenos en el grupo aromático del ácido dehidroabiético, es importante enfatizar que éste es el único ácido que presenta un anillo aromático. Posteriormente en 5.77 y 5.39 ppm corresponden a los hidrógenos del ácido abiético, el cual es el único que presenta hidrógenos aislado en su estructura. En la región entre 2.92-2.87 (m, 2H); 2.8-2.9 (m, 1H) y 2.25-2.32 (dd, J =12, 2H); son señales que corresponden a los hidrógenos de los carbonos (7, 15,1) del ácido dehidroabiético. En 1.7-1.95 (m, 5H) se observan los 5 hidrógenos de los carbonos (5, 6, 2, 3) y finalmente, en 1.56-1.73 (m, 2H); 1.27 (s, 3H); 1.22-1.26 (s, 9H), son señales correspondientes nuevamente al ácido dehidroabiético. En la muestra de resina que se utilizó como materia inicial el mayor porcentaje que se encontró fue de ácido dehidroabiético. Las señales que se observaron en nuestra muestra han sido previamente reportadas por otros autores (Sacripante et al., 2013).

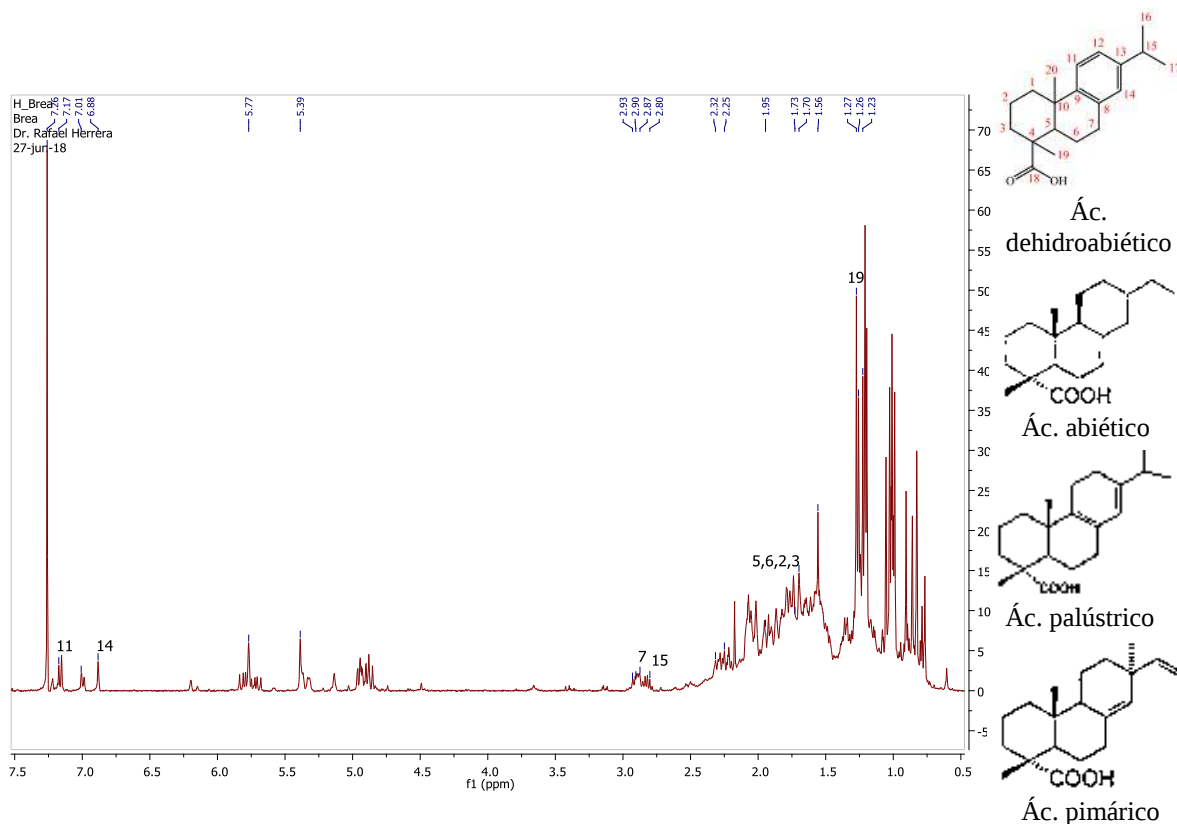


Figura 21. Espectro de RMN^{-1}H de la brea.

La figura 5.14 muestra el espectro RMN^{-1}H para la brea hidroxilada, en donde se identificaron las señales del ácido dehidroabietico y abiético que coincide con las identificadas en la brea sin hidroxilar. Se realizó una amplificación para visualizar las señales correspondientes los hidrógenos del grupo OH entre 2.5 y 5, rango muy amplio debido a la formación de puentes de hidrógeno. Las señales indicadas se presentan definidas y se intensifican, lo cual coincide con los resultados de FTIR. También se observan los hidrógenos alfa respecto a carbonilos y derivados de ácido que se sitúan entre 2 y 2.5 ppm.

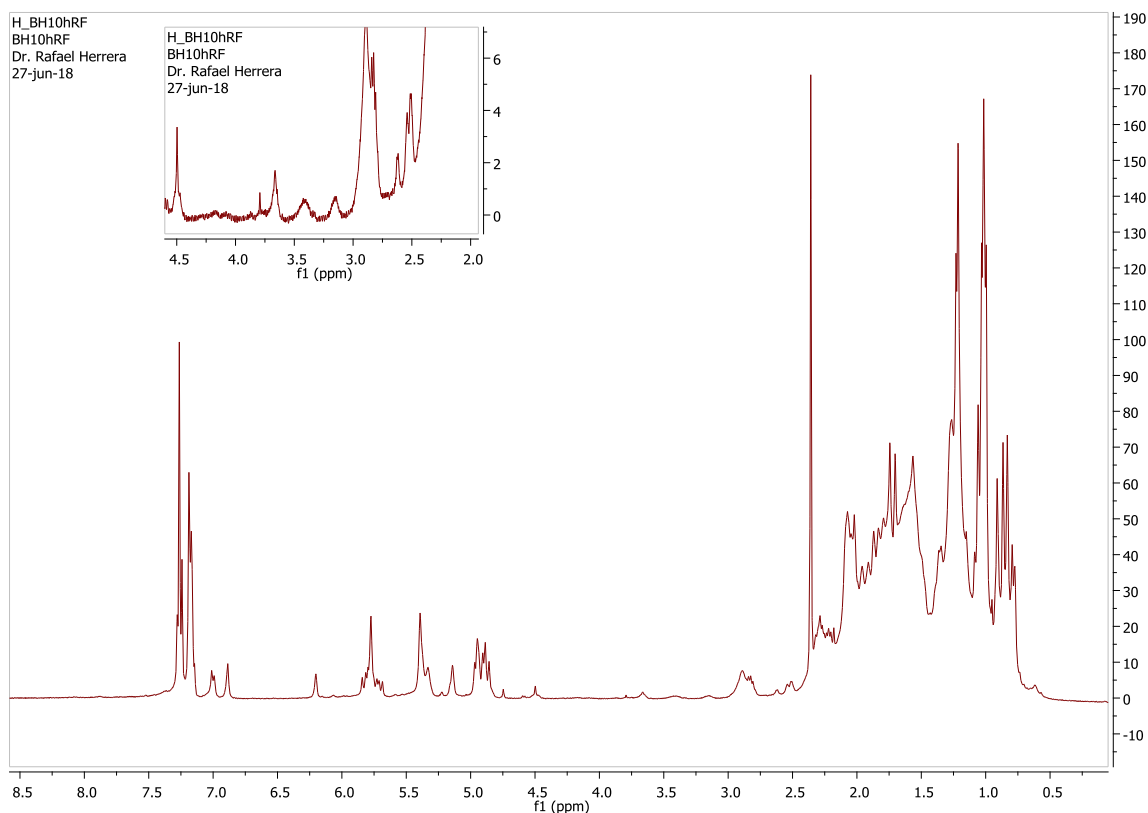


Figura 22. Espectro de RMN^{-1}H de la brea hidroxilada.

5.2.4 Espectro de RMN^{-1}H de una de las fracciones de la separación por cromatografía en columna de Surf. 10hRT25°C y comparación con la simulación del ácido abiético hidroxilado.

En la figura 5.15 se muestran las señales a 4.09 y 4.37 ppm de los grupos OH en la estructura del ácido abiético. Con estas señales se comparó la figura 5.16.

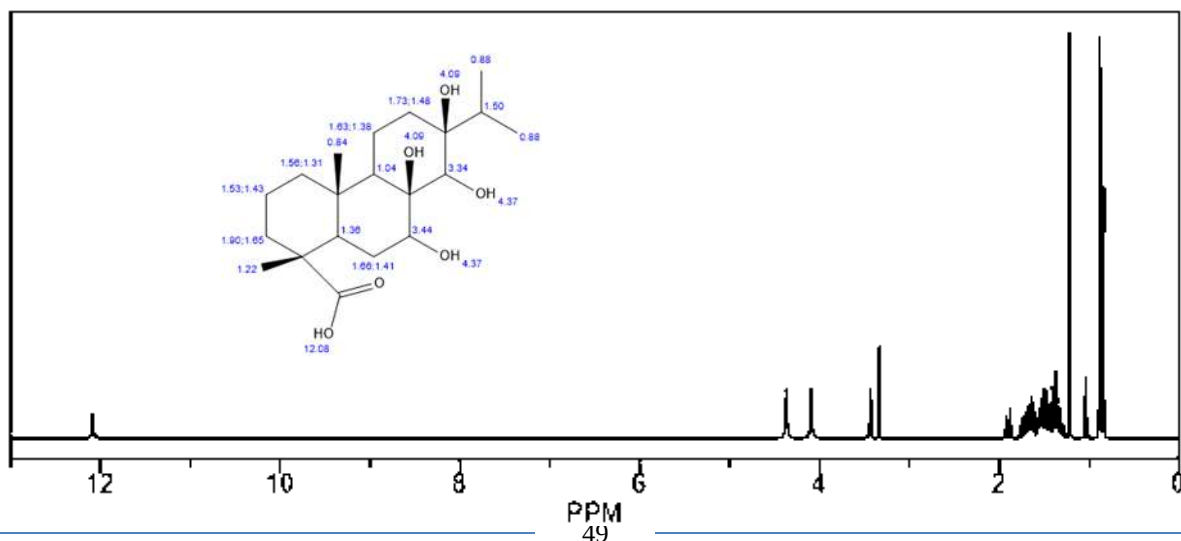
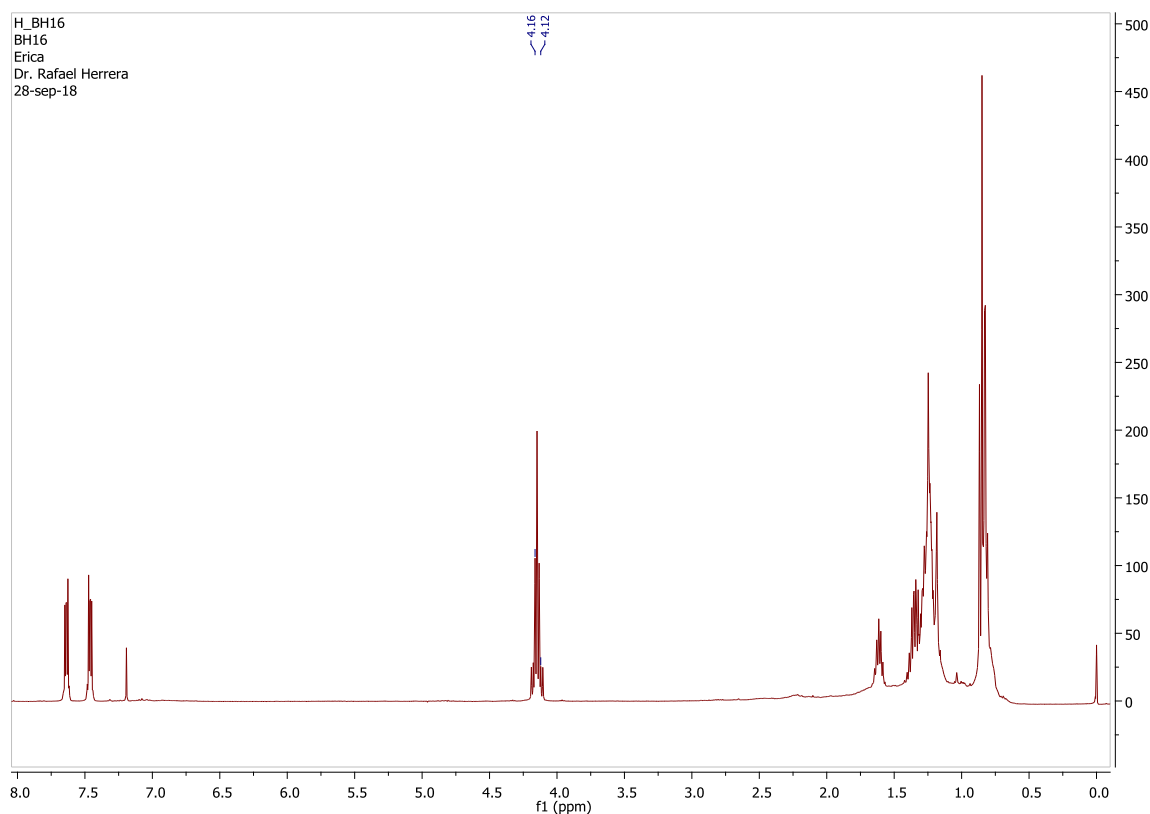


Figura 23. Simulación del ácido abiético hidroxilado.

En la figura 5.16 se muestra el espectro de RMN- ^1H de una de las fracciones de la muestra de Surf. 10hRT25°C separada por cromatografía en columna. Al comparar las señales presentes de la fracción de Surf. 10hRT25°C con la simulación del ácido abiético (figura 34) se observa una diferencia en las ppm a las que deberían aparecer los grupos OH, por lo tanto en esta fracción analizada no están presentes los hidroxilos.

**Figura 24.** Espectro de RMN- ^1H de una de las fracciones del Surf. 10hRT25°C.

Aún faltó por analizar el resto de las fracciones colectadas de la muestra del Surf. 10hRT25°C y simular dos ácidos resínicos más en los cuales es posible la hidroxilación.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

6.1. Obtención de eco-surfactante aniónico.

Los resultados de FTIR indican la incorporación de polioles en las insaturaciones de los ácidos resínicos, obteniendo así, el Surf. 10hRT25°C. Lo cual se corrobora con la RMN, la isomerización que exhiben los ácidos resínicos en cromatografía de gases y el incremento en porcentaje de Índice de hidroxilos.

6.2 Características del surfactante.

El tamaño y distribución de las partículas en emulsiones de agua/aceite con Surf. 10hRT25°C es estable y correspondiente para las concentraciones utilizadas. El ángulo de contacto muestra un carácter hidrófilo en el surfactante, lo cual está en relación con el incremento en los resultados de conductividad eléctrica y la solubilidad en solventes de polaridad intermedia.

El Índice de acidez de los surfactantes obtenidos es menor con respecto a la brea lo cual es proporcional y correspondiente al Índice de hidroxilos resultante. Lo que muestra un cambio en la polaridad de la molécula.

6.3 Conclusión general.

El Surf. 10hRT25°C representa el funcionamiento de la “cabeza” de un surfactante, con alto potencial para la posterior inserción de cadenas moleculares de sustancias químicas de alta importancia, lo cual le conferiría versatilidad y la capacidad de potencializar las características que ya han sido evaluadas en el presente trabajo. Cabe mencionar que se pueden tener emulsiones estables utilizando bajas concentraciones de surfactante.

Por lo anterior se proyecta como un producto con buenas características para ser utilizado en diferentes áreas de la industria.

Propuestas

- a) Realizar un estudio sobre el injerto de moléculas a la cabeza del surfactante que confieran un mayor carácter hidrófilo o lipófilo.
- b) Ampliar el conocimiento sobre el comportamiento del contenido micelar crítico.
- c) Realizar un análisis teórico basado en la simulación de los ácidos resínicos hidroxilados, así como la caracterización por RMN de las fracciones restantes obtenidas en la separación por columna.
- d) Indagar en la posible aplicación del surfactante como encapsulador de fármacos.

Participación en congresos.

- Participación en el 13° Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación y Séptimo Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Michoacán, con la ponencia y artículo “Formación y análisis de dioles en ácidos resínicos para la obtención de un surfactante” la cual fue presentada en el Centro de convenciones el 18 y 19 de octubre de 2018 Morelia, Michoacán.
- Participación en el XV encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, con la ponencia y artículo “Obtención de un Surfactante por la Formación de un Diol en el Ácido Abiético” la cual fue presentada en el Centro de Investigaciones en Optica A.C. del 23-25 de mayo de 2018 León, Guanajuato, México.
- Participación en el XV encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, con la ponencia y artículo “Ensayo de inmersión en agua de la madera de *Gmelina arborea*” la cual fue presentada en el Centro de Investigaciones en Optica A.C. del 23-25 de mayo de 2018 León, Guanajuato, México.
- Participación en el XV encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, con la ponencia y artículo “Análisis químico de las sustancias extraíbles de la madera de *Gmelina arborea*” la cual fue presentada en el Centro de Investigaciones en Optica A.C. del 23-25 de mayo de 2018 León, Guanajuato, México.
- Participación en el 15° foro de ingeniería e investigación en materiales, con la ponencia y artículo “ Esterificación de ácidos resínicos y síntesis del PMMA como precursores para la obtención de un barniz de base natural” la cual fue presentada en instalaciones del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales del 14-16 de noviembre de 2018.

BIBLIOGRAFÍA

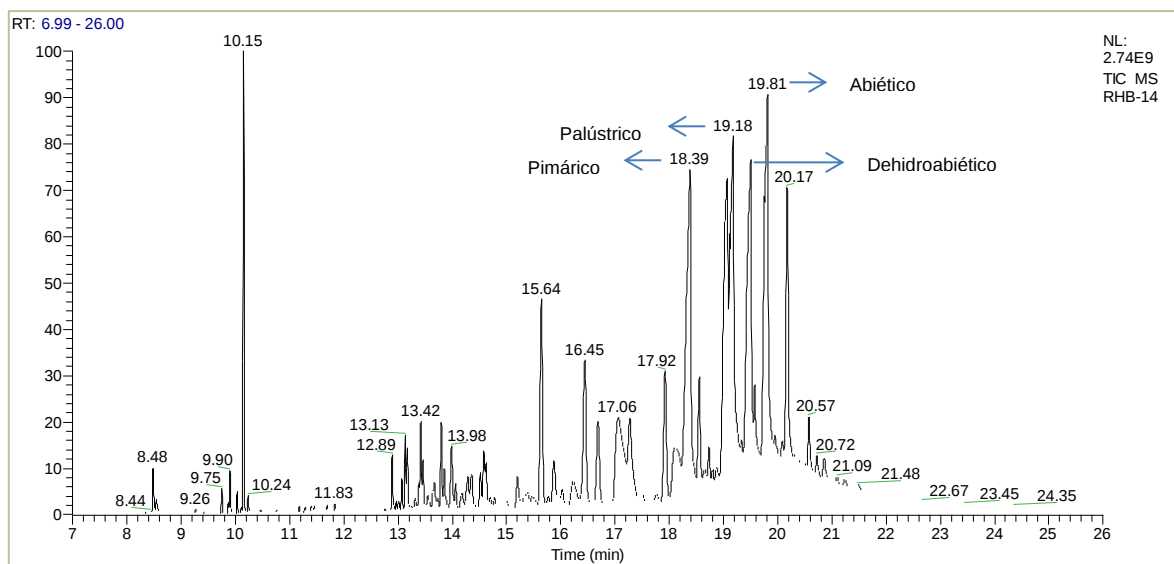
- Atta, A. M., Abdel-Rauf, M. E., Maysour, N. E., Gafer, A. K. (2010). Water based oil spill dispersants based on rosin formaldehyde resins. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31, 583–595.
- Atta, A. M., El-Mahdy, G. A., Al-Lohedan, H. A., Al-Hussain, S. A. (2014). Synthesis of Environmentally Friendly Highly Dispersed Magnetite Nanoparticles Based on Rosin Cationic Surfactants as Thin Film Coatings of Steel. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 6974-6989.
- Atta, A. M., El-Mahdy, G. A., Al-Lohedan, H. A., El-Saeed, S. M. (2015). Application of Nonionic Surfactants based on Rosin As Corrosion Inhibitor for Tubing Steel During Acidization of Petroleum Oil and Gas Wells. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 8 – 21.
- Atta, A. M., El-Mahdy, G.A., Ismail, H.S., Al-Lohedan, H. A. (2012). Effects of water soluble rosin on the corrosion inhibition of carbon steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 11834–11846.
- Atta, A. M., Hamad, A., Al-Lohedan. H. A. (2014). Influence of Nonionic Rosin Surfactants on Surface Activity of Silica Particles and Stability of Oil in Water Emulsions. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17, 1043–1053.
- Atta, A. M., Ramadan, A. M., El-Shafay, K. A., Mohamed, A.M., Ragab, N.S., Fekry, M. (2009). Synthesis and properties of nonionic surfactants from rosin-imides maleic anhydride adduct. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30, 1100–1110.
- Atta, A. M., y Elsaeed, A.M. (2011). Use of rosin-based nonionic surfactants as petroleum crude oil sludge dispersants. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 183–192.
- Burns, R. A. (2003). Fundamentos de química. México: Pearson educación p.748.
- Chang, R. y Goldsby K. A. (2013). Química undécima edición. México: McGraw-Hill p.736.

- Chang-Moon, L., Seung, L., Gwang-Yun, K., Doman, K., Dong-Woon, K., Hyun-Chul, L., Ki-Young, L. (2004). Rosin Microparticles as Drug Carriers: Influence of Various Solvents on the Formation of Particles and Sustained-release of Indomethacin. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 9, 476-481.
- Chang-Moon, L., Seung, L., Gwang-Yun, K., Dong-Woon, K., Joon, R., Ki-Young, L. (2005). Rosin nanoparticles as a drug delivery carrier for the controlled release of hydrocortisone. *Biotechnology Letters*, 27, 1487-1490.
- Deng, W., Zhang, Y., Zhong, Y., Peng, J. (2014). Synthesis and Thermodynamic Properties of Rosin-Based Cationic Gemini Surfactan. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17, 453–458.
- Dokic, L., Krstonosic, V., Nikolic, I. (2012). Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, 29, 185-192.
- El-Mahdy, G. A., Atta, A. M., Al-Lohedan, H. A. (2013). Water soluble nonionic rosin surfactants as corrosion inhibitor of carbon steel in 1M HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 5052–5066.
- Guzmán, E. (2016). Recubrimiento de poliuretano para madera a partir del ácido abiético hidroxilado. Tesis maestría. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Michoacán, México.
- Jurado, E., Fernández-Serrano, M., Lechuga, M., Ríos, F. (2012). Environmental impact of ether carboxylic derivative surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15, 1–7.
- Kubo, I., Muroi, H., Kubo, A. (2010). Structural functions of antimicrobial long-chain alcohols and phenols. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 3, 873–880.
- Maiti, S., Ray, S. S., Kundu, A. K. (1989). Rosin: A renewable resource for polymers and polymer chemicals. *Progress in Polymer Science*, 14, 297–338.

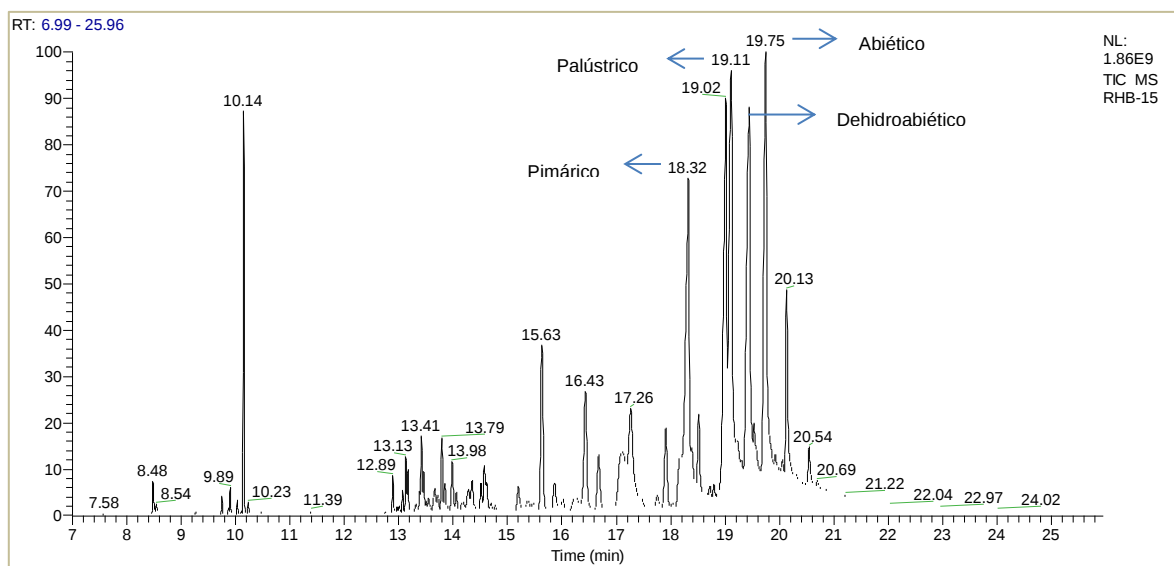
- Mena, M. (2009). Estratificación de colofonia con glicerina: estudio cinético y fenomenológico. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. España.
- Piispanen, P. S., y Hedman, B., Norin, T. (2002). Synthesis and Characterization of Dehydroabietic Acid Derivatives Suitable for Surfactant Synthesis. *Journal of Sustainable Development*, 5, 165–168.
- Rao, X. (2012). Synthesis and application of rosin-based surfactants. Rosin-based chemicals and polymers. Smithers Rapra Publishing, Shrewsbury, Shropshire, UK, p.250.
- Richard, J. F. (2006). Chemistry and Technology of Surfactants, Blackwell Publishing, Oxford, UK, p.14.
- Rouessac F. y Rouessac A. (2003). Análisis química. Métodos y técnicas instrumentales modernas teoría y ejercicios resueltos. España: McGraw-Hill p.441.
- Sacripante, G., Zhou, K., Zwartz, E. G., Gerroir, P. J., Hawkins, M. S. (2013). Rosin-based Resin and Toner Containing Same. U.S. Patent 8,431,303.
- Sahu, N. H., Mandaogade, P. M., Deshmukh, A. M., Meghre, V. S., Dorle, A. K. (1999). Biodegradation studies of rosin-glycerol ester derivative. *Journal of Bioactive and Compatible Polimers*, 14, 344-360.
- Salager, J.L. (2002). Surfactantes Tipos y Usos. Cuaderno FIRP 300 A, Mérida-Venezuela, p.53.
- Satturwar, P. M., Mandaogade, P. M., Darwhekar, G. N., Fulzele, S. V., Joshi, S. B., Dorle, A. K. (2003). Biodegradation studies of rosin-based polymers. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 29, 669-677.
- Sinha, R. S., Kundu, A.K., Maiti, S. (1990). Polymers from renewable resources-13. Polymers from rosin acrylic acid adduct. *European Polymer Journal*, 26, 471–474.

- Svensson, M. Novel Surfactants, Ed., Holmberg, K., Marcel-Dekker. (1998). New York, NY, USA, p.257.
- Torres, M. (2015). Evaluación de las propiedades reológicas de dispersión de colofonia modificada en solvente de bajo punto de fusión. Tesis de grado. Facultad de Ingeniería Química. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.
- Wang, J. F., Lin, M. T., Wang, C. P., Chu, F. X. (2009). Study on the synthesis, characterization, and kinetic of bulk polymerization of disproportionate rosin (β -acryloxyl ethyl) ester. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3757–3765.
- Wilbon, P.A., Zheng, Y.J., Yao, K.J., Tang, C.B.S. (2010). Renewable rosin acid-degradable caprolactone block copolymers by atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization. *Macromolecules*, 43, 8747–8754.
- Zheng, Y. J., Yao, K. J., Lee, J., Chandler, D., Wang, J. F., Wang, C. P., Chu, F. X., Tang, C. B. (2010). Well-defined renewable polymers derived from gum rosin. *Macromolecules*, 43, 5922–5924.

ANEXOS



Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Surf. 4hRT95°C.



Cromatograma de GC correspondiente a la muestra de Surf. 6hRT95°C.

Simulaciones de dos posibles formas de hidroxilación del ácido abiético.

