

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

DESARROLLO DE UN SURFACTANTE BIODEGRADABLE A PARTIR DE DOS
ALCOHOLES ETOXILADOS PARA UTILIZARSE EN MEZCLAS HOMOGÉNEAS DE
PLAGUICIDAS

FAYVER MANUEL DE LEÓN MAYORGA

GUATEMALA, JULIO DE 2015

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

DESARROLLO DE UN SURFACTANTE BIODEGRADABLE A PARTIR DE DOS
ALCOHOLES ETOXILADOS PARA UTILIZARSE EN MEZCLAS HOMOGÉNEAS DE
PLAGUICIDAS

INFORME DE TESIS

PRESENTADO POR

FAYVER MANUEL DE LEÓN MAYORGA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE

QUÍMICO

GUATEMALA, JULIO DE 2015

JUNTA DIRECTIVA

Dr. Rubén Dariel Velásquez Miranda

Decano

Lic. Elsa Julieta Salazar Meléndez de Ariza, M.A.

Secretaria

MSc. Miriam Carolina Guzmán Quilo

Vocal I

Dr. Sergio Alejandro Melgar Valladares

Vocal II

Br. Michael Javier Mó Leal

Vocal IV

Br. Blanqui Eunice Flores De León

Vocal V

AGRADECIMIENTOS

Al creador de todas las cosas, el inventor de cada partícula en este Universo. A quien decidió que la Química sería el cambio, la transformación. Al que nos delegó el poder de crear y destruir a través de esta ciencia. A eso que llamamos nada, pero es Todo.

A mis papás, Edna y Manuel, por haberme dado la vida y permitirme estudiar lo que me gustaba y apoyarme en este largo camino. Son mis mayores ejemplos a seguir. No hay palabras para agradecer todo lo que hicieron por mí, ni tiempo para contar cada una de sus hazañas para darme lo que necesitaba para aprender. Los amo mucho.

A mis hermanos, Darwin y Gabriela, por siempre estar allí. Por enseñarme que la vida se trata de tener facetas y no máscaras.

Al Liceo Javier, cuna del pensamiento que me trajo hasta este momento. 13 años de algunos de los mejores momentos de mi vida junto a mis amigos y enseñanzas para toda la vida. El pilar que decide quién soy.

A la Universidad de San Carlos, alma máter que me enseñó lo necesario para afrontar la vida de adulto y como profesional.

A mis amigos químicos y no químicos, por su presencia y su apoyo en cada momento que lo necesité. Todos forman parte de mi ser, los llevo muy dentro de mi corazón. Mención especial a Julio Ramos (QEPD). Todos los actos de graduación de cada uno de tus amigos, lleva algo de vos. Vos te estás graduando con todos, como lo habías soñado.

A mis catedráticos, por sus constantes enseñanzas y ayudas personales.

A mi asesor, Mario Manuel Rodas y a mi Revisor, Oswaldo Martínez. Asimismo, a Ricardo Véliz, por ser ustedes mis mentores en Olimpiadas. Se les respeta. Su guía siempre ha sido importante.

A la Lic. Diana Pinagel, por darme trabajo, apoyo y muchas pláticas amenas. Gracias por todo.

A la Junta Directiva del año 2013: Dr. Cobar, Lic. Vides, Dr. Sergio, Lic. Galvez, Lic. Pablo y Maily, por haberme dado una de las mejores experiencias en mi vida.

Al Lic. Eduardo Robles, quien fue una gran guía durante mis últimos años de carrera.

A Celeste Palma, por haber soñado más con este día que yo. Dado los ánimos que ya no tenía. Darme la fuerza que necesitaba. Por ser quien sos. Te amo mucho.

Índice

	página
Resumen.....	3
Introducción.....	4
Antecedentes	6
A. Surfactante	6
1. Definición.....	6
2. Clasificaciones de surfactantes	8
3. Fisicoquímica de los surfactantes	10
4. Sistemas de un componente puro.....	11
5. Tratamientos teóricos y estructurales de interfases líquidas.....	11
6. El punto Krafft.....	12
7. Historia (Extraída de Myers, 2006, p. 1-5).....	13
8. Usos	15
9. Aplicaciones	17
10. Surfactantes en el ambiente.....	17
11. Legislación	17
B. Diagramas de fase	18
1. La regla de fase de Gibbs	19
2. Diagramas de fases de dos componentes	20
a. Tipo 1	20
b. Tipo 2.....	21
c. Tipo 3.....	22
3. Diagramas de tres fases.....	23
C. Emulsiones	24
D. Emulsificación.....	26
E. Rotura de la emulsión.....	27
F. Factores que determinan la inestabilidad de una emulsión	27
G. Factores que determinan la estabilidad.....	28
H. Aplicaciones específicas de las emulsiones en el campo de la agroindustria	29
I. Parámetros de evaluación de emulsiones.....	30
J. Trabajos previos.....	31
Justificación.....	34

Objetivos	36
Hipótesis	37
Materiales y métodos	38
Métodos	40
Diseño de investigación	45
Resultados	46
Discusión.....	52
Conclusiones.....	56
Recomendaciones.....	57
Bibliografía	58
Anexos	61

Resumen

Guatemala es un país con un amplio potencial en el desarrollo de la agroindustria, así como campos relacionados a éste. La constante producción de productos de exportación, así como producto para comercio nacional, requiere una amplia gama de pesticidas, los cuales tienen la función de preservar la vida de las especies de plantas que están siendo explotadas agrónomicamente. Los productos utilizados para tal fin son manufacturados a nivel nacional, con algunos de importación.

Agrocentro, S. A., es una empresa que se dedica a la formulación y comercialización de este tipo de productos para abastecer el mercado nacional e internacional. En la constante búsqueda de mejoras de sus productos y competir en este mercado, se desarrolló esta tesis, la cual tiene como fin la formulación de una emulsión estable que tenga propiedades adherentes para ser utilizada con plaguicidas en la aplicación de los productos en el campo. Por tal motivo, esta investigación es importante ya que permite establecer parámetros para la empresa, en donde el uso de dos alcoholes etoxilados biodegradables, les permitirá disminuir el uso de compuestos que tienen una alta toxicidad para el ambiente. Además, al monitorear los parámetros de densidad y pH, se logra obtener un producto que esté dentro de los límites establecidos para dichos parámetros.

Para determinar la mezcla inicial de alcoholes etoxilados que se usaría, se mezclaron cualitativamente 12 de éstos entre ellos, para luego, con la mezcla elegida, hacer un diagrama trifásico con el cual se selecciona una mezcla que pueda tener los parámetros de pH y densidad de acorde a lo que se necesita.

Se obtuvo finalmente que solamente dos alcoholes etoxilados podían emulsionarse sin afectar los parámetros establecidos, estableciéndose solamente un porcentaje menor al 30% de alcoholes etoxilados para poder ser utilizado.

Se concluyó, finalmente, que la emulsión a ser utilizada por la empresa tiene las características establecidas por ellos, además de tener una alta estabilidad y que cumple con las regulaciones internacionales de biodegradabilidad, pero estableciéndose que para futuras investigaciones en este campo se disponga de un método de determinación de puntos finales espectrométrico.

Introducción

Agrocentro es una empresa guatemalteca fundada en 1981, cuya actividad principal es la importación, formulación, exportación y distribución de productos agropecuarios varios (Agrocentro, 2010, p. 4). Esta empresa figura dentro de las tres comercializadoras más grandes de insumos agropecuarios, ocupando el primer lugar en venta y distribución de herbicidas a nivel nacional.

Entre los productos que se comercializan, se encuentra el Paraquat Alemán, marca líder de Agrocentro; además, Elimina 72 SL, Kun Fu 2.5 EC, Wetagro, Silkawet y Silkawet Extra, entre otros.

Debido a que Agrocentro está en proceso de expansión, estableciendo sus operaciones actualmente en 11 países (Guatemala, El Salvador, Belice, Honduras, Nicaragua, Panamá, Colombia, Surinam, República Dominicana y México), cada producto debe pasar por una revisión constante de sus materias primas, debido a que en cada país, las regulaciones con respecto a ellas son más estrictas o varían en tal grado que ciertos productos no pueden ser formulados de la misma manera y deben modificarse las materias primas para poder tener productos que puedan ser comercializadas en ese mercado.

Colombia es un mercado que se está descubriendo para Agrocentro, por lo que el desarrollo de nuevos productos debe ir de la mano de dicha expansión. En otros países, se comercializa un surfactante llamado Silkawet Extra, el cual funciona como adherente en las plantas al momento de adicionarse el plaguicida. Dicho producto no puede ser comercializado en Colombia, ya que una de las materias primas, ácido sulfónico, está prohibido por tener un anillo aromático en su estructura, debido a las regulaciones ambientales de este país (ICONTEC, 2002, p. 7).

Es por esta razón, que al desarrollar un nuevo surfactante, a partir de dos

surfactantes biodegradables, permitirá a la empresa Agrocentro a posicionarse dentro del mercado colombiano. Asimismo, se establecieron diagramas de estabilidad de la mezcla surfactantes/agua, permitiendo una variación en la formulación y adecuando el producto a las condiciones que se requerían.

Para la formulación del surfactante, se contó con un total de 12 alcoholes polietoxilados de cadena lineal, todos biodegradables, los cuales fueron probados en diferentes mezclas y proporciones y obteniendo una mezcla estable, que permitió realizar pruebas de estabilidad de las emulsiones. De esta manera, se obtuvo un producto estable, con una alta estabilidad, que podrá ser comercializado y que permitirá mantener las propiedades de adherencia necesarias para hacer más efectiva la acción de ambos plaguicidas.

Antecedentes

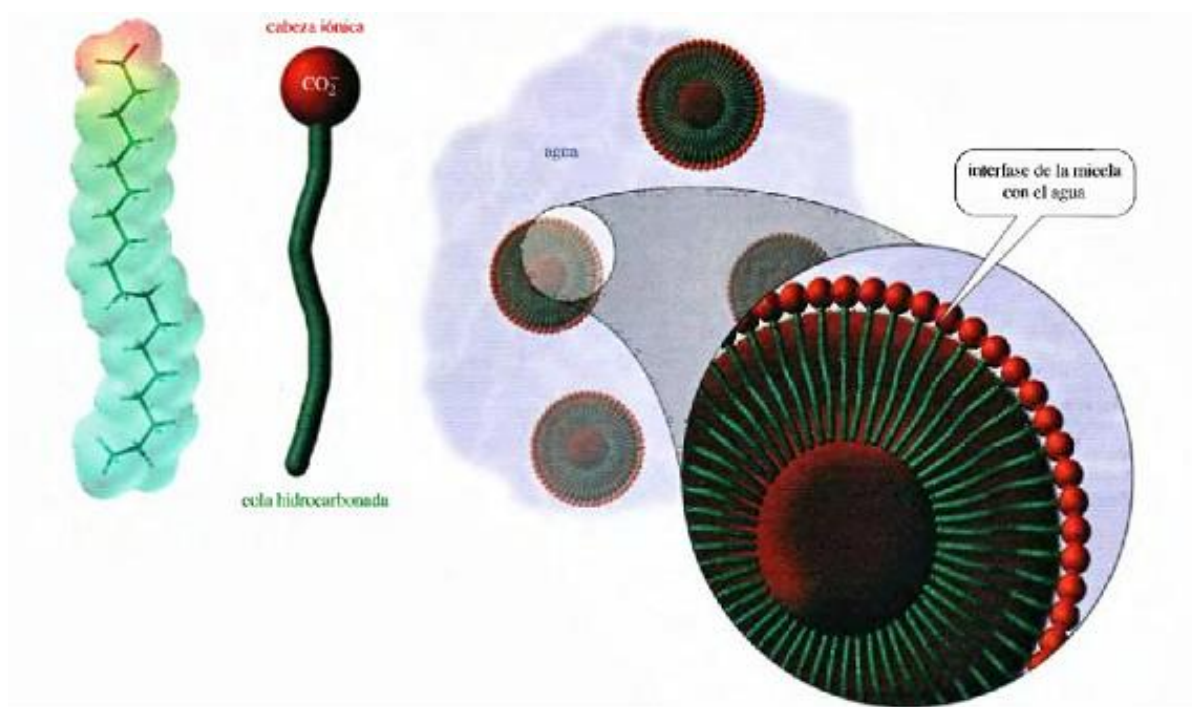
A. Surfactante

1. Definición

El término surfactante ha sido acuñado para la contracción de surface-active agent (Myers, 2006, 28). Un agente con actividad de superficie es aquel que, presente en una pequeña cantidad en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse en las superficies o interfaces del sistema y puede modificar en cierto grado, las energías libres interfaciales de esas superficies o interfases (Rosen, 2012, p. 1). Estas moléculas tienen una parte que puede estar disuelta en un medio no polar (lipofilicidad) y una parte con capacidad de solubilizarse en un medio polar (hidrofilicidad). Debido a esto, las moléculas forman monocapas orientadas en las interfases de dos líquidos no miscibles y muestran actividad en la superficie, disminuyendo la tensión superficial del medio en donde están disueltas (Schramm, 2000). Estructura de un surfactante se presenta en la figura no. 1.

Cuando un surfactante se disuelve en agua, las partes hidrofílicas son atraídas por moléculas similares (en el caso del jabón, se atraen hacia las partículas de suciedad), formando una cápsula alrededor de ella. Esta cápsula es conocida como micela. Estas se solubilizan muy bien en el agua, ya que poseen la parte hidrofílica, la cual está en contacto con el agua, dejando el interior de la micela aislada del agua, como se observa en la figura no. 2 (Universidad de los Andes, s.f., p. 2).

Figura no. 1
Estructura de un surfactante

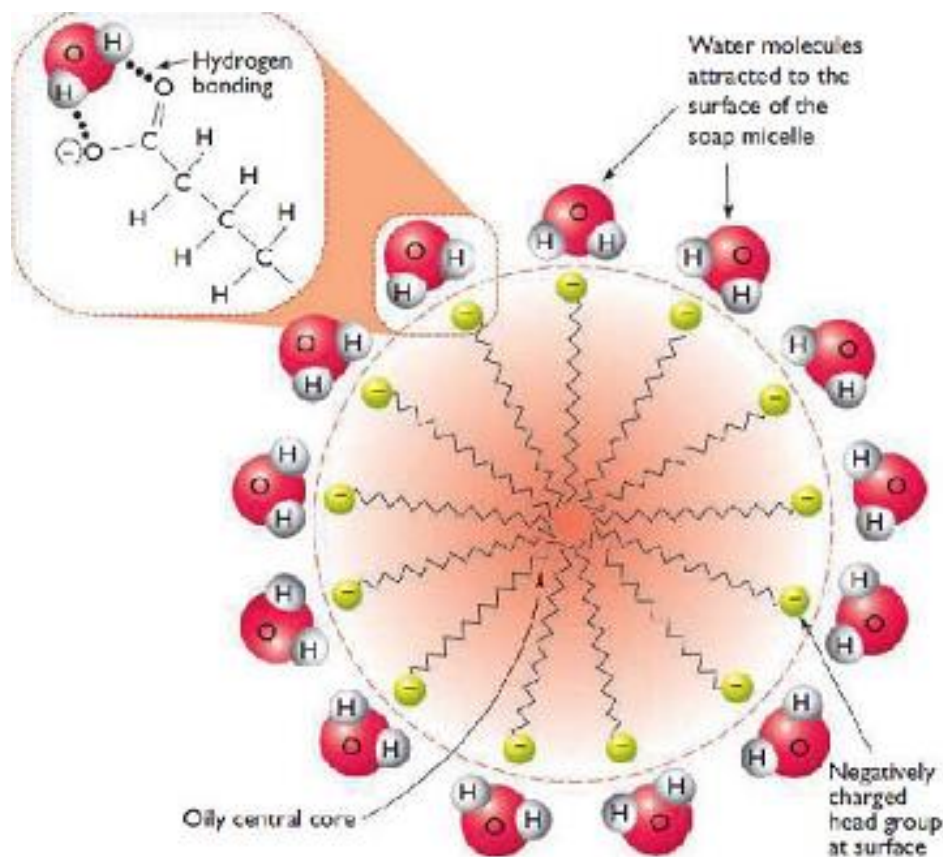


Fuente: Wade, 2004 , p. 1167

En la figura no. 1 se observa que cada surfactante tiene una cabeza iónica y una cola hidrocarbonada, pintados de rojo y verde, respectivamente. También se observa en la derecha que los surfactantes forman una interfase en donde el agua está en contacto con los grupos hidrofílicos de la micela, dejando las partes hidrofóbicas en el interior de ésta.

Un surfactante tiene la capacidad de cambiar significativamente la cantidad de trabajo necesaria para expandir una interfase (Rosen, 2012). La energía libre interfacial es la mínima cantidad de trabajo requerida para crear dicha interfase. Así, la energía libre interfacial por unidad de área es lo que se requiere medir al determinar la tensión entre dos fases; en otras palabras, es el trabajo necesario para expandir o crear un área determinada de la interfase (Möbius, 2001).

Figura no. 2
"Estructura de una micela"



Fuente: Universidad de los Andes, s.f., p. 3

En la figura no. 2 se observa en la parte superior izquierda, los enlaces de hidrógeno que forma el agua, con la parte hidrofílica del surfactante; en la parte superior derecha, se observa cómo las moléculas de agua están siendo atraídas hacia la superficie de la micela, debido a la polaridad del surfactante, el cual está cargado negativamente. En la parte inferior izquierda se señala el centro de la micela, el cual es completamente apolar.

2. Clasificaciones de surfactantes

En disoluciones diluidas los surfactantes actúan como electrolitos, pero en disoluciones más concentradas el comportamiento de estas moléculas cambia. Este comportamiento se explica ya que se forman agregados conocidos como micelas, como se observa en la figura no. 2; las partes lipofílicas de los

surfactantes se asocian en el interior de un agregado dejando las partes hidrofílicas hacia el medio exterior, el cual es generalmente agua (Schramm, 2000).

Los surfactantes se clasifican en gran medida, dependiendo de la carga que ellos porten debida al grupo funcional que posean; de esta forma, se clasifican como aniónicos, los surfactantes con una carga negativa, como grupos carbonilo ($R\text{-CCO}^-$), sulfonato (RSO_3^-M^+) o fosfato ($\text{ROPO}_3^-\text{M}^+$); catiónicos, debido a que la parte hidrofílica posee una carga positiva, como sales de amonio cuaternarias; y anfotéricos, ya que contienen, o podrían contener dependiendo de las condiciones, una carga negativa y una positiva, como las sulfobetainas ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) (Schramm, 2000).

Existe además una clase de surfactantes no iónicos, los cuales no poseen carga eléctrica; esto afecta a la solubilidad del surfactante, pero no es fundamental para modificar las propiedades de superficie de la molécula. Al tener un surfactante no iónico, se tienen ventajas con respecto a la sensibilidad del surfactante a electrolitos, siendo menos sensibles a la presencia de éstos; aumento de las propiedades de superficie con el aumento de unidades hidrofílicas, además de poder modificar la solubilidad de la molécula al diseñarla dependiendo del grupo hidrofílico (Myers, 2006).

Las ventajas de éste tipo de surfactantes es que son compatibles con otros tipos de surfactante, además de no poseer electrolitos, resistentes al agua dura, cationes metálicos polivalentes, electrolitos en altas concentraciones, solubles en agua y solventes orgánicos y siendo excelentes dispersantes de compuestos carbonados (Rosen, 2012, p. 23).

Las principales desventajas del uso de estos surfactantes es que la mayoría son líquidos, no son agentes espumantes en su mayoría, no tienen efectos eléctricos (no se adsorben sobre superficies cargadas), pueden ser oxidados y cambiar de color debido a ello (Rosen, 2012).

Los surfactantes basados en polioxietileno, llamados también alcoholes etoxilados, tienen la característica de ser poco solubles con el incremento de la

temperatura. Este tipo de surfactantes tiene la fórmula general $RX(CH_2CH_2O)_nH$, en donde R es un grupo hidrofóbico que puede ser lineal o fenólico, mientras n es el número de grupos oxetileno, que deben ser más de 5 o 6, para impartir mayor solubilidad al material (Myers, 2006, p. 70). La variación de n afecta la solubilidad, siendo solubles en hidrocarburos al tener un n de entre 1-5; al aumentar n más allá de 5, se tienen alcoholes etoxilados miscibles en agua (Rosen, 2012).

También pueden ser clasificados dependiendo de la cadena carbonada, la cual puede ser de uno de los siguientes grupos:

- Cadena larga lineal
- Cadena larga ramificada
- Cadenas alquenal insaturadas
- alquilbencenos y alquilnaftalenos
- grupos fluoroalquilo
- polidimetilsiloxanos
- derivados del polioxipropilenglicol
- Biosurfactantes
- derivados de polímeros

Con esta variedad de estructuras, la selección del surfactante a usar depende de la propiedad que se necesite, ya que existen muchos surfactantes en el mercado y su forma de acción es diferente; solamente a prueba y error es que debe establecerse la mezcla que uno desea, con la elección convenida, no habiendo un criterio establecido para la elección de éstos (Myers, 2006, 31).

3. Fisicoquímica de los surfactantes

La tensión superficial es una medida determinada en la interfase entre dos líquidos. Equivale a una fuerza por unidad de longitud y se define como el trabajo necesario para mover una película de cualquier material que no posea interacción, sobre la superficie de un líquido una unidad dx (Adamson, 1997).

La tensión superficial tiene diversas explicaciones, pero se ha relacionado

con que un líquido, en su superficie, tiene una especie de piel que se contrae, haciendo que las moléculas del mismo tengan mayor tendencia a permanecer juntas. La energía asociada es la que se necesita para romper dicha piel, mientras que la energía libre de superficie, relacionada con la fuerza con la que las moléculas permanecen juntas en el líquido superficial, implica solamente el trabajo requerido para llevar a las moléculas del interior de la fase a la superficie (Schramm, 2000, p. 3). Esta distinción se realiza ya que son dos energías separadas que permanecen en equilibrio hasta que un factor externo, como la presencia de otra fase no soluble, las alteran, modificando dichas cantidades.

4. Sistemas de un componente puro

Si se tiene un líquido confinado en una caja donde la superficie es movable pero la tensión entre el líquido y la superficie es cero, y esta superficie es movida una cantidad dA , entonces el trabajo requerido para tal fin es

$$W = \gamma dA \text{ (Ecuación 1)}$$

Esto es un trabajo reversible a temperatura y presión constante y da un incremento en la energía libre del sistema, dada por

$$dG = \gamma dA \text{ (Ecuación 2)}$$

El total de la energía libre del sistema está dada por la energía libre molar multiplicada por el número de moles del líquido más la energía libre por unidad de área por el área de superficie. (Adamson, 1997, p. 39).

La tensión superficial disminuye al aumentar la temperatura casi de manera lineal (Adamson, 1997, p. 50).

5. Tratamientos teóricos y estructurales de interfases líquidas

La energía libre de superficie puede ser considerada como el trabajo de traer una molécula del interior del líquido a la superficie, y este trabajo se hace debido a que una molécula no experimenta fuerzas netas en el interior del líquido, pero

estas fuerzas se desbalancean cuando se mueve hacia la superficie. La fuerza desbalanceada de la molécula está dirigida hacia dentro, y la tensión superficial es la forma de manifestar este desbalance.

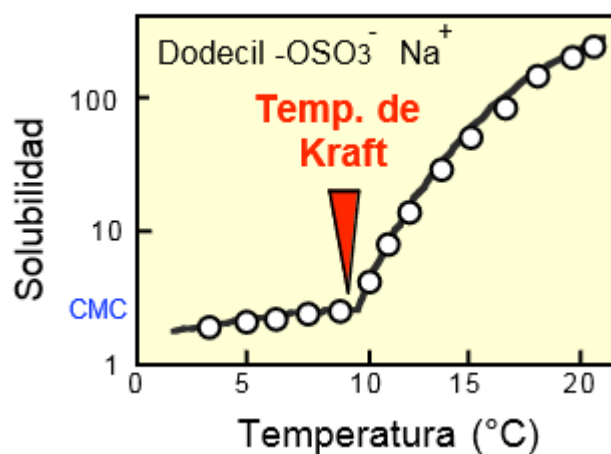
La región en donde está este desbalance depende de las fuerzas intermoleculares de Van Der Waals cuando no hay iones. Como esta fuerza es muy débil, la superficie donde hay desbalance es muy corta, alrededor de unos diámetros moleculares (Schramm, 2000, p. 5).

Este estado de superficie es turbulento, ya que hay equilibrio con vapor además del mencionado movimiento. Cada molécula permanece un promedio de 1.2×10^7 /s en la superficie antes de evaporarse y hacer equilibrio con la fase gaseosa, mientras que en el movimiento hacia abajo, se da en alrededor de 10^{-6} s. Es por esto que se considera una región muy turbulenta la superficie de un líquido, ya que los equilibrios que se establecen, además de los movimientos propios de cada molécula, hacen difícil establecer una dinámica propia de cada molécula o especie (Adamson, 1997, p. 57).

6. El punto Krafft

El punto Krafft es aquel en donde la solubilidad del surfactante capaz de formar micelas se incrementa, luego de cierta temperatura, a la cual se le asigna este nombre. Esto se explica ya que el surfactante es menos soluble que la micela, la cual es muy soluble (Salager, 1993).

Figura no. 3
 “Punto Krafft para el dodecyl sulfonato de sodio”



Fuente: Salager, 1993, p. 21

Por debajo del punto Krafft, la solubilidad del surfactante es muy baja para comenzar la micelación, así que la solubilidad es la que determina la concentración del surfactante. Cuando la temperatura incrementa, lo hace la solubilidad, hasta llegar al punto Krafft, desde donde el surfactante comienza a micelarse y la solubilidad se ve incrementada en un gran porcentaje, como se observa en la figura no. 3. Arriba de este punto, la tensión superficial o tensión interfacial es disminuida.

Surfactantes no iónicos no exhiben puntos Krafft. En cambio, la solubilidad de estos disminuye con la temperatura y pueden comenzar a perder sus propiedades de superficie, luego de sobrepasar cierta temperatura conocida como punto nube. Esto sucede ya que las moléculas comienzan a separarse y forman una disolución turbia (Rosen, 2012, p. 219).

7. Historia (Extraída de Myers, 2006, p. 1-5)

Uno de los primeros surfactantes que se descubrieron fue el jabón, sintetizado a partir de grasa animal y una base. Esta sal formada tiene una mayor solubilidad en agua, así como una actividad de superficie marcada. El jabón existe hace aproximadamente 5,000 años, teniendo evidencias de haber sido

fabricado por primera vez en el Medio Oriente (Babilonia) mezclando cenizas, agua y grasa animal. Este producto obtenido era utilizado para la higiene personal. Los árabes y romanos experimentaron con diferentes grasas y aceites aromáticos, para añadir fragancia. Fueron ellos quienes encontraron que la sal común ayudaba a endurecer la pasta de jabón (Universidad de los Andes, s.f.).

El primer material sintético que no era jabón fueron los aceites sulfatados. El aceite de castor sulfonado, producido por la reacción del ácido sulfúrico y el aceite de castor, fue conocido originalmente por su acción como pigmentador de textiles y cuero, el cual todavía se utiliza hoy en día.

El primer surfactante para aplicaciones generales fue desarrollado en Alemania durante la Primera Guerra Mundial, ya que se requería no depender de las grasas animales o vegetales para propósitos de detergencia, pero no cumplieron con dicho requerimiento. Estos materiales eran sulfonatos de cadena corta de alquil naftaleno, preparados haciendo reaccionar propanol o butanol con naftaleno, seguido de una sulfonación. Actualmente son utilizados como agentes humectantes.

Entre 1920 y 1930, se desarrollaron otros surfactantes, sintetizados a partir de la sulfonación de alcoholes de cadena larga. A finales de 1930, se comienzan a utilizar los alquilaril sulfonatos en los Estados Unidos. Ambos surfactantes (alquilaril sulfonatos y alcoholes sulfonados de cadena larga) eran usados como agentes limpiadores, pero ninguno tuvo un impacto general en el mercado de surfactantes. Para finales de la Segunda Guerra Mundial, se habían desarrollado nuevos surfactantes, utilizando una amplia gama de materiales de partida, aunque el principal surfactante utilizado era el nonilbencenosulfonato de sodio.

Para principios de 1960, las fuentes de agua estaban tan contaminadas con dicho compuesto que se formaban grandes cantidades de espuma; esto sucedía alrededor del mundo. La razón se debió a que los derivados de alquilbenceno no eran totalmente biodegradados, por lo que se cambió el uso de los alquilbencenos por los sulfonatos de alquilbenceno lineales, derivados de ácidos grasos, siendo para 1980 los principales surfactantes utilizados en el mundo.

En la tabla no. 1, se puede observar el desarrollo de los surfactantes.

8. Usos

Los surfactantes son usados cuando se tiene una interfase y se desea explotar las propiedades de ésta. Una circunstancia para ser usados puede ser cuando el área que delimita dos fases, es muy grande en relación al volumen del sistema, y una fracción mayoritaria de la masa está presente como interfases (por ejemplo, en emulsiones, espumas y dispersiones de sólidos).

Otra circunstancia es cuando el fenómeno que ocurre en la interfase es muy inusual con respecto a todas las interacciones de las otras fases, pero que este fenómeno determina el comportamiento de todo el sistema; como ejemplos, se citan la catálisis heterogénea, corrosión, detergencia o flotación (Rosen, 2012).

Tabla no. 1
“Historia de los surfactantes o detergentes, desde sus primeras menciones hasta la actualidad”

Antecedentes de los Detergentes	
Año 3000 a.C., en Sumeria	Tablilla sumeria de arcilla donde se habla de "azufre jabonoso"
Año 2500, en Mesopotamia	Placa de arcilla con descripción de la fabricación de jabón (aceite + hierba jabonosa)
Año 1500 a.C., en Egipto	Grabados y papiros. Descripción (Aceites animales + vegetales + sales)
Año 600 a.C.	Introducción en Europa
Primera generación de Detergentes	
<i>Imperio Romano</i>	Extractos de cenizas + grasas para ungüentos
Año 800, Almonas, Andalucía	Fabricación con aceite de oliva y el álcalis obtenido de las cenizas de combustión de los almarjos (solanácea de las marismas del Guadalquivir)
Año 1000, Marsella y Venecia	Centros del negocio de fabricación de jabón período (siglos IX-XIV)
Año 1300, Fundación de Gremios	Europeos Desarrollo importante de la fabricación de jabón
Año 1791, Descubrimiento de Leblanc	Método Leblanc para la preparación de carbonato sódico. Inicio de la industria Química
Año 1799, Aportación de Tennant	Obtención de cloruro de cal que permitía obtener Cl ₂ para blanqueamiento de algodón
Año 1823, Trabajos de Chevreul	Repercusión en el incremento exponencial de la población de Europa
Segunda generación de Detergentes	
Año 1917, Descubrimientos de Harkins y Langmuir	Sustancias sintéticas equiparables a los jabones. Tensioactividad.
Año 1925, en Alemania después de la I guerra Mundial	Alquilarilsulfonatos y butilnaftalensulfonatos sódicos. No precipitan en aguas duras y actúan en medios ácidos
Año 1928, Hidrogenación y posterior sulfatación del grupo carboxílico	Obtención de alcoholes grasos sulfatados
año 1930, Condensación de ácidos grasos	Desarrollo de tensioactivos no iónicos
Tercera generación de Detergentes	
Período 1950-1980	Fabriación de Mersolatos; Desarrollo de los Buildes; Principio de la Química Física Interfacial
Año 2000-Actualidad	Desarrollo de detergentes biodegradables

Fuente: Lechuga, 2005, p. 4

9. Aplicaciones

Los surfactantes pueden ser utilizados como detergentes y limpiadores; además en cosméticos y productos de cuidado personal, para la fabricación de cueros y pieles, en pinturas, lacas y otros productos protectores, papel y derivados de celulosa, minería y flotación de minerales, industrias procesadoras de metal, protección de plantas y control de plagas, industria química, entre otras (Myers, 2006, p. 7-16).

10. Surfactantes en el ambiente

Con el aumento de las naciones industrializadas, el uso de los surfactantes ha ido en crecimiento; esto ha influido en el aumento del uso de los surfactantes, los cuales han comenzado a ser un problema para las naciones desarrolladas, ya que en el agua, dichos productos no pueden ser removidos debido al costo por hacerlo. En vez de esto, se ha preferido dejar a la naturaleza hacer su trabajo, a través de mecanismos de biodegradación.

La biodegradación es la destrucción o remoción de los compuestos debida a la acción biológica de los organismos vivos (Myers, 2006, p. 22). Esta se lleva a cabo en dos etapas, en donde la primera conlleva la eliminación de la actividad superficial, para luego ser eliminada como dióxido de carbono, agua, sales inorgánicas o material inerte. El principal problema ha sido el primer paso en la biodegradación, debido a que la estructura química del surfactante puede no ser modificada. Este problema prevalece con muchos surfactantes, por lo que se ha preferido cambiarlos por aquellos que posean una mayor biodegradabilidad (Myers, 2006, p. 22).

11. Legislación

Guatemala no posee una normativa específica para el uso y disposición de este tipo de moléculas; en el mercado donde se comercializará dicho producto, Colombia, existe la normativa "NTC5131, criterios para productos detergentes", la cual establece que los alquilfenoletoxilatos (APEO) no pueden ser utilizados

dentro de las formulaciones de productos agroquímicos (ICONTEC, 2002, p. 7). Esto deja fuera el componente principal del producto comercializado en Guatemala, el cual es el ácido sulfónico, siendo este un alquilfenoltoxilato (APEO).

B. Diagramas de fase

Antes de discutir los diagramas en equilibrio, se deben establecer dos equilibrios: uno real y uno aparente. El real es el que no tiene cambio al variar las condiciones (como el equilibrio vapor-líquido del agua, que no depende de si se calienta agua primero o si se condensa el agua) y el aparente, el cual no tiene una relación entre los componentes al variar dichas condiciones y que puede no volver a su estado inicial. Aquí se tratarán solamente los equilibrios reales. (Findlay, s.f.).

Un sistema se compone de un número C de componentes, los cuales son distinguibles entre ellos ya que pueden variar de forma independiente en las diferentes fases presentes (Findlay, s.f.); además, el número de fases del sistema P puede ser diferenciado también. Estas son físicamente diferentes. Cada componente posee ciertos grados de libertad, los cuales son variables independientes que pueden tomar cualquier valor para cierto parámetro (Rogers, 2011, p. 125).

Ya que existe un equilibrio, las energías libres de ambos estados deben ser iguales (Findlay, s.f., p. 13). Esto restringe el cambio de los dos parámetros presión y temperatura, haciendo que un pequeño cambio en la presión, conlleve un cambio en la temperatura. Un estado específico es el que se determina por la presión P y la temperatura T . A una curva generada de esta manera, se le determina curva de coexistencia (Rogers, 2011, p. 127). Ya que los estados de la sustancia pueden variar, y cada uno depende de la temperatura y la presión, se pueden realizar diagramas de fases, en donde se establezca esta relación para los equilibrios entre los tres estados de la materia.

El punto crítico se define como aquel en donde no hay una distinción entre el líquido y un gas no ideal. Así, también existe un punto triple, único para cada sustancia pura, en donde coexisten los tres estados de la materia. Este punto no tiene ningún grado de libertad, ya que no puede ser alterado por ninguna variable, como la presión y la temperatura.

1. La regla de fase de Gibbs

En términos generales, la regla de fase define la condición de equilibrio por medio de la relación entre el número de fases que existen con los componentes. La definición matemática fue desarrollada por Gibbs, quien estableció que en un sistema, se tiene una cantidad C de fracciones molares de las sustancias que lo componen; si se conocen $C-1$ fracciones molares, se puede conocer la última de ellas, ya que la suma de las fracciones molares es 1. Si coexisten P fases, hay entonces $C-1$ variables de concentración en cada fase, de un total de $P(C-1)$. Para esto, todas las fases deben estar al mismo potencial químico en equilibrio, para que puedan existir (Findlay, s. f., 11).

Hay entonces $P-1$ ecuaciones que conectan cada componente en cada fase, y hay un total de C componentes para un total de $C(P-1)$ ecuaciones que describen el sistema. Un grado de libertad se define como el número de factores variables, como la temperatura, presión y concentración de los componentes, que pueden ser fijados arbitrariamente para especificar la condición del sistema (Findlay, s. f. , p. 11). El número de grados de libertad es igual al total de variables independientes $P(C-1)$ en el sistema, menos el número de ecuaciones $C(P-1)$ que las conecta. Esto lleva a que

$$F=C-P \text{ (ecuación 3)}$$

Pero hay dos grados de libertad que no fueron tomados en cuenta, la presión y la temperatura, por lo que al adicionarlos, se llega a la regla de fase de Gibbs, que es

$$F=C-P+2 \text{ (ecuación 4)}$$

Que indica que el número de grados de libertad es igual al número de componentes, menos el número de fases, más una constante.

2. Diagramas de fases de dos componentes

Al existir dos componentes en una mezcla, esta se comportara de manera distinta que sus dos componentes individuales (Findlay, s.f., p. 1).

Sin la regla de fases de Gibbs, la descripción de este tipo de diagramas seria complicada. Teniendo ahora dos fases, se llega a

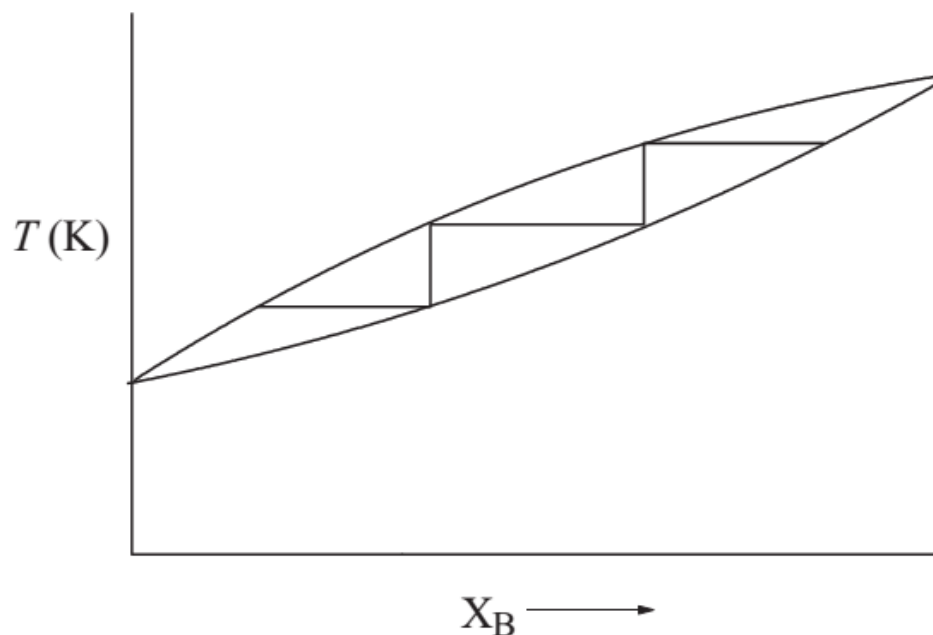
$$F=C-P+2 = 2-P+2= 4-P \text{ (ecuación 5)}$$

Aunque también pueden ser descritos por tres diagramas de fases simples.

a. Tipo 1

En este tipo de diagrama, la presión es una constante. De esta manera, se reduce el número de grados de libertad en una unidad. (Rogers, 2011, p. 135). Este tipo de diagramas tienen especial interés en las destilaciones simples, ya que demuestran el comportamiento de un sistema en equilibrio entre dos fases, pero que cada fase es independiente de la otra, o que las fases tienen sus propios equilibrios.

Figura no. 5
 “Diagrama de fases tipo 1”

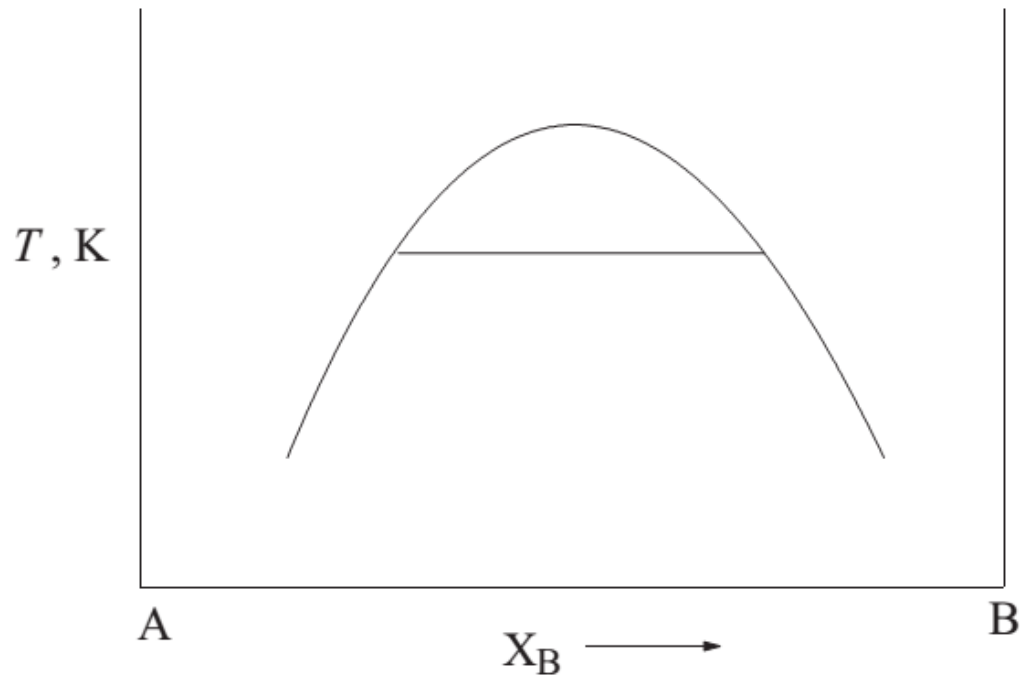


Fuente: Rodgers, 2011, p. 134

b. Tipo 2

Este tipo de diagramas describen sistemas liquido-liquido en donde los componentes son completamente miscibles a ciertas temperaturas pero que se separan a otras. Los sistemas con la composición y temperatura debajo de la figura en domo, son completamente miscibles. La transición puede darse al enfriar la disolución, entrando a la zona de separación en dos fases, o adicionando más de uno de los componentes. El número de grados de libertad acá es 3. En la parte domo de la figura, existe solo un grado de libertad. La horizontal que cruza el domo se conoce como 'tie line'. Las intersecciones con la línea domo dan la composición de las fases coexistentes. Pueden existir otras figuras (Rodgers, 2011, p. 137).

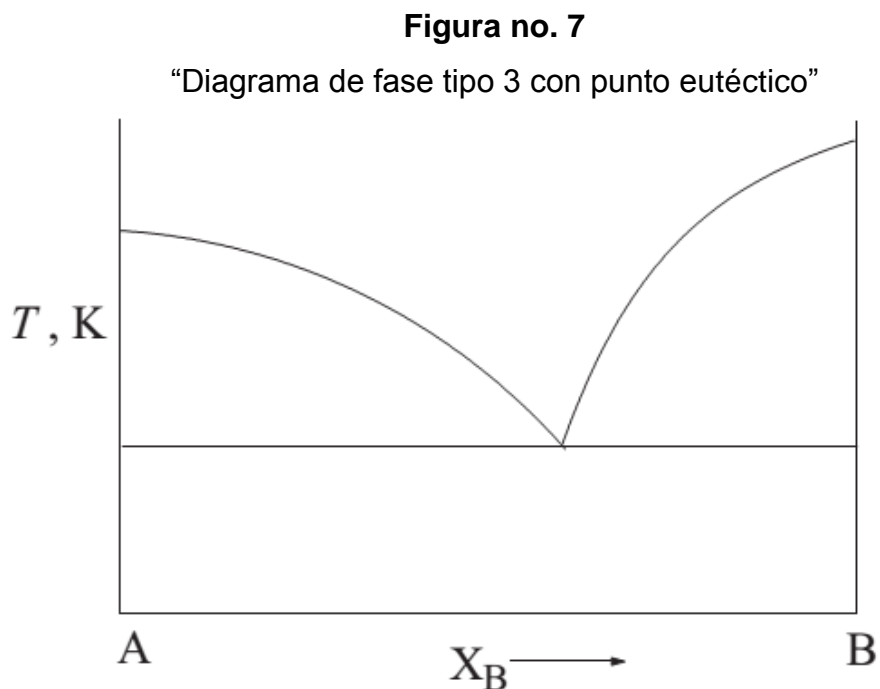
Figura no. 6
"Diagrama de fase tipo 2"



Fuente: Rodgers, 2011, p. 135

c. Tipo 3

Son diagramas de fases entre sólidos-líquidos. Estos tienen un punto eutéctico, el cual es aquel en donde el punto de fusión de la mezcla es diferente de la de cada una de los componentes de la mezcla.

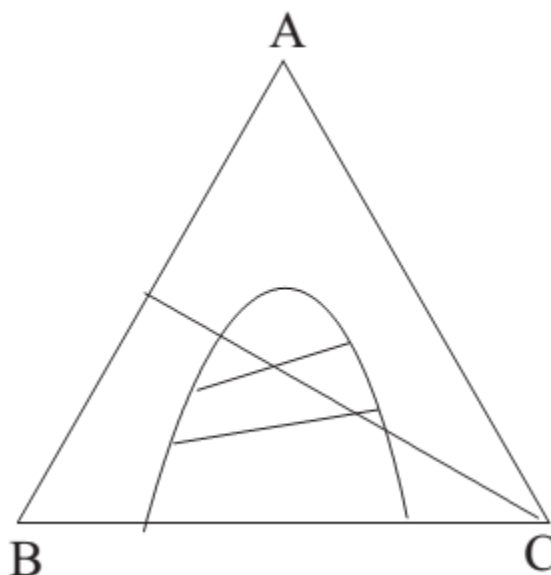


Fuente: Rodgers, 2011, p. 136

3. Diagramas de tres fases

Cualquier mezcla que tenga tres componentes puede ser representada por un triángulo equilátero. Todos los puntos en el triángulo representan una única mezcla de los infinitos estados posibles. Ya que ahora hay tres variables, $f=C-P+2 = 3-P+2$, dejando la temperatura y la presión constantes en dicho diagrama. Si solo existe una fase, todas las disoluciones pueden estar dentro del triángulo bidimensional. Cuando hay dos fases, la composición está restringida a los puntos de la curva de coexistencia. Muchos diagramas tienen una forma similar a un domo, como los del tipo II.

Figura no. 8
"Diagrama de tres fases"



Fuente: Rodgers, 2011, p. 141

C. Emulsiones

Una emulsión se define como una mezcla de partículas de un líquido en otro. Estas son termodinámicamente inestables, pudiendo ser estables al estar presente un agente tensoactivo que permita mayor absorción en las superficies de las gotas de emulsión (Arraberri, 2011, p. 212). Existen dos tipos de emulsiones, las Aceite-Agua (O/W, por sus siglas en inglés) y las Agua-Aceite (W/O, por sus siglas en inglés). El término aceite denota una sustancia no soluble en agua (Adamson, 1997, p. 501). Este tipo de mezcla es estable, en un rango de un par de minutos a unos años (Rosen, 2012, p. 336).

Dos líquidos inmiscibles no pueden formar una emulsión. Para lograr que una suspensión así pueda ser clasificada como emulsión, un tercer componente, el agente emulsificante, debe estar presente (Rosen, 2012, p. 338). Este emulsificante es un surfactante, que puede ser una mezcla de dos o más

sustancias.

Dependiendo del tamaño de partícula dispersado, se pueden distinguir tres tipos de emulsiones:

a. Macroemulsiones: las mejor conocidas; son opacas, con partículas con un diámetro mayor a 400 nm, fácilmente visibles en un microscopio. Los dos tipos distinguibles son las aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O). la primera se describe como una sustancia que es inmisible en agua, pudiendo ser un líquido o una solución; esta porción es siempre llamada "aceite". Esta es la llamada fase discontinua, mientras que el agua, es la fase continua. La segunda, es una solución acuosa o agua que está en un líquido no soluble en agua (Rosen, 2012, p. 337). El tipo de emulsión depende en gran medida del agente emulsificante, el proceso de preparación de la emulsión y las proporciones de agua y aceite utilizadas. Si el emulsificante es más soluble en agua, se forma una emulsión W/O, mientras que si es al revés, una emulsión O/W se formará. A esto se le conoce como la regla de Bancroft.

La formación de la macro emulsión conlleva el rompimiento de la estructura líquida de un componente, para ser dispersada en el otro líquido. Esto provoca un incremento en el área superficial de la interfase, aumentando la energía libre del sistema. La emulsión entonces es más inestable termodinámicamente que los dos líquidos separados por una pequeña área de contacto. Por esta razón es que no se pueden emulsificar dos líquidos inmiscibles, pero el uso de un surfactante ayuda a estabilizar el sistema por un tiempo, para lograr obtener alguna función de la mezcla (Rosen, 2012).

b. Micro emulsiones: dispersiones transparentes con partículas menores a 100 nm de diámetro. Las moléculas de la fase en menor proporción se dispersan espontáneamente, debido a que el surfactante disminuye tanto la tensión superficial que permite temporalmente dicho fenómeno (Rosen, 2012, p. 338). Descubiertas por Winsor y Schulman, han sido utilizadas en una amplia gama de aplicaciones. En una micro emulsión se presentan fases en equilibrio que coexisten con exceso de agua, aceite o ambas partes. Han sido catalogadas como Winsor I, cuando hay gotas de agua/aceite con exceso de aceite, Winsor

II, Aceite/agua con exceso de agua, y Winsor III, una fase media donde hay equilibrio entre las fases aceitosa y acuosa (Adamson, 1997, p. 516).

c. Nano emulsiones: una dispersión color azul-blanco, con tamaños de partícula entre los 400 y 100 nm. Éstas son muy estables a largo plazo, debido a sus propiedades termodinámicas (Wennerström, 2001, p. 95).

D. Emulsificación

La emulsificación consiste en la dispersión de un líquido en otro, siendo ambos inmiscibles, a partir de la creación de una interfase entre ambos. Las propiedades de las emulsiones utilizadas en la industria están determinadas por diversas variables tales como la temperatura, pero además por el tamaño de la partícula formada. El mayor nivel de control se logra al establecer mezclas monodispersas, en las cuales el tamaño de partícula está homogéneamente disperso en la disolución (Leal-Calderón, 2007, p. 5).

Usualmente, la formación de emulsiones a nivel industrial está controlada empíricamente. Existen diversas metodologías para lograr la emulsificación; el uso de cada una dependerá exclusivamente del equipo disponible en la industria.

- Emulsificación espontánea (Obtenido de Leal-Calderon, 2007, p. 10)

La emulsificación espontánea es el proceso que ocurre sin la aplicación de energía extra al proceso de mezclado. Se da cuando dos líquidos inmiscibles con una baja tensión interfacial son puestos en contacto, generándose una mezcla turbia. Este fenómeno no está completamente entendido, pero es usado en muchas industrias. La agitación o la adición de algún tipo de energía, aumenta la velocidad de emulsificación. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar el fenómeno, siendo algunos los siguientes:

- Turbulencia interfacial: debido a la poca uniformidad de la distribución de moléculas de surfactante en la interfase o a una corriente de convección local cerca de la interfase, los gradientes de tensión interfacial llevan a una inestabilidad mecánica de la interfase,

produciendo pequeñas gotas.

- Tensión interfacial negativa: debido a la adsorción del surfactante o del cosurfactante, la tensión interfacial puede tornarse pequeña, eventualmente llegando a un valor negativo. Entonces, la interfase puede aumentar y cualquier fluctuación puede romperla, produciendo pequeñas gotas.
- Difusión y 'stranding': en este caso, la emulsificación tiene un origen químico y puede darse inclusive si hay altas tensiones superficiales. Este tipo de emulsificación ocurre cuando un cosolvente, soluble en ambas fases, está presente. El cosolvente, que migra entre ambas fases, puede acarrear moléculas de un líquido hacia el otro, hasta lograr la saturación de esa fase con el líquido inmiscible.

E. Rotura de la emulsión

Una emulsión, se dice, está rota, cuando no puede volver a constituirse por simple agitación; los componentes de ésta se separan totalmente, volviendo a su estado inicial (Quevedo, Y. año, p. 11).

F. Factores que determinan la inestabilidad de una emulsión

Las emulsiones pueden ser rotas por diferentes mecanismos. Para describir el rompimiento de una emulsión, se consideran los cuatro mecanismos a mencionar, solo que en diferentes velocidades. Comúnmente son dos los mecanismos que se combinan para comenzar el rompimiento (Arraberri, 2011, p. 213).

- Creaming/sedimentación: este proceso está regido por la gravedad, ya que por medio de su acción, se produce un gradiente sin variar el tamaño de las gotas. En las emulsiones aceite/agua, las gotas de aceite son menos densas, por lo que ocurre más fácilmente la sedimentación (Arraberri, 2011). El proceso forma una capa superior de aceite (Fernández Arteaga, 2006).

- Floculación: es la adición de las gotas sin fusionarse. En este fenómeno, la interpenetración de las gotas no es posible debido a la repulsión entre fases (Fernández Arteaga, 2011, p. 1.79). Este proceso está controlado por las fuerzas de Van Der Waals y fuerzas de repulsión e hidratación (Arraberri, 2011, p. 213).
- Coalescencia: similar a la floculación. Es la fusión de pequeñas gotas para crear una más grande, con la eliminación de la interfaz. Este fenómeno, para poder ser revertido, necesitaría energía; no está del todo comprendido, ya que se cree que se relaciona con la estabilidad promovida por el tensoactivo estabilizante (Arraberri, 2011, p. 213).
- Engrosamiento de gotas (Ostwald ripening): fenómeno consistente en el engrosamiento de gotas a costa de las más pequeñas (Arraberri, 2011, p. 213). Se considera que se relaciona con la disminución del potencial químico al aumentar el tamaño de las gotas, promoviendo una migración de materia hacia las gotas más grandes, terminando en una fase continua que logrará la separación de los componentes. Este fenómeno afecta principalmente a las mezclas de componentes de bajo peso molecular y a espesadores (Fernández Arteaga, 2011, p. 1.80).

G. Factores que determinan la estabilidad

La estabilidad se considera como una propiedad por lo cual las partículas dispersas no se unen nuevamente; es decir, una emulsión se considera estable cuando no se separan los dos líquidos que la forman (Adamson, 1997, p. 503) (Rosen, 2012, p. 339). Existen diversas teorías acerca de cómo se estabilizan las emulsiones:

- la primera teoría afirma que existe un ordenamiento del surfactante que permite la correcta alineación de las fases y de las moléculas del mismo, para

lograr obtener un empaquetamiento que permita la existencia de la emulsión; las fases que están presentes están unidas por estas moléculas de surfactante. A esta teoría se le conoce como de la película absorbida (Quevedo, 1962, p. 13).

- La segunda teoría afirma que existe una barrera eléctrica que evita la interacción entre las gotas de emulsión. Esta solo se aplica a las emulsiones O/W, ya que los grupos hidrófilos son los que están orientados hacia la fase menos abundante. Dependiendo de la relación entre los grupos hidrófilos e hidrófobos, se podrá clasificar la emulsión. Esta teoría se conoce como de la cuña orientada (Quevedo, 1962, p. 14).

- La tercera afirma que la viscosidad de la fase hace que, mientras mayor sea, menor serán las interacciones entre las esferas de emulsión, por lo que su interacción no tendrá repercusiones en la separación de la mezcla. La viscosidad facilita la emulsión (Quevedo, 1962, p. 13).

- El tamaño de las partículas también afecta, ya que mientras más pequeñas, más estable será la emulsión. Esto influye en la película de surfactante que se forme, disminuyendo así la tensión superficial de la misma y aumentando el área superficial, disminuyendo la energía libre de superficie y así, estabilizando a la emulsión. Esta teoría se conoce como de la tensión superficial (Quevedo, 1962, p. 14).

H. Aplicaciones específicas de las emulsiones en el campo de la agroindustria

Las emulsiones son utilizadas en agroindustria para mejorar las propiedades de adherencia de los plaguicidas a las plantas, usando el menor volumen posible considerando la acción del ingrediente activo sobre los organismos causantes. En aplicaciones de insecticidas, la superficie a cubrir puede disminuirse debido a la movilidad del insecto; en cambio, con un fungicida, se necesita aplicar en un volumen más grande y con una mayor cobertura. Al utilizar un herbicida, volúmenes bajos pueden controlar la maleza, pero esto dependerá del tipo de

herbicida. El uso de emulsiones a base de surfactantes con buenas propiedades de adherencia, mejorará la eficiencia del producto, ya que se logrará mantener al ingrediente activo un mayor tiempo en actividad, disminuyendo la frecuencia de aplicación del agroquímico (Surám, 2012, p. 18).

I. Parámetros de evaluación de emulsiones

Los parámetros para la evaluación de emulsiones están dictados por la FAO en su manual, "FAO specifications for pesticide analysis". En éste, se establecen valores máximos y mínimos para las características observadas, además de mostrar el método que debe ser aplicado para la determinación de dicha propiedad. Las propiedades que se observarán en esta investigación serán:

1. pH

El pH se define como la escala logarítmica de la concentración de iones H^+ en disolución (Harris, 2007, p. 108). En agroindustria, el control del pH tiene especial importancia ya que muchos plaguicidas (por ejemplo, Paraquat) pueden no tener la misma eficacia a rangos de pH que modifiquen en algún sentido la molécula. Además, el pH también puede deteriorar las propiedades físicas de la formulación, así como corroer el material del envase contenedor de dicha mezcla (FAO, 2006, p. 55).

El pH, ya que varía dependiendo de la formulación, debe ser expresado como un rango, con límites superiores e inferiores, así como la temperatura a la cual fue medida. Este requerimiento debe estar justificado por el proveedor, ya que dependerá del producto y de los rangos de pH a los cuales el ingrediente activo tiene mayor eficacia (FAO, 2006, p. 56). El método especificado utiliza un potenciómetro para la determinación del pH, así como la temperatura a la cual se hizo la medición (FAO, 2006, p. 56). Agrocentro tiene un rango de pH entre 3 a 7.

2. Densidad

La densidad se define como un radio de masa por unidad de volumen de una

sustancia, a una temperatura establecida (FAO, 2006, p. 244). En agroindustria, el uso de la densidad sirve para el empaque, transporte y aplicación del producto. Las especificaciones tienen utilidad en particular para materiales donde la medición debe realizarse por volumen, no por peso (FAO, 2006, p. 43). La densidad debe estar establecida en un rango, dado por el fabricante.

J. Trabajos previos

Las investigaciones previas en el campo de las emulsiones son pocas. Éstas se citan a continuación:

En 1962, Yvonne Ymbert Quevedo de la Facultad de Química y Farmacia de Universidad de San Carlos de Guatemala, presenta la tesis “Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes”. En dicha tesis discute la importancia de las emulsiones en la industria de plaguicidas, además de detallar diferentes maneras de poder realizar las emulsiones y del uso de estabilizantes naturales. Se concluye que la emulsión que debe ser realizada dependerá de los requerimientos que se necesiten, además de que el mejor estabilizante en dicho experimento es la goma arábica. También se concluye que las licuadoras son buenas mezcladoras, siendo su contraparte industrial el homogeneizador de tres tiempos.

En 1990 David Alfredo Villatoro Tello realizó la tesis titulada “Efecto del agregado de los surfactantes en la fase oleosa y/o acuosa en la viscosidad de una emulsión” en la cual se plantea como objetivo evaluar el orden de mezclado de los componentes de una emulsión y la viscosidad de ésta y determinar la concentración mínima de surfactantes para mantener estable una emulsión, concluyendo que el orden de mezclado no afecta visiblemente la viscosidad de la emulsión y que la concentración mínima de surfactante no puede ser modificada si previamente se mezclan los otros componentes de la emulsión. Se recomienda que se usen los componentes presentados en la investigación (aceite mineral y aceite de semilla de algodón) para la formación de emulsiones en la industria farmacéutica y cosmética.

En 1997 Hugo Alexander Rodríguez Guzmán presentó la tesis “Reciclado de pavimentos flexibles estabilizados con emulsión” en la facultad de Ingeniería. En dicha tesis se plantea como objetivo dar a conocer el método para rehabilitación de carreteras, utilizando una emulsión estabilizante, obteniéndose que debe hacerse estudios del pavimento existente para determinar el espesor de la base del concreto asfáltico y el punto de riego para estabilizar, recomendando que se debe tener un mejor control del punto de riego, el cual es el estabilizante de la emulsión asfáltica.

En el año 2000, Rosa María Mejicanos López presentó la tesis titulada “Análisis comparativo de dos métodos de estabilidad acelerada utilizando emulsiones aceite en agua O/W y agua en aceite W/O” en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. En la tesis, se plantea como objetivo comparar dos métodos de estabilidad acelerada para emulsiones, obteniéndose que ambos métodos comparados no arrojan resultados reproducibles, pero estableciéndose que la prueba de estrés da una idea del posible comportamiento de las emulsiones. Se recomienda en esta tesis que se verifique la prueba de estrés antes de la estabilidad en 6 semanas, monitoreando la viscosidad y el pH y luego, dependiendo de si los parámetros están en lo esperado, realizar la prueba de estrés a las 6 semanas.

En 2002, Bertha María Villela Ponce presentó la tesis titulada “Análisis comparativo de estabilidad acelerada y estabilidad a largo plazo de emulsiones cosméticas” en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. En esta tesis, se plantea como objetivo principal realizar un análisis comparativo de dos métodos de estabilidad de emulsiones cosméticas que ya tienen dos años de existencia, siendo el primero a corto plazo y el otro, a largo plazo, obteniéndose que los dos métodos arrojan datos similares, siendo la estabilidad a corto plazo una predicción de la estabilidad a largo plazo. Se recomienda hacer pruebas a largo plazo en emulsiones cosméticas originales, para observar si dichas emulsiones son estables en un periodo mayor a dos años.

En 2012, Sergio Luis Surám Chicas, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presenta la tesis “Evaluación de la estabilidad de una

emulsión de la mezcla para dos agroquímicos líquidos (fungicida y fertilizante)”; Esta tesis tiene como objetivo la evaluación de la estabilidad de mezcla de dos agroquímicos que forman una emulsión, utilizando un emulsificante natural, obteniéndose que la mezcla es estable mientras se aumenta la concentración del emulsificante natural, el cual es goma Xantán. Se recomienda en dicha tesis, que el uso de un cuarto componente que evite la descomposición del emulsificante natural podría ayudar a la estabilidad de dicha emulsión, además de utilizar un componente adicional para eliminar interferentes provenientes del agua dura.

Justificación

La empresa Agrocentro, S. A., posee una amplia gama de productos para la utilización en control de plagas y crecimiento de cultivos. Dichos productos han sido formulados en la planta. Desde su fundación, hace 33 años, se han comercializado productos líderes en el mercado, como Paraquat Alemán, mientras que otros están por formularse. En este ámbito empresarial, se estableció que se necesita desarrollar un surfactante biodegradable, a partir de alcoholes polietoxilados. Este tiene la finalidad de brindarle al principio activo, mayor adherencia a la superficie de la planta, para que su acción sea prolongada.

Dicho producto debe tener las propiedades de alta viscosidad, buena mezcla con el plaguicida y estabilidad a altas y bajas temperaturas, ya que al momento de ser aplicado el producto con este surfactante, debe mantenerse por un tiempo lo suficientemente prolongado para que la molécula activa pueda translocarse hacia las partes de la planta donde actúa.

Las regulaciones nacionales e internacionales que deben cumplir estos productos, hacen que las materias primas necesarias para dichas formulaciones deban ser biodegradables; esto debido a que las aguas residuales guatemaltecas, no tienen un tratamiento especializado para jabones o surfactantes. La acumulación de estos residuos puede llevar a problemas ocasionados por las propiedades de estos compuestos, afectando la vida acuática y disminuyendo su capacidad de uso para riegos y posible potabilidad.

Debido a que la empresa produce actualmente dos tipos de surfactantes que no cumplen con los requerimientos necesarios de biodegradabilidad, se hace imperativo la formulación de un nuevo producto, que cumpla con las características antes mencionadas. Además, se espera que dicho producto sea colocado en el mercado objetivo, teniendo alta aceptabilidad y un rango de ganancias aceptable, para posicionar a la empresa, que actualmente se encuentra operando en 11 países, en dicho mercado competitivo. Además, mejorar la efectividad del producto al ser

biodegradado, siguiendo el marco de química verde que actualmente se impulsa a nivel mundial.

Objetivos

General

- Desarrollar un surfactante biodegradable a base una mezcla binaria de alcoholes etoxilados biodegradables

Específicos

- Evaluar la miscibilidad de mezclas binarias a partir de 12 alcoholes etoxilados.
- Desarrollar diagrama trifásico de la mezcla agua/surfactante/cosurfactante.
- Formular la mezcla binaria a comercializar utilizando los parámetros de pH, y densidad establecidos en esta investigación.

Hipótesis

Al menos una mezcla de proporciones definidas de dos alcoholes etoxilados biodegradables producen una emulsión estable para su uso en mezclas homogéneas de plaguicidas.

Materiales y métodos

Universo: Alcoholes etoxilados biodegradables

Muestra: 12 alcoholes etoxilados:

a) Catiónicos

- Ablumine TMC
- Genamin

b) Neutros

- Makon TSP-16
- Carquad B-80
- Chemoxide LO
- Silwet L-77
- Synergen PW
- Biosoft N1-7
- Biosoft EC690
- Landsurf AE37
- Tergitol
- Film Kover

Materiales:

- 2 Beakers de 250 mL
- 20 Micropipetas de plástico
- 3 Envases plásticos transparentes de 125 mL cada uno
- Bureta de 25 mL
- 10 Agitadores magnéticos
- Estufa con agitación
- Horno convencional marca Premlab
- Refrigerador convencional marca Hotpoint
- Computador marca ACER ASPIRE 5735-4774
- Cuaderno de 100 hojas
- Lapicero azul marca BIC

- Calculadora marca Casio de 1.5 V
- Balanza analítica marca RADWAG WTB 2000 con una capacidad máxima de 2 Kg y una desviación de 0.01 g
- Picnómetro de 25 mL, calibrado
- pH metro marca InoLab WTW series, calibrado, con dos cifras significativas para la determinación de pH y temperatura.

Reactivos

- 12 Alcoholes etoxilados:

- a) Catiónicos

- Ablumine TMC
- Genamin

- b) Neutros

- Makon TSP-16
- Carquad B-80
- Chemoxide LO
- Silwet L-77
- Synergen PW
- Biosoft N1-7
- Biosoft EC690
- Landsurf AE37
- Tergitol
- Film Kover

- Agua potable

Métodos

1. Preparación de las mezclas previas

Se mezclarán los 12 alcoholes etoxilados entre ellos para observar la formación de fases; si se observa separación, se indicará que la mezcla no es factible para emulsionarse y se eliminará esa combinación. Otro factor para la eliminación de la mezcla es la densidad, la cual no debe sobrepasar 0.99-1.02 g/ml. De ser así, esta mezcla no podrá continuarse.

Ya que se cuenta con el alcohol etoxilado BE690, el cual es el utilizado por la planta Agrocentro, S. A., se usará este como base y se mezclará con los otros 12 para observar con cual se logra formar una emulsión estable, con una densidad dentro del rango previamente establecido. Teniendo una mezcla previa con densidad dentro de los parámetros, se continuará con la preparación de la emulsión.

2. Preparación de la emulsión

Con la mezcla de alcoholes que presente turbidez al momento de agitar, se variarán las proporciones de estos con el agua para observar posibles cambios en la estructura de la emulsión. Estos cambios serán determinados según el siguiente procedimiento, obtenido de Sjoblom (2005):

- a. Se prepararán mezclas de agua y el surfactante que produzca turbidez al agitar, conteniendo 15, 30, 45, 60, 75 y 90 % (v/v) de agua. El volumen total de cada mezcla, será de 30, 50 y 100 mL. Se harán 3 repeticiones por cada mezcla.
- b. Titular a continuación cada mezcla con el alcohol etoxilado BE690, hasta que desaparezca la turbidez que se produce con la agitación. Después de cada adición del alcohol, agitar durante varios segundos y observar si las fases permanecen o no.
- c. Calcular la composición de cada disolución en el punto en que desaparece la turbidez. Calcular la composición en porcentaje en peso. Estos puntos se representarán en una gráfica para establecer la curva de solubilidad para la temperatura a la cual se realizó el experimento.
- d. Los datos obtenidos se apuntarán en la siguiente tabla. Para calcular los

pesos exactos de cada componente y su composición porcentual, se utilizará la densidad de cada componente, determinada previamente por Agrocentro, S. A., a 20 °C.

Mezcla inicial		V (mL)	M (g)	% (p/p)	Mezcla inicial		V (mL)	M (g)	% (p/p)
	Surf.					Surf.			
15	Agua				30	Agua			
	BE690					BE690			
pH		Densidad			pH		Densidad		
	Surf.					Surf.			
45	Agua				60	Agua			
	BE690					BE690			
pH		Densidad			pH		Densidad		
	Surf.					Surf.			
75	Agua				90	Agua			
	BE690					BE690			
pH		Densidad			pH		Densidad		

- e. Simultáneamente a la titulación, se estará tomando el pH de las mezclas con el potenciómetro InoLab WTW series. Estos valores de pH serán también apuntados en la tabla anterior.
- f. Luego de finalizar la titulación, se determinará la densidad de cada mezcla. Esto se realizará por triplicado. La densidad se determinará con un picnómetro previamente calibrado; se adicionarán 25 mL de la emulsión al picnómetro. Se hará la medición a 20 °C, para luego, utilizando una hoja de cálculo propiedad de Agrocentro, S. A., se determinará la densidad de cada mezcla.
- g. Con el diagrama trifásico, se establecerá una mezcla que tenga una densidad dentro de los parámetros. La concentración de surfactantes será determinada a partir de la curva de solubilidad del diagrama, ya que dicho diagrama establecerá los límites que pueden ser mezclados de cada

sustancia. En este aspecto, Agrocentro requiere que la concentración de los surfactantes no sobrepase el 30%, por lo que el diagrama ayudará a establecer las cantidades de surfactantes que pueden ser mezcladas sin que sobrepasen el parámetro establecido. Asimismo, con el diagrama se establecerá el rango de densidades que pueden ser obtenidos al mezclar las sustancias, pudiendo además, elegir cantidades de los surfactantes para que la densidad de dicha mezcla final no sobrepase los parámetros. Finalmente, el pH también podrá ser monitoreado en éste diagrama, ya que permitirá observar el intervalo de pH de todas las mezclas, pudiendo además modificar cantidades de cada sustancia para ajustar el pH final de la mezcla.

3. Construcción del diagrama trifásico

Con los datos de la mezcla obtenidos, se construirá un diagrama trifásico. Para esto, se utilizará el programa Excel 2013, incluido en la Suite Office 2013 de Windows 8.1. Para realizar el diagrama, se convertirá cada valor a radianes, de la siguiente manera:

- a. A cada valor de %(p/p) de surfactante BE690, se utilizará la operación trigonométrica del seno, para obtener el valor a representar en el diagrama. Esto se realizará de la siguiente manera:

$$Y=B*\text{seno } (60) \text{ (Ecuación 6)}$$

- b. A cada valor de %(p/p) del otro surfactante, se utilizará la operación trigonométrica del coseno, para obtener el valor a representar en el diagrama. Se realizará de la siguiente manera:

$$X=A + B*\text{coseno } (60) \text{ (Ecuación 7)}$$

- c. Ya que cada valor debe ir dentro de un triángulo, este se realizará tomando la

siguiente tabla de referencia:

Tabla no. 2

“Determinación del triángulo de coordenadas para el diagrama trifásico”

A	B	C	X	Y
0	0	0	0	0
10	90	0	55	77.94228634
20	80	0	60	69.2820323
30	70	0	65	60.62177826
40	60	0	70	51.96152423
50	50	0	75	43.30127019
60	40	0	80	34.64101615
70	30	0	85	25.98076211
80	20	0	90	17.32050808
90	10	0	95	8.660254038
100	0	0	100	0
0	10	90	5	8.660254038
0	20	80	10	17.32050808
0	30	70	15	25.98076211
0	40	60	20	34.64101615
0	50	50	25	43.30127019
0	60	40	30	51.96152423
0	70	30	35	60.62177826
0	80	20	40	69.2820323
0	90	10	45	77.94228634
0	100	0	50	86.60254038
90	0	10	90	0
80	0	20	80	0
70	0	30	70	0
60	0	40	60	0
50	0	50	50	0
40	0	60	40	0
30	0	70	30	0
20	0	80	20	0
10	0	90	10	0
0	0	100	0	0

Fuente: Universidad Nacional de Luján, s.f. Recuperado de

<http://www.unlu.edu.ar/~qui10192/qi0030701.htm>

- d. Representar los datos en un gráfico de dispersión de Excel, para obtener el diagrama trifásico final.

4. Pruebas de estabilidad de emulsión

Prueba durante 14 días para verificar si existe estabilidad, a 54 °C y a 2 °C. Esta prueba consiste en cerrar un pequeño recipiente con la muestra y colocarla en un horno a 54 °C durante 14 días. Se verificará diariamente si la mezcla se ha separado. Lo mismo se realizará con la prueba en frío a 2 °C.

Diseño de investigación

a. Muestra y repeticiones

Se trabajará con 6 muestras, cada una con una cantidad variable de agua y Biosoft, según la metodología descrita anteriormente. Cada muestra será repetida dos veces, aumentando el volumen de la muestra. Se realizarán tres repeticiones de cada emulsión, ya que esta cantidad permitirá establecer un promedio de adiciones de emulsificante Film Kover, debido a que, en procesos de formulación, la cantidad de cada una de las materias primas pueden variar, mientras se mantengan los parámetros establecidos (FAO, 1988, p. 27).

b. Variables

- Variable independiente: Volumen de emulsificante Film Kover a adicionar
- Variable dependiente: %p/p de cada componente de la emulsión

c. Análisis de resultados

Los resultados serán analizados con el paquete Office 2013, utilizando el programa de Excel. Dichos datos serán tabulados para obtener a través de la metodología descrita anteriormente, el diagrama trifásico, además de los promedios de adiciones de Film Kover, pH, densidad y %p/p de los componentes de la emulsión.

Resultados

Tabla no. 1
 “Densidades de mezclas iniciales”

Mezcla (%)		Densidad			Observaciones generales
		<1 g/ml	1.0 - 1.9 g/ml	> 1.9 g/ml	
15	Ablumine TCM				Mezcla turbia sin separaciones
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Genamin				Mezcla turbia sin separaciones de fases
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Makon TSP-16				Mezcla que no puede determinarse densidad
15	Biosoft EC690				
70	Agua			---	
15	Carquad B-80				mezcla turbia sin separación de fases
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Chemoxide LO				Mezcla turbia sin separación de fases
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Silwet L77				Mezcla homogénea sin separación de fases
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Synergen PW				Mezcla que no puede determinarse densidad
15	Biosoft EC690				
70	Agua			---	
15	Biosoft N1-7				Mezcla turbia sin separación de fases
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Lansurf AE37				Mezcla turbia sin separación de fases
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Tergitol				mezcla turbia sin separación de fases
15	Biosoft EC690				
70	Agua		X		
15	Film Kover				Mezcla color café que presenta poca turbidez
15	Biosoft EC690				
70	Agua	X			

Fuente: datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Control de Calidad de

Agrocentro, S. A.

Tabla no. 2
 “Primera determinación de diagrama trifásico”

Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p	pH	Densidad (g/ml)	Observaciones
85	Film Cover	28.04355	25.5	75.4760318	8.28	0.941	Mezcla blanca, se titula hasta cambio de coloración a café y disolución transparente o semitransparente
15	Agua	4.5	4.5	13.3192997			
	Biosoft	3.8	3.78556	11.2046685			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
70	Film Cover	23.0946882	21	67.1032425	8.34	0.9838	Mezcla blancuzca al terminar la titulación; a pesar de ello, es transparente
30	Agua	9	9	28.7585325			
	Biosoft	1.3	1.29506	4.13822501			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
55	Film Cover	18.1458265	16.5	52.0610825	8.91	0.9744	Mezcla con punto final de titulación transparente
45	Agua	13.5	13.5	42.5954311			
	Biosoft	1.7	1.69354	5.3434864			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
40	Film Cover	13.1969647	12	37.3345264	8.6	0.9806	Punto final transparente
60	Agua	18	18	56.0017896			
	Biosoft	2.15	2.14183	6.66368405			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
25	Film Cover	8.24810294	7.5	23.2979743	8.97	0.991	Mezcla blancuzca, no se logra obtener una disolución incolora; se hace la medición al momento de ver que la mezcla está mas café.
75	Agua	22.5	22.5	69.8939228			
	Biosoft	2.2	2.19164	6.80810297			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
10	Film Cover	3.29924117	3	9.05304268	8.27	0.9974	Mezcla blancuzca, que se termina de titular al momento de cambiar de tonalidad hacia un café muy pálido
90	Agua	27	27	81.4773841			
	Biosoft	3.15	3.13803	9.46957318			

Fuente: datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A.

Tabla no. 3
 “Segunda determinación de diagrama trifásico”

Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p	pH	Densidad (g/ml)	Observaciones
85	Film Cover	46.73925	42.5	77.580567	8.27	0.9494	Mezcla blanca, se titula hasta cambio de coloración a café y disolución semitransparente
15	Agua	7.5	7.5	13.6906883			
	Biosoft	4.8	4.78176	8.72874475			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
70	Film Cover	38.491147	35	65.4368282	8.45	0.9629	Mezcla blancuzca a la luz al terminar la titulación; semitransparente
30	Agua	15	15	28.044355			
	Biosoft	3.5	3.4867	6.51881683			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
55	Film Cover	30.2430441	27.5	51.8005689	8.46	0.9692	Punto final de titulación transparente.
45	Agua	22.5	22.5	42.3822837			
	Biosoft	3.1	3.08822	5.81714738			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
40	Film Cover	21.9949412	20	37.673141	8.52	0.9796	punto final transparente
60	Agua	30	30	56.5097116			
	Biosoft	3.1	3.08822	5.81714738			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
25	Film Cover	41.2405147	12.5	23.5016124	8.68	0.9953	Mezcla blancuzca, no se logra obtener una disolución incolora; se hace la medición al momento de ver que la mezcla está mas café y no se observa en la superficie presencia de aceite.
75	Agua	37.5	37.5	70.5048372			
	Biosoft	3.2	3.18784	5.99355041			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
10	Film Cover	5.49873529	5	9.27898914	8.27	0.9895	Mezcla blancuzca, que se termina de titular al momento de cambiar de tonalidad hacia un café muy pálido
90	Agua	45	45	83.5109023			
	Biosoft	3.9	3.88518	7.21010861			

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A.

Tabla no. 4
 “Tercera determinación de diagrama trifásico”

Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p	pH	Densidad	Observaciones
85	Film Cover	93.4784999	85	77.6511708	8.17	0.9462	Mezcla café transparente al finalizar la titulación
15	Agua	15	15	13.7031478			
	Biosoft	9.5	9.4639	8.64568136			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
70	Film Cover	76.9822941	70	65.9279968	8.46	0.973	mezcla blancuzca y transparente al terminar la titulación
30	Agua	30	30	28.2548558			
	Biosoft	6.2	6.17644	5.81714738			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
55	Film Cover	60.4860882	55	51.8979554	8.54	0.9792	Mezcla transparente café
45	Agua	45	45	42.4619635			
	Biosoft	6	5.9772	5.64008107			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
40	Film Cover	43.9898823	40	37.7439676	8.68	0.9786	Mezcla café pálida transparente
60	Agua	60	60	56.6159514			
	Biosoft	6	5.9772	5.64008107			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
25	Film Cover	27.4936765	25	22.9011046	8.55	0.9885	Mezcla café blancuzca al finalizar la titulación
75	Agua	75	75	68.7033138			
	Biosoft	9.2	9.16504	8.39558159			
Mezcla inicial (%p/p)		V (ml)	m (g)	% p/p			
10	Film Cover	10.9974706	10	9.24480655	8.36	0.9957	Mezcla blancuzca que se termina de titular al tener una tonalidad café pálida
90	Agua	90	90	83.2032589			
	Biosoft	8.2	8.16884	7.55193455			

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A.

Tabla no. 5

“Resumen promedio de parámetros observados de acuerdo a cada mezcla”

Mezcla inicial		Biosoft %p/p	pH	Densidad
85	Film Cover	9.526364872	8.24	0.94553333
15	Agua			
	Biosoft			
Mezcla inicial (%p/p)				
70	Film Cover	5.491396407	8.41666667	0.97323333
30	Agua			
	Biosoft			
Mezcla inicial (%p/p)				
55	Film Cover	5.600238286	8.63666667	0.97426667
45	Agua			
	Biosoft			
Mezcla inicial (%p/p)				
40	Film Cover	6.04030417	8.6	0.9796
60	Agua			
	Biosoft			
Mezcla inicial (%p/p)				
25	Film Cover	7.065744989	8.73333333	0.9916
75	Agua			
	Biosoft			
Mezcla inicial (%p/p)				
10	Film Cover	8.077205444	8.3	0.9942
90	Agua			
	Biosoft			

Fuente: Datos experimentales obtenidos en laboratorio de Agrocentro, S. A.

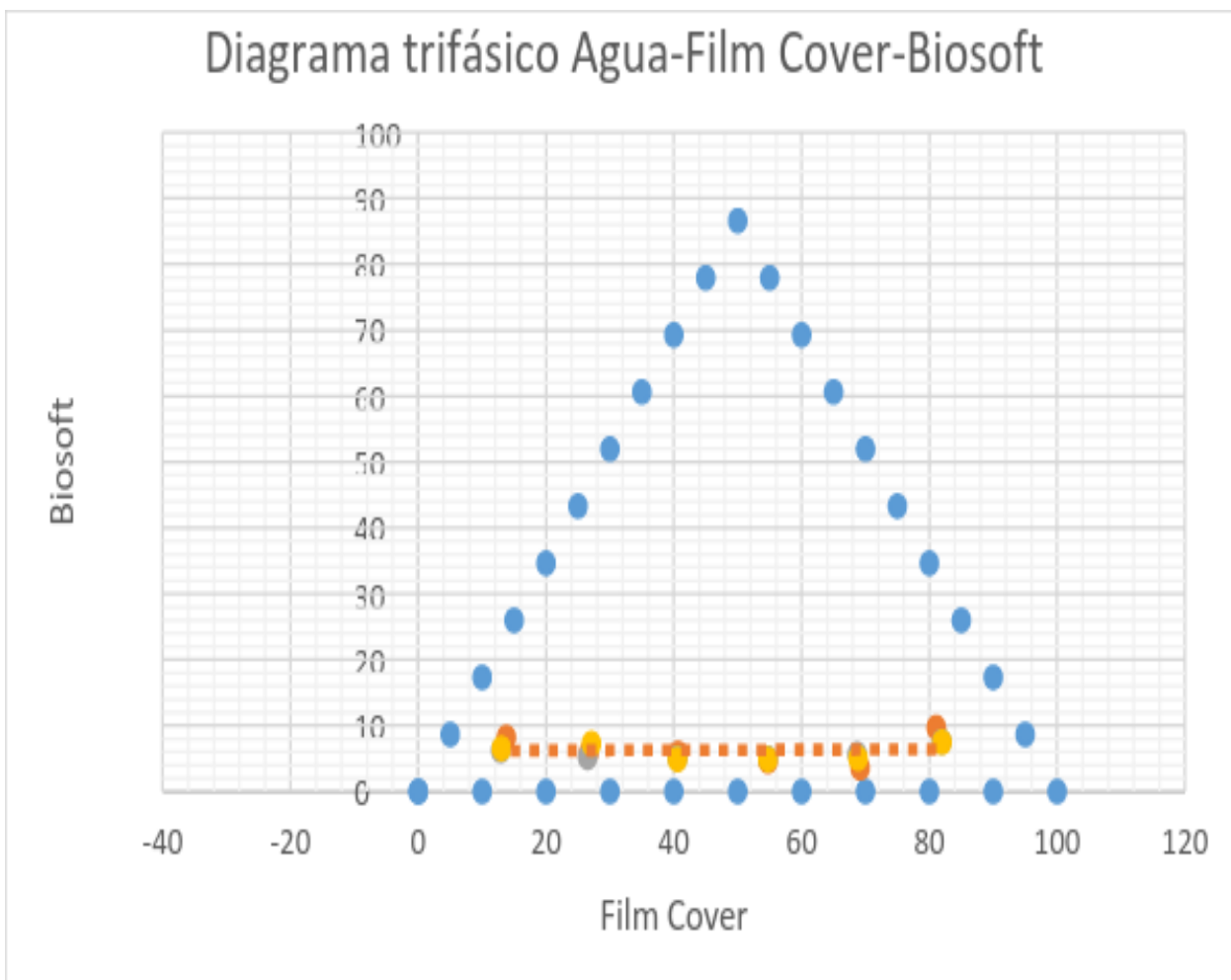
Tabla no. 6

“Parámetros de la emulsión final”

Mezcla %p/p		V(ml)	m (g)	%p/p final	pH	Densidad (g/ml)
12	Film Kover	39.5908941	36	10.592971	8	0.9954
88	Agua	264	264	77.6817872		
	Biosoft	40	39.848	11.7252419		

Fuente: Datos experimentales obtenidos en laboratorio de Agrocentro, S. A.

Figura no. 1
"Diagrama trifásico"



Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Agrocentro, S.A

Discusión

La formulación de surfactantes binarios para uso agrícola posee un auge de crecimiento debido a que se necesita de una pequeña concentración en agua para tener un buen desempeño, además de tener un pequeño impacto en el medio ambiente (Stoycheva, 2011, p. 63). Ya que los surfactantes actualmente están siendo objeto de discusión y el uso de aquellos con poca biodegradabilidad es prohibido, se realizó un diagrama trifásico con una mezcla de alcoholes etoxilados y agua. Para realizar dicho procedimiento, se eligieron dos surfactantes que en la prueba preliminar tuviera una densidad menor a 1 g/ml, ya que los parámetros de la empresa Agrocentro, S. A., establecen que dicha densidad no deberá superar este parámetro.

Los alcoholes etoxilados que se eligieron fueron Biosoft EC690 y Film Kover, debido a que ambos presentan insolubilidad entre sí, pero al ser mezclados con agua, según la tabla no.1, se obtiene una densidad menor a 1 g/ml; un factor no previsto pero que ayudó a la determinación del punto final en la titulación fue que ambos alcoholes etoxilados tenían diferentes colores.

Ya con los alcoholes seleccionados, se comenzó a realizar el diagrama trifásico, de acuerdo al método de la titulación, descrito en Sjoblom, 205, p. 28. En dicha metodología, se deben hacer mezclas de 85%, 70%, 55%, 40%, 25% y 10% de uno de los dos alcoholes etoxilados; en esta investigación se decidió utilizar el Film Kover para dichas proporciones, completando el 100% de la mezcla, con agua. Para hacer estas mezclas, se pesó la cantidad de muestra necesaria y no a volumen, el cual es diferente debido a la densidad tal como se observa en las **tablas 1 a 3**. Esto se realizó por comodidad del analista, ya que la medición de volúmenes de los alcoholes etoxilados conllevaba una pérdida significativa del producto, por adherirse a las paredes del equipo volumétrico. Luego de esto, se tituló cada mezcla con Biosoft EC690, utilizando volúmenes que van en el rango de 1.29 a 4.78 ml en las **tablas 1 y 2**, y de 5.97-9.46 ml según la **tabla 3**. Cada una de las mezclas tituladas se puede observar en las **figuras 1 a 36** del anexo 1.

En dicho procedimiento, la emulsión inicialmente formada por la mezcla del agua y del Film Kover, es titulada con el Biosoft, hasta desaparición de la turbidez y aparición de una mezcla transparente, blancuzca o café blancuzca. Esto se puede observar en las tablas 1 a 3. Como se aprecia, el volumen utilizado en cada repetición es variable para cada una de las mezclas utilizadas. En la primera repetición, se utilizó de Biosoft, un volumen en el rango de 1.8 - 3.8 ml, como se observa en la **tabla no. 1**. En porcentaje p/p, se utilizó entre 5 a 8% de Biosoft para lograr la emulsión transparente o café blancuzca. Este cambio de coloración o de transparencia es el que indica el límite de solubilidad entre las tres sustancias, siendo la más insoluble en agua, el Film Kover. La variación en el porcentaje de Biosoft agregado dependió en su mayoría de la observación del punto final, ya que las coloraciones y sus tonalidades no eran homogéneas y no se poseía un equipo que pudiera determinar la turbidez de dicha mezcla, teniendo así mezclas con porcentajes más cercanos de Biosoft.

El pH de cada mezcla fue monitoreado, estando este en el rango de 8.27 - 8.97, según se observa en la tabla no. 1, observándose que no hay una linealidad entre el volumen de Biosoft agregado y el pH, mucho menos entre la cantidad de agua en la mezcla y el volumen de algún alcohol etoxilado agregado. Esto si es observable al observar la densidad, aumentando desde 0.94 hasta llegar a 0.99 g/ml, mientras más agua tenía la mezcla. Esto es predecible ya que mientras más de una sustancia exista en una mezcla, más se asemejará a la densidad del componente mayor la mezcla.

En la segunda determinación, como se observa en la figura no. 2, el volumen de Biosoft adicionado varía en el rango de 3.1 - 4.8 mL, con una variación en %p/p de 5.8 - 8.72%. Con respecto al pH, se tuvo un rango entre 8.27 a 8.68, no estando relacionado con la cantidad de Biosoft adicionado, mucho menos con la cantidad de agua que se adiciona. Al observar la densidad, se nota el aumento de ésta con respecto al aumento de la cantidad de agua de la mezcla, teniendo similares resultados que en la primera determinación; el rango de valores de densidad es entre 0.94 a 0.99 g/ml, siendo el último valor de densidad, menor al valor de la mezcla al 30%. Esto puede deberse a problemas en la determinación de la densidad con picnómetro, debido a errores

humanos.

En la tercera determinación, presentada en la figura no. 3, el volumen de Biosoft utilizado varió entre 6 y 9.5 mL, variando en un %p/p en el rango de 5.64 a 8.64. Con respecto al pH, este varió en un rango entre 8.17 a 8.68, teniendo los datos poca relación con la cantidad de Biosoft agregado, ya que no poseen linealidad, como en el caso de la densidad con respecto al agua, que aumentó de 0.94 a 0.99 g/ml. Estos valores aumentan con el aumento de la cantidad de agua presente en la mezcla, no teniendo el problema que se tuvo en la segunda determinación con un valor de densidad menor al siguiente.

En la tabla no. 4, se observa el promedio de la densidad y del pH para las tres mezclas, siendo visible que no existe relación entre el pH y la cantidad de Biosoft adicionado, para cada una de las mezclas realizadas. Con respecto a la densidad, se observa que ésta aumenta con el aumento de la cantidad de agua que posea la mezcla, comenzando desde el 0.94 g/ml de la mezcla con 15% de agua, hasta el 0.99 g/ml con un total de 90% de agua.

El volumen de muestra fue variado ya que esto permitía establecer diferentes criterios a la hora de la determinación del punto final, siendo todos similares, como se observa en las tablas 1 a 3, pero se tuvo problema en la observación del punto final en las últimas dos pruebas, las que contenían 10 y 25% de Film Kover. Esto se debió a que los puntos finales nunca fueron transparentes, sino que opacos, teniendo dificultad en dicha observación. Esto se observa en las adiciones de Biosoft que varían desde la tabla 1 a 3, en ambas disoluciones.

Para la realización del producto a comercializarse, se estableció como parámetro máximo el 30% de mezcla de surfactantes, ya que por cuestiones de comercialización fue establecido previamente en la empresa Agrocentro, S.A. Además, al ser diluido, se llega a una concentración muy baja, siendo ésta necesaria para fines prácticos en

aplicación en el campo. Como se observa en la figura no. 1, el diagrama trifásico muestra que todos los puntos por encima de las líneas punteadas, puede ser una emulsión, por lo que la elección de cual emulsión se debe trabajar dependerá de otros factores. En este caso, el factor previamente descrito es el establecido, además del pH.

La mezcla elegida fue una que poseyera el 88% de agua, para hacerlo similar a la mezcla actualmente comercializada por Agrocentro, S. A., el Silka Wet, el cual contiene un 12% de mezcla de surfactantes. Esta decisión se debió a que la adición de una menor cantidad de alcoholes etoxilados permitía mantener una densidad menor a 1 g/ml; Esta mezcla se observa en las figuras no. 37 a 42 del anexo 3. Dicha mezcla posee un pH de 8.00 y una densidad de 0.9952 g/ml. Esta mezcla fue puesta durante 14 días en frío y en caliente, para observar su comportamiento en anaquel. Estas pruebas se observan en las figuras no. 38 a 42 del anexo 3. Al finalizar los 14 días, se observa que las mezclas están sin separación, pasando la prueba de estabilidad, indicando que las emulsiones no serán rotas durante un tiempo estimado de 2 años.

Conclusiones

1. Se desarrolló un surfactante biodegradable a partir de una mezcla binaria de alcoholes etoxilados biodegradables, los cuales son Film Kover® y Biosoft EC690®.
2. La emulsión a comercializar de concentración final de 12% p/p de surfactantes tiene un pH de 8 y una densidad de 0.9954 g/ml, valores dentro de los rangos establecidos por Agrocentro, S. A.
3. La emulsión final de concentración 12% p/p de surfactantes tiene una estabilidad y vida de anaquel mayor a 2 años, establecida por el método FAO 39.3 y 46.3 acerca de estabilidad a baja y alta temperatura.
4. Las posibles mezclas que cumplen con los parámetros de pH y densidad fueron determinadas por el diagrama trifásico obtenido de la mezcla alcoholes etoxilados/agua a diferentes concentraciones calculadas como %p/p.
5. La mezcla definida de dos alcoholes etoxilados biodegradables produce una emulsión estable que será utilizada en la mezcla homogénea de plaguicidas.

Recomendaciones

1. Adicionar al método de determinación del punto final por medición visual, un equipo de medición espectroscópico, para una determinación del punto final más adecuada en comparación con la determinación a simple vista establecida por la metodología.
2. Adicionar al método una sonda con determinación de conductividad eléctrica para establecer correlaciones entre el pH y la densidad de las emulsiones.
3. Utilizar una balanza de Mohr-Westphal para la determinación de la densidad y comparar los resultados obtenidos con la determinación de la densidad por medio del picnómetro.
4. Hacer estudios de mercado y de campo para el producto, para conocer su efectividad e impacto económico al comenzar a ser comercializado.

Bibliografía

1. Cojocarú, A. Villegas, A. (1993). Manejo seguro de plaguicidas: Manual para técnicos y aplicadores. 1era. ed. CIAT.
2. Adamson, A. Gast, A. (1997). Physical Chemistry of surfaces. 6th. Edition. Canada: John Wiley & sons, inc.
3. Agrocentro, S.A. (2010). Manual de Inducción. Versión no. 4. Ciudad de Guatemala.
4. Arranberri, I., et al. (2011). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. Revista Iberoamericana de Polímeros. Recuperado de: <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/AGO06/aranberri.pdf>
5. Bruice, P. Y. (2013). Organic chemistry. Harlow, Essex: Pearson Education.
6. Carey, F. (2001). Organic Chemistry. United States: McGraw-Hill.
7. Chang, R., & Chang, R. (2000). Physical chemistry for the chemical and biological sciences. Sausalito, CA: University Science Books.
8. D. Möbius, R. Miller, V.B. Fainerman. (2001). Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications. 1st. edition. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V.
9. Dirección general de Sanidad Vegetal. (1988). Manual de métodos analíticos de formulaciones de plaguicidas. México: Miscellaneous publications series.
10. FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Specifications (JMPS). (2006). Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides. 1st. edition. Recovered from: http://whqlibdoc.who.int/publications/2006/9251048576_eng_update_2006.pdf
11. Fernández Arteaga, F. (2011). Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química.
12. Findlay, A. (1927). The Phase Rule and Its applications. 6th. Edition. 55 Fifth Avenue, New York: Longmans, Green and Co.
13. Greeves, N., Clayden, J., & Warren, S. (2001). Organic Chemistry. Italy, United Kingdom: Oxford University Press.

14. ICONTEC. (2002). Norma Técnica Colombiana. NTC 5131. Bogotá, Colombia. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.
15. ICONTEC. (2002). Norma Técnica Colombiana. NTC 545. Bogotá, Colombia. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.
16. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. (1981). Química orgánica industrial. 1era. ed. España: Reverté.
17. Leal Calderón, F., Schmitt, V., & Bibette, J. (2007). Emulsion Science, Basic Principles. 2nd ed. New York, United States: Springer.
18. McMurry, J. (2008). Organic Chemistry. 7th. ed. Belmont, United States: Thomson Brooks/Cole.
19. Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1973). Organic chemistry. Boston: Allyn and Bacon.
20. Myers, D. (2006). Surfactant Science and Technology. 3rd. edition. Canada: Wiley & sons, Inc.
21. FAO. (1988). Manual sobre la elaboración y el empleo de las especificaciones de la FAO para productos destinados a la protección de las plantas. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, Italia.
22. Particle Sciences. (2011). Emulsion Stability and Testing. United States: Particle Science, Drug development series.
23. Quevedo, Yvonne Ymbert. (1962). Consideraciones generales sobre emulsiones y breve estudio comparativo de la eficacia de varios agentes emulsificantes. Tesis de Licenciatura de Química. Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia.
24. Rogers, D. (2011). Concise Physical Chemistry. Brooklyn, NY: Wiley & sons, inc.
25. Rosen, M. Kunjappu, J. (2012). Surfactants and interfacial phenomena. 4th. Edition. Canada: John Wiley & sons, Inc.
26. S. a. (s.f.). Química industrial, Construcción de gráficos triangulares con ayuda de Excel. Universidad Nacional de Luján, departamento de Ciencias Básicas. Recuperado de: <http://www.unlu.edu.ar/~qui10192/qi0030701.htm>

27. Salager, J. (1993). Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno FIRP S201-A. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
28. Schramm, L. (2000). Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. United Kingdom: Cambridge University Press.
29. Sjöblom, J. (2005). Emulsions and emulsion stability: Surfactant science, Series 1/61. 2nd. Edition. Florida, United States: CRC Press.
30. Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (1996). Fundamentals of analytical chemistry. Fort Worth: Saunders College Pub.
31. Surám, S. (2012). Evaluación de la estabilidad de una emulsión para dos agroquímicos líquidos (Fungicida y fertilizante). Informe de Tesis. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala.
32. Universidad de los Andes. (s.f.). Revisión bibliográfica: Producción e jabón. S, e. recuperado de: <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/marquezronald/wp-content/uploads/REVISI+%C3%B4N-BIBLIOGR+%C3%BCFICApagina.pdf>
33. Wade, L. G. (2004). Química Orgánica. 5ta. Edición. Madrid, España. Pearson Educación, S. A.
34. Wennerström, H., & Söderman, O. (2001). Macroemulsions from the perspective of microemulsions. In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology (p. 760). Marcel Dekker.

Anexos

Anexo no. 1

Fotografías de las mezclas realizadas para la obtención del diagrama trifásico en la primera determinación

Figura no. 1

“Realización de la mezcla al 90% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 2

“Realización de la mezcla al 85% de Film Kover, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 3
“Realización de la mezcla al 75% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 4
“Realización de la mezcla al 75% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 5

“Realización de la mezcla al 60% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 6

“Realización de la mezcla al 60% de agua, después de ser titulada con Biosoft”

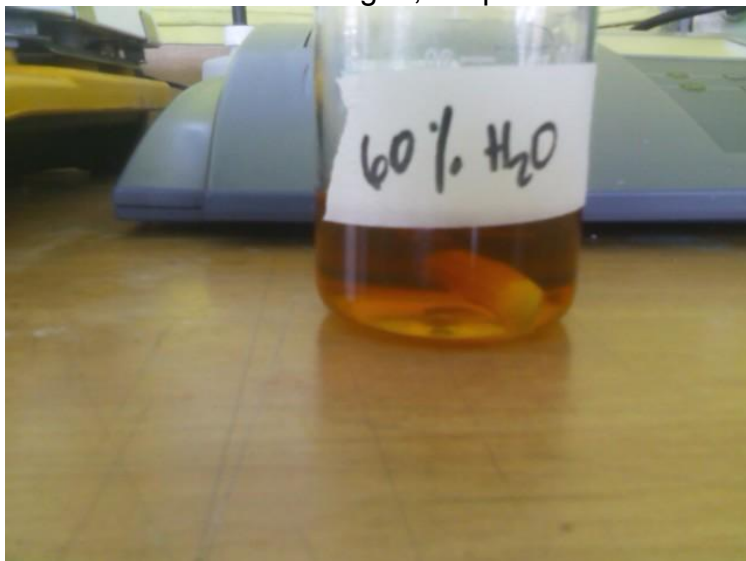


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 7

“Realización de la mezcla al 45% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”

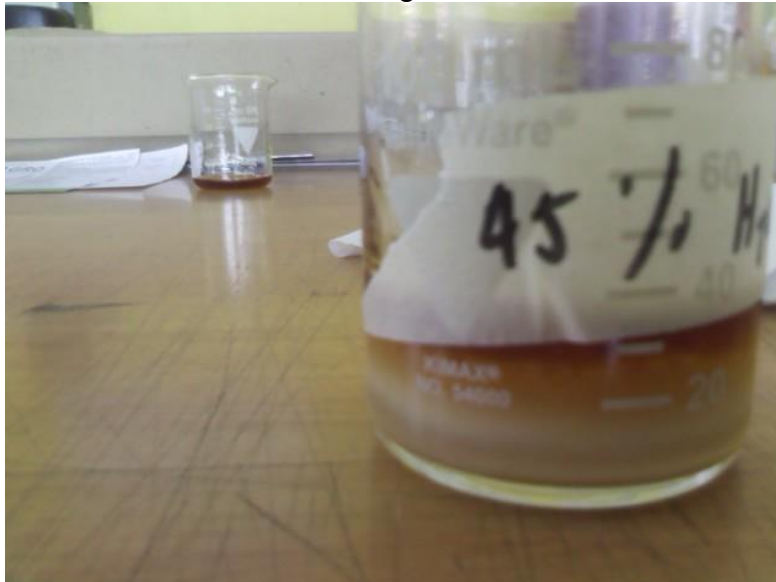


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 8

“Realización de la mezcla al 45% de agua, después de ser titulada con Biosoft”

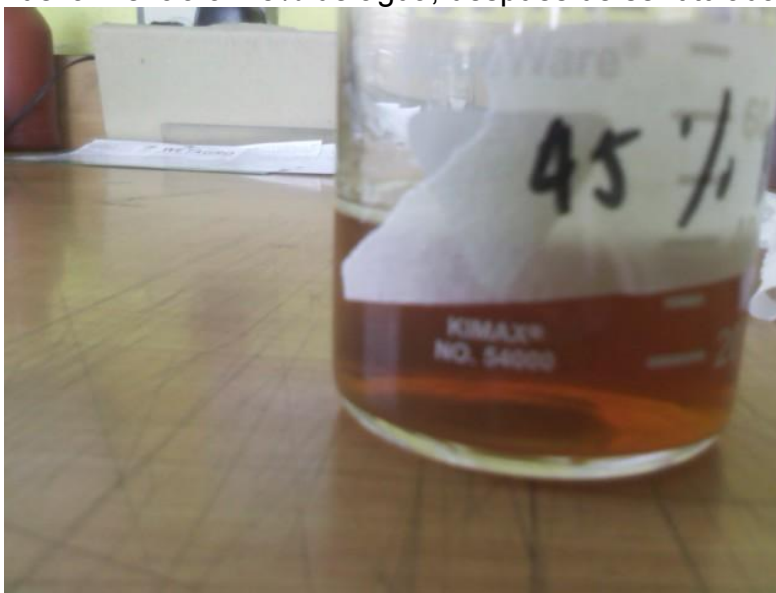


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 9

“Realización de la mezcla al 30% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 10

“Realización de la mezcla al 30% de agua, después de ser titulada con Biosoft”

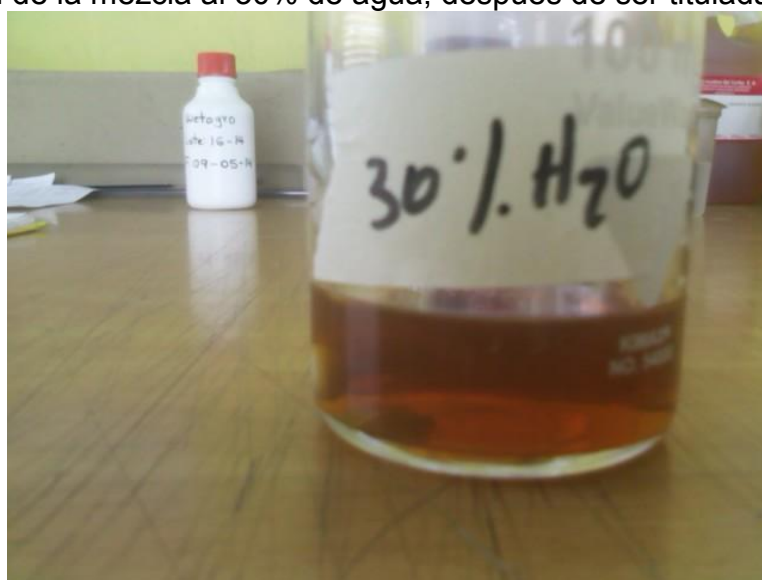


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 11

“Realización de la mezcla al 15% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”

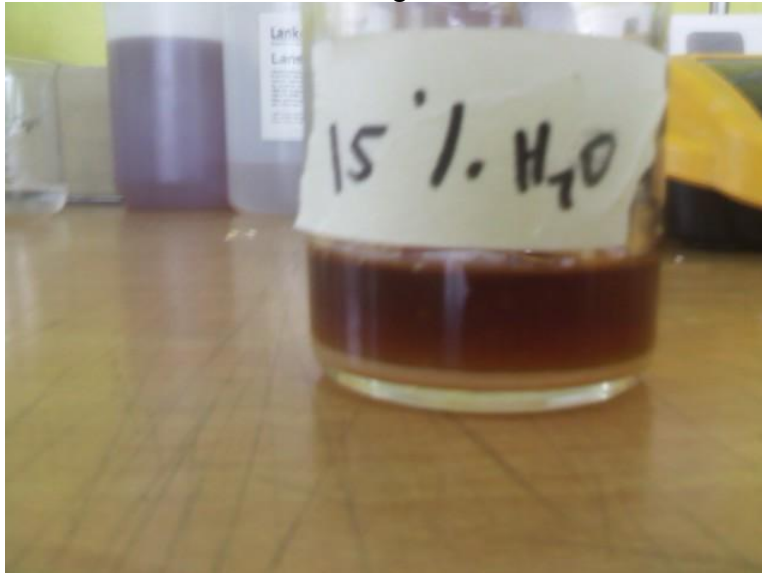


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 12

“Realización de la mezcla al 15% de agua, después de ser titulada con Biosoft”

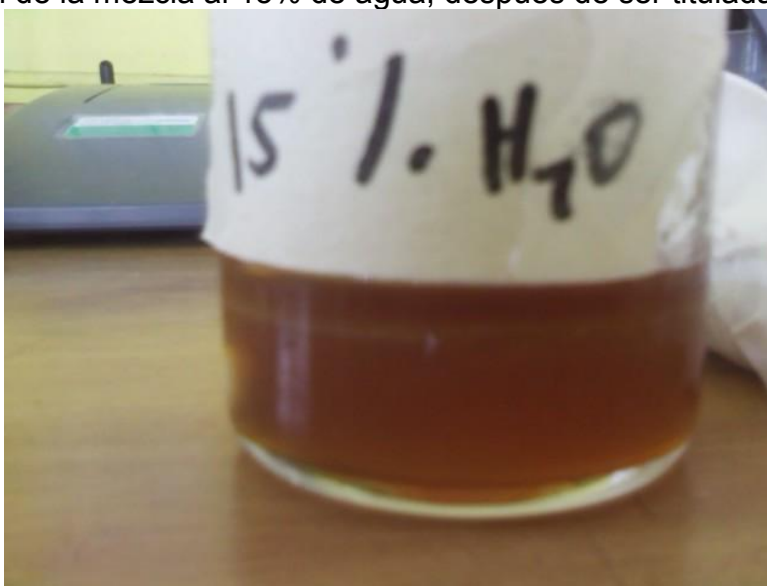


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Anexo no. 2

Fotografías de las mezclas realizadas para la obtención del diagrama trifásico en la segunda determinación

Figura no. 13

“Realización de la mezcla al 90% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 14

“Realización de la mezcla al 90% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 15
“Realización de la mezcla al 75% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 16
“Realización de la mezcla al 75% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 17

“Realización de la mezcla al 60% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 18

“Realización de la mezcla al 60% de agua, después de ser titulada con Biosoft”

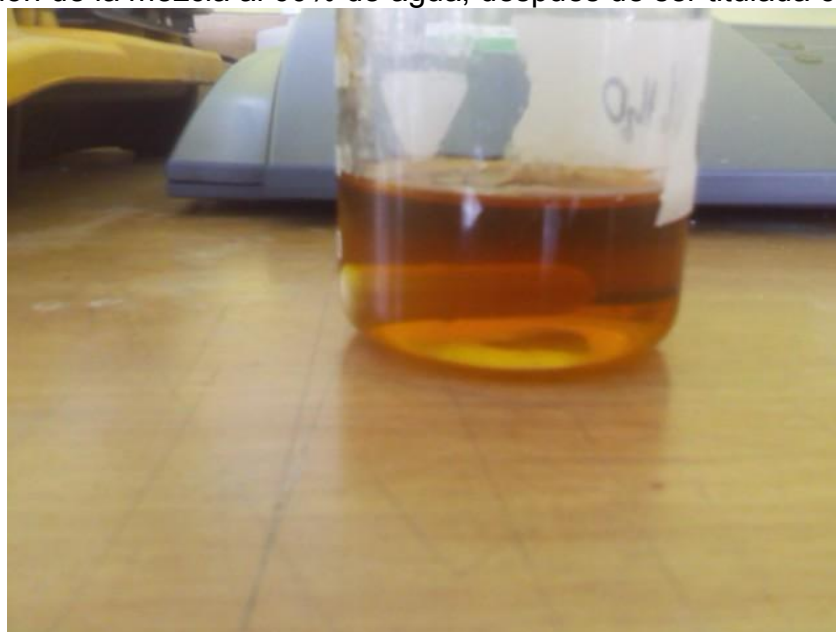


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 19

“Realización de la mezcla al 45% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 20

“Realización de la mezcla al 45% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 21

“Realización de la mezcla al 30% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 22

“Realización de la mezcla al 30% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 23

“Realización de la mezcla al 15% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 24

“Realización de la mezcla al 15% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Anexo no. 3

Fotografías de las mezclas realizadas para la obtención del diagrama trifásico en la tercera determinación

Figura no. 25

“Realización de la mezcla al 90% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 26

“Realización de la mezcla al 90% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 27

“Realización de la mezcla al 75% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 28

“Realización de la mezcla al 75% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 29

“Realización de la mezcla al 60% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 30

“Realización de la mezcla al 60% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 31

“Realización de la mezcla al 45% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 32

“Realización de la mezcla al 45% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 33

“Realización de la mezcla al 30% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 34

“Realización de la mezcla al 30% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 35

“Realización de la mezcla al 15% de agua, antes de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 36

“Realización de la mezcla al 15% de agua, después de ser titulada con Biosoft”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Anexo no. 4

Fotografías de las mezcla realizada para la obtención de la emulsión final y pruebas de estabilidad a 54 °C y a 0 °C

Figura no. 37

“Realización de la mezcla de 88% de agua, antes de titularla con Biosoft”

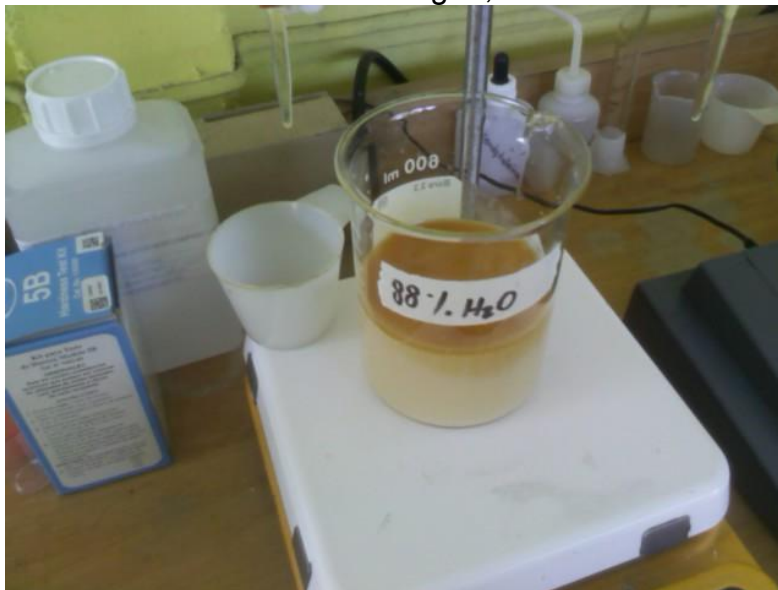


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 38

“Realización de la mezcla de 88% de agua, después de titularla con Biosoft”

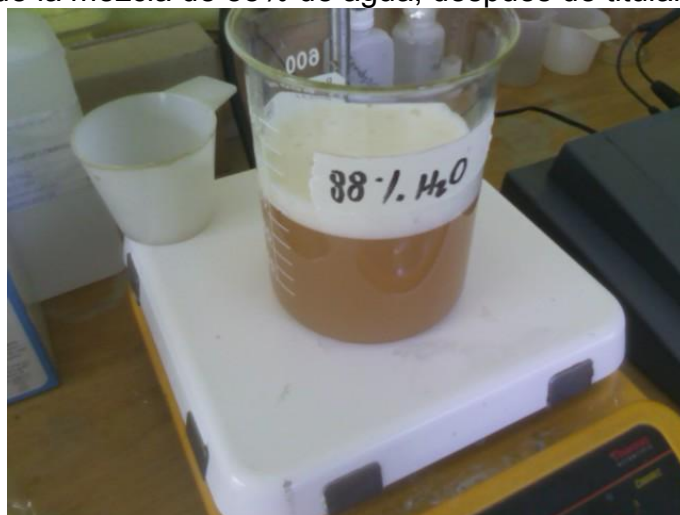


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 39

“Realización de la prueba de estabilidad a 54 °C, antes de 14 días”



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 40
"Realización de la prueba de estabilidad a 54 °C, 14 días después"



Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

Figura no. 41
"Realización de la prueba de estabilidad a 0 °C, antes de 14 días"

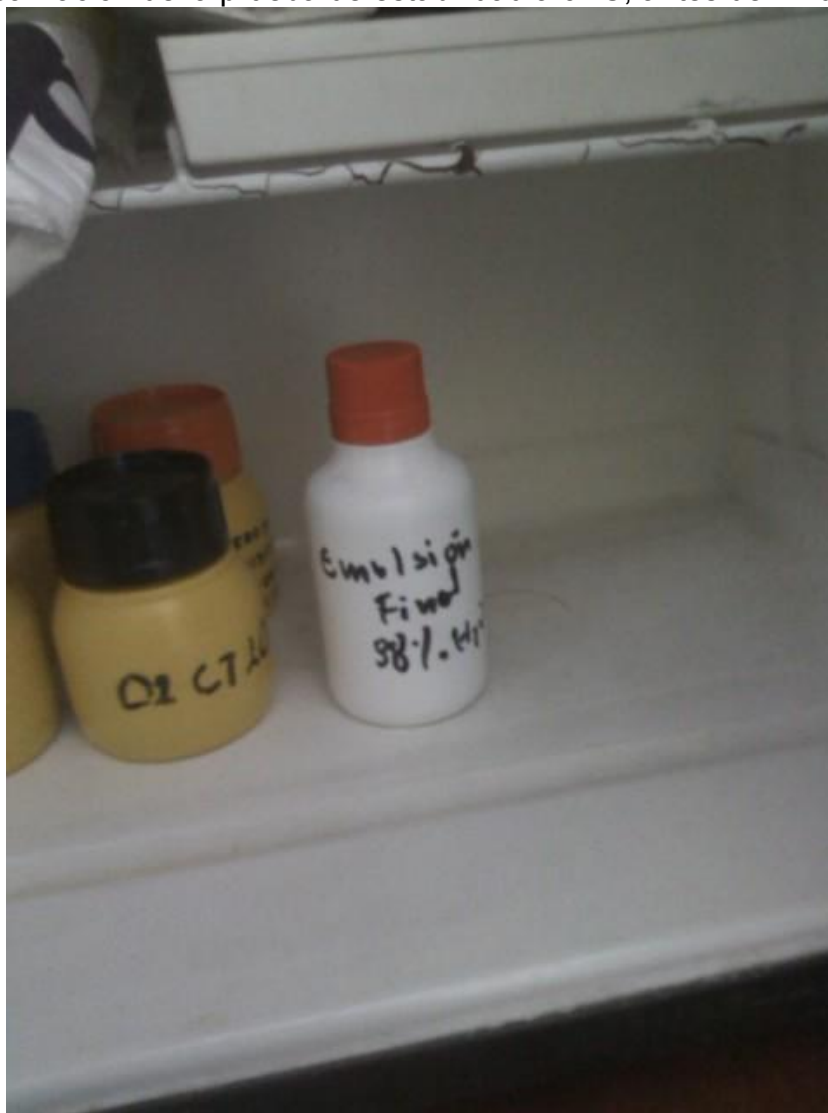
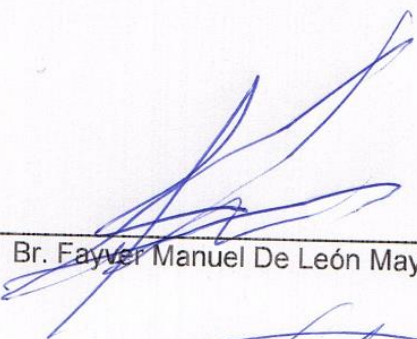


Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala

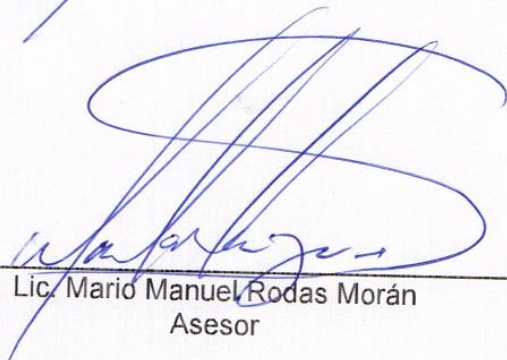
Figura no. 42
“Realización de la prueba de estabilidad a 0 °C, 14 días después”



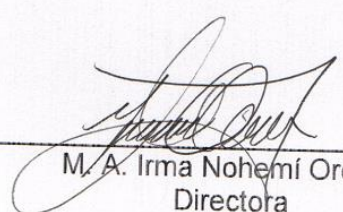
Foto tomada en el laboratorio de Control de Calidad de Agrocentro, S. A., San Lucas Sacatepéquez, Guatemala



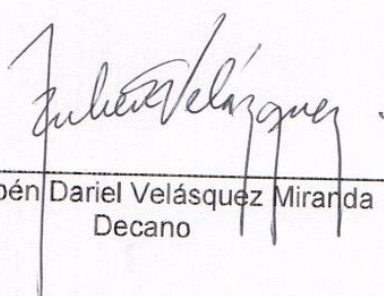
Br. Fayer Manuel De León Mayorga



Lic. Mario Manuel Rodas Morán
Asesor



M. A. Irma Nohe mí Orozco
Directora



Dr. Rubén Daríel Velásquez Miranda
Decano