

OLIGOMERIZACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS DE GLICEROL USANDO  
REDES ORGANO-METÁLICAS (MOFs) DE ZIRCONIO COMO CATALIZADORES  
HETEROGÉNEOS.

LEIDY BIVIANA CAMACHO GONZÁLEZ

MARIA CAMILA CIFUENTES GRANADA

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

2020

OLIGOMERIZACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS DE GLICEROL USANDO  
REDES ORGANO-METÁLICAS (MOFs) DE ZIRCONIO COMO CATALIZADORES  
HETEROGÉNEOS.

LEIDY BIVIANA CAMACHO GONZÁLEZ

MARIA CAMILA CIFUENTES GRANADA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de Ingeniera  
Química

Director

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, PhD

Codirector

CAROLINA ARDILA SUÁREZ

Ingeniera Química, MSc

DANIELA ROSAS ARDILA

Ingeniera Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2020

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Escuela de Ingeniería Química y la Universidad Industrial de Santander, alma mater que nos dio el privilegio de formarnos como futuras ingenieras en pro de brindar y contribuir a nuestra sociedad y a nuestro planeta para un mejor mañana.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por la oportunidad de trabajar en su rama de investigación y el apoyo brindado para ejecutar este trabajo investigativo.

A nuestras codirectoras Carolina Ardila Suárez y Daniela Rosas Ardila por ser esas personas excepcionales con las cuales contamos en todo momento en esta experiencia y labor investigativa, enseñándonos día a día lo maravilloso y lo arduo de esta labor.

A los Grupos de Investigación en Polímeros (GIP) y el Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) por su disposición y la colaboración en sus laboratorios para ayudar a realizar nuestro proyecto.

## DEDICATORIA

A mi familia, padre y madre por el apoyo incondicional durante esta etapa y ser los mediadores en mis momentos más difíciles, enseñándome el valor de la persistencia y el trabajo con disciplina.

A mi hermano José Camacho, quien fue y es mi ejemplo por seguir, quien me brindo apoyo, amor, hermandad, consejos para no desistir y encontrar las mejores oportunidades en visión de un mejor porvenir para mí, basándose en sus experiencias y realizando sacrificios por mí.

A las personas que son muchas y que a lo largo de mi paso por la universidad me enseñaron, me hicieron parte de su experiencia estudiantil, se convirtieron en amigos y que crecimos juntos buscando el mismo sueño.

A mi querido Daniel Silva y su hermosa familia de la cual me hicieron parte. A él por vivir mi día a día, por empezar esta etapa conmigo, por ser esa voz que celebra mis logros y reprende mis desilusiones dándome la mejor energía y actitud. Y a su familia por convertirse en mis segundos papás y hermanos, que en los momentos más inesperados me brindaron su apoyo y aliento en esta etapa a la cual hoy, logré culminar.

Gracias, verdaderas gracias...

Leidy Camacho.

## DEDICATORIA

Quiero agradecer a mi familia, quienes han sido mi baluarte para la consecución de tan magnánimo logro.

A mi mamá, Marybel Granada, por ser faro y ejemplo en este largo y duro camino que se llama vida, quien, sin su esfuerzo, dedicación y empuje seguramente no pudiera estar escribiendo estas líneas.

A mi abuelo, Jairo Eli Cifuentes, quien con su empeño, entrega y amor me ha brindado un apoyo inconmensurable para tener la capacidad de llegar a este punto.

A mi abuela, Melba Devia quien me ha enseñado la importancia y el valor del amor incondicional, la paciencia y la sabiduría para dejar en mi un legado lleno de perseverancia para alcanzar mis sueños y hacerlos realidad.

A mi hermana, Alejandra Castillo Granada, quien deseo de manera profunda tome el reflejo y ejemplo de lo que he logrado, para que lo realice de manera correcta y dedicada. Se proponga en si superarme, siendo esta una muestra del amor inexorable que siento por ella y a su vez una invitación a continuar por el intrincado pero sorprendente camino de la academia.

María Camila C.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	13
1. OBJETIVOS .....	18
1.1. OBJETIVO GENERAL .....	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	19
2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	20
2.2 SÍNTESIS DE MOFs DE ZIRCONIO .....	20
2.2.1 Materiales y reactivos: .....	20
2.2.2 Preparación de las muestras .....	20
2.2.3 Síntesis .....	21
2.2.4 Centrifugación .....	21
2.2.5 Secado .....	21
2.3 TRATAMIENTO POST-SINTÉTICO .....	22
2.3.1 Preparación de la MOFs de zirconio Sulfatada .....	22
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR TGA .....	22
2.5 PRUEBAS PRELIMINARES DE OLIGOMERIZACIÓN .....	22
2.5.1 Análisis termogravimétrico .....	24
2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo .....	24
2.5.3 Análisis de calorimetría de barrido diferencial .....	24
2.6 REACCIÓN DE OLIGOMERIZACIÓN .....	25
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	27
3.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS CATALIZADORES .....	27
3.2 ANÁLISIS DE PRUEBAS PRELIMINARES DE OLIGOMERIZACIÓN .....	28
3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO .....	34

3.4 ANÁLISIS CALORIMETRÍA DE BARRIDO (DSC).....	36
4. CONCLUSIONES .....	39
5. RECOMENDACIONES .....	40
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
BIBLIOGRAFIA.....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros tiempo y temperatura para las pruebas preliminares en el CEM.....	23
Tabla 2. Combinación diseño de reacción .....	23
Tabla 3. Parámetros tiempo y temperatura para la reacción de oligomerización en el CEM.....	26
Tabla 4. Combinación diseño de reacción .....	26

## LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Síntesis de diglicerol por conversión de glicerina. ....	16
Figura 2. Metodología de la investigación.....	19
Figura 3. Curva TGA de catalizadores.....	27
Figura 4. (a) Curvas TGA para productos de reacción con MOFs con tratamiento post-sintético. (b) Curvas TGA para productos de reacción con MOFs sin tratamiento post-sintético.....	30
Figura 5. Curva TGA de los blancos.....	31
Figura 6. Curva de TGA evaluada a condiciones 140°C/60 min.....	33
Figura 7. Comparación antes y después de reacción (R) rango entre 4000-2500 cm-1.....	34
Figura 8. Comparación antes y después de reacción (R) rango entre 2500-500 cm-1.....	35
Figura 9. Curva DSC con ciclo hasta 300° con rampa de 4°C/min.....	37

## LISTADO DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Espectros infrarrojos de las reacciones antes y después según el tipo de catalizador. (a) Blanco. (b) Amb. (c) MOFs'S (d) MOFs'T. ....	42
---	----

## RESUMEN

**TÍTULO:** OLIGOMERIZACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS DE GLICEROL USANDO REDES ORGANO-METÁLICAS (MOFs) DE ZIRCONIO COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.\*

**AUTORES:** LEIDY BIVIANA CAMACHO GONZÁLEZ, MARIA CAMILA CIFUENTES GRANADA. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** MOFs DE ZIRCONIO, AMBERLITA, OLIGOMERIZACIÓN DE GLICEROL, SURFACTANTE CTAB.

**DESCRIPCIÓN:** Las MOFs como estructuras cristalinas poseen alta estabilidad térmica, diversidad de poro y un área superficial prominente. Esta red-organometálica debido a su morfología, para catálisis heterogénea se convierte en un material atractivo de estudio. Por tanto, se sintetiza la MOF-808 específicamente la trabajada con CTAB y ácido propiónico como surfactante y modulador respectivamente, asegurando una plataforma mesoporosa clave para el trabajo con glicerol y disminuyendo así los microporos característicos de la red que proporcionan desventaja para aplicaciones en catálisis. Asimismo, para estudiar otra alternativa de catalizador MOFs se adiciona el tratamiento post-sintético de sulfatación que concretamente adiciona sitios ácidos en la superficie para mejorar la actividad catalítica.

La finalidad de este trabajo es estudiar la existencia de reacción utilizando MOFs y MOF con tratamiento en la oligomerización de glicerol usando como plataforma de reacción el horno microondas CEM. Como referencia de reacción se utilizó el catalizador comercial amberlita en la oligomerización y para los productos obtenidos se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo mediante un análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y para los grupos funcionales se utilizó la técnica FTIR. Las MOFs usadas como catalizador heterogéneo dieron resultados favorables para la reacción de oligomerización.

---

\* Proyecto de grado. Modalidad investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Msc. Carolina Ardila Suárez. Ing. Daniela Rosas Ardila.

## ABSTRACT

**TITLE:** MICROWAVE-ASSISTED OLIGOMERIZATION OF GLYCEROL USING ZIRCONIUM ORGANO-METALLIC FRAMEWORKS (MOFs) AS HETEROGENEOUS CATALYSTS. \*

**AUTHORS:** LEIDY BIVIANA CAMACHO GONZÁLEZ, MARIA CAMILA CIFUENTES GRANADA.\*\*

**KEYWORDS:** ZIRCONIUM MOFS, AMBERLITE, GLYCEROL OLIGOMERIZATION, SURFACTANT CTAB.

**DESCRIPTION:** MOFs as crystal structures possess high thermal stability, pore diversity, and a prominent surface area. This organometallic lattice, due to its morphology, for heterogeneous catalysis becomes an attractive study material. Therefore, MOF-808 is specifically synthesized with CTAB and propionic acid as surfactant and modulator respectively, ensuring a key mesoporous platform for working with glycerol and thus reducing the characteristic micropores of the network that provide a disadvantage for catalysis applications. Likewise, to study another alternative of MOFs catalyst, the post-synthetic sulphation treatment is added, which specifically adds acid sites on the surface to improve catalytic activity.

The purpose of this work is to study the existence of reaction using MOFs and MOF with treatment in the oligomerization of glycerol using the CEM microwave oven as a reaction platform. As a reaction reference, the commercial catalyst amberlite was used in the oligomerization and for the products obtained the effect of temperature and time was studied by means of a thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) and for the functional groups were used the FTIR technique. The MOFs used as heterogeneous catalyst gave favorable results for the oligomerization reaction

---

\* Degree Project. Research's Modality.

\*\* Physics-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor. Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Msc. Carolina Ardila Suárez. Ing. Daniela Rosas Ardila.

## INTRODUCCIÓN

Los catalizadores heterogéneos poseen como característica principal la fácil separación con la muestra de estudio, sin embargo son poco activos y selectivos (García,2016; Cancino et al, 2019), por esta razón, los materiales MOFs se presentan como material favorable para ser usados como catalizadores heterogéneos debido a sus propiedades y particularidades de los sitios activos de la red y sus cavidades activas mejoradas mediante los tratamientos post-síntesis. (Wang & Cohen, 2007)

Las redes organometálicas (MOFs por sus siglas en inglés) son sólidos porosos formados por iones o clústeres metálicos que se coordinan con ligandos orgánicos para formar redes cristalinas uni-, di- o tridimensionales con diversas porosidades dependiendo de la necesidad que se requiera (Li et al, 2011). Estos materiales presentan poros y cavidades que hacen que su configuración permita la difusión de distintos tipos de moléculas a través de su estructura interna.

Las llamadas redes organometálicas han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos (Gándara, 2012). Entre las principales ventajas de estas redes cristalinas se encuentra su diversidad de tamaño de poro y su alta área superficial, permitiendo que las MOFs presenten variedad de funciones dependiendo de su área de aplicación: catálisis (Cirujano, Corma & Xamena, 2015), almacenamiento de gases (Lian et al, 2017), reacciones de polimerización (Kirchon et al, 2018) entre otras.

La MOF-808 constituida por ligandos carboxilatos que permiten su direccionalidad y por iones de zirconio que tienen una elevada densidad de carga que se enlazan con más fuerza a los oxígenos de los carboxilatos de los ligandos (De toni et al, 2012). Investigaciones afirman que, el grado de hidratación de la sal tetracloruro de

zirconio ( $ZrCl_4$ ) empleada en la síntesis, así como la humedad de los disolventes pueden influir en la generación de SBUs (unidades de construcción secundarias) con un grado variable de defectos que afectan la actividad catalítica (Ravon et al, 2010), soportando mayor estabilidad hidrotérmica y química de la MOF-808 que también se ha estudiado en investigaciones previas por el Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) y por el grupo de investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander (Bai et al, 2016; Ardila, Rodriguez, Baldovino & Ramirez, 2019).

Debido a la gran variedad de las MOFs, existen diferentes métodos de obtención tales como: reticular, isoreticular, solvotermal, por microondas, sonicación y por condiciones mecánico-químicas libre de disolvente (Fernandez, 2015). No hay un método universal de síntesis de la MOF-808 pero el método solvotermal es el más utilizado (Khan & Jhung, 2015). Este método consiste en disolver el ligando orgánico junto a la sal metálica a través de un tratamiento térmico a baja temperatura en un recipiente cerrado (Garcia, 2016). El solvente orgánico más utilizado es la N,N'-dimetilformamida (DMF) (Fernandez, 2015) debido a que, asiste en la generación de estructuras mejor definidas y permite incrementar la solubilidad de los reactivos (Seoane et al, 2016).

La síntesis de MOFs no solo requiere la selección y/o preparación de los módulos deseados, sino que también del ensamblaje entre sí de los distintos componentes para obtener una estructura final bien definida, es por ello que, existen varios factores del proceso de síntesis que son cruciales para la correcta producción de las MOFs, las cuales son: i) características del ligando orgánico, ii) disponibilidad del ion metálico para adoptar la geometría deseada, iii) las condiciones de reacción, como por ejemplo: la temperatura, la cual influye fuertemente en la coordinación del ion metálico o la dimensionalidad de las SBUs, las concentraciones de los reactivos, la elección del disolvente o las cinéticas de cristalización, las cuales deben ser

adecuadas para que tanto la nucleación como el crecimiento de la fase deseada se produzcan correctamente (Fernandez, 2015).

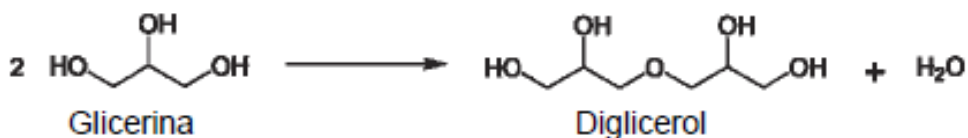
Las estructuras cristalinas como las MOFs de zirconio presentan una desventaja para ser utilizadas en catálisis debido a su tamaño de poro microporoso por lo cual, durante la síntesis se utilizan moduladores como el ácido propiónico ya que genera mesoporos, los cuales pueden presentar un tamaño propicio para las reacciones involucradas con glicerol (Liang et al, 2014), que junto con el ligando orgánico hacen que intencionalmente se aumente el número de defectos, los cuales se comportan como centros ácidos activos (Cai & Jiang, 2017). De esta forma, se detecta una formación de mayores tamaños de poro (Jiang et al, 2014), generando un impacto positivo en la porosidad (Jiang et al, 2014). También el surfactante tensoactivo Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) de naturaleza catiónica, comprendido por una sal de amonio cuaternario, 16 átomos de carbono que representa su cola hidrocarbonada hidrofóbica y su anión de bromo (Bhattarai, Chatterjee & Niraula, 2013) posibilita la obtención de estructuras cristalinas de tipo micro y mesoporosas. Por lo cual permite generar cambios en las propiedades y morfología de los cristales ayudando al crecimiento anisotrópico de las redes cristalinas y al crecimiento de diversos tamaños de poro dentro del mismo material (Li et al, 2018), disminuyendo las desventajas del material para ser utilizado en catálisis heterogénea.

Estas MOFs por su morfología ofrecen muchas oportunidades entre las cuales, se encuentra la incorporación directa de los centros metálicos catalíticos mediante el ligando orgánico lo que ayuda a modificar de forma sencilla el entorno de los centros catalíticos, así como, el tamaño del poro (Cai & Jiang, 2017) y de esa manera agregar sitios ácidos mediante un tratamiento post-sintético correspondiente a un protocolo de sulfatación donde los iones orgánicos se ven desplazados por los grupos sulfatos uniéndose de esta manera a los sitios metálicos (Jiang et al, 2014; Jiang et al, 2014;) realizaron este procedimiento con ácido sulfúrico acuoso a

diferentes concentraciones, haciendo la inmersión de la MOF-808 en las respectivas soluciones.

La reacción de oligomerización de glicerol se presenta como medio para evaluar el comportamiento de las MOFs como catalizador heterogéneo, con el fin de observar el grado de polimerización y cualificar los productos obtenidos mediante los parámetros tiempo y temperatura en una reacción asistida por horno microondas CEM. De esta manera podría obtenerse resultados favorables tanto para el aprovechamiento de las MOFs como para la generación de valor agregado del glicerol, adoptando diferentes propiedades a las que ya posee naturalmente (Zhou, Beltramini, Fan & Lu, 2008), por ello el glicerol o glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) compuesto muy abundante en la naturaleza (Wang, Zhuge, Fang & Prior, 2001) y subproducto de la industria de biodiesel se presenta como plataforma bioquímica con cualidades atractivas como ser un compuesto no tóxico, no irritante, biodegradable, con una alta estabilidad y compatible con muchas otras sustancias (Ash, 2004) permitiendo ser empleado como materia prima en diferentes procesos de síntesis química como la oxidación selectiva (Pico, 2014), la deshidratación (Neher et al, 1995), la obtención de epóxidos (Behr et al, 2008), la acetilación (Climent, Corma & Velty, 2004), la carbonatación (Rokicki, Rakoczy, Parzuchowski & Sobiecki, 2005), la fermentación (Lin et al, 2005), el reformado (Soares, Simonetti & Dumesic, 2006), la hidrogenólisis (Dasari, Kiatsimkul, Sutterlin & Suppes, 2005) y la eterificación (Barrault & Jerome, 2008).

**Figura 1.** Síntesis de diglicerol por conversión de glicerina.



Fuente [31]

La reacción es asistida por el horno microondas CEM a diferencia de la calefacción convencional se lleva a cabo por radiación y por pérdidas dieléctricas que dependen exclusivamente del disolvente o reactivo empleado, esta radiación ha sido utilizada para reacciones poliméricas, ya que presenta disminución en los tiempos de reacción y tiempos de cristalización, favoreciendo la selectividad de fases y permitiendo variedad de morfologías (Perreux & Loupy, 2001). Para esta investigación se llevará a cabo la reacción de oligomerización de glicerol mediante la plataforma CEM y con pruebas experimentales con los dos tipos de MOFs ya mencionados y con el catalizador comercial amberlita, éste último se buscó con el fin de garantizar la existencia de oligomerización y aprovechar que presenta cualidades similares a las MOFs como poseer acidez tipo Brønsted y una red macroporosa factible como resina ácida para catálisis heterogénea (Pal, Sarkar & Khasnobis, 2012).

El objetivo inicial de esta investigación era comprobar la existencia de reacción y obtener los pesos moleculares de los oligómeros obtenidos en cada una de las reacciones definiendo un grado de polimerización al utilizar MOFs sin tratamiento, MOFs modificada con tratamiento post-sintético como catalizadores heterogéneos, comparando los análisis con los encontrados con la reacción utilizando amberlita.

Por motivos mencionados previamente se obtuvieron pruebas preliminares que ayudaron a determinar las condiciones finales de trabajo para llevar a cabo la oligomerización y verificar la existencia de reacción usando el material MOFs.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la existencia de reacción usando las redes órgano metálicas (MOFs) de zirconio como catalizador heterogéneo en la oligomerización de glicerol asistida por microondas.

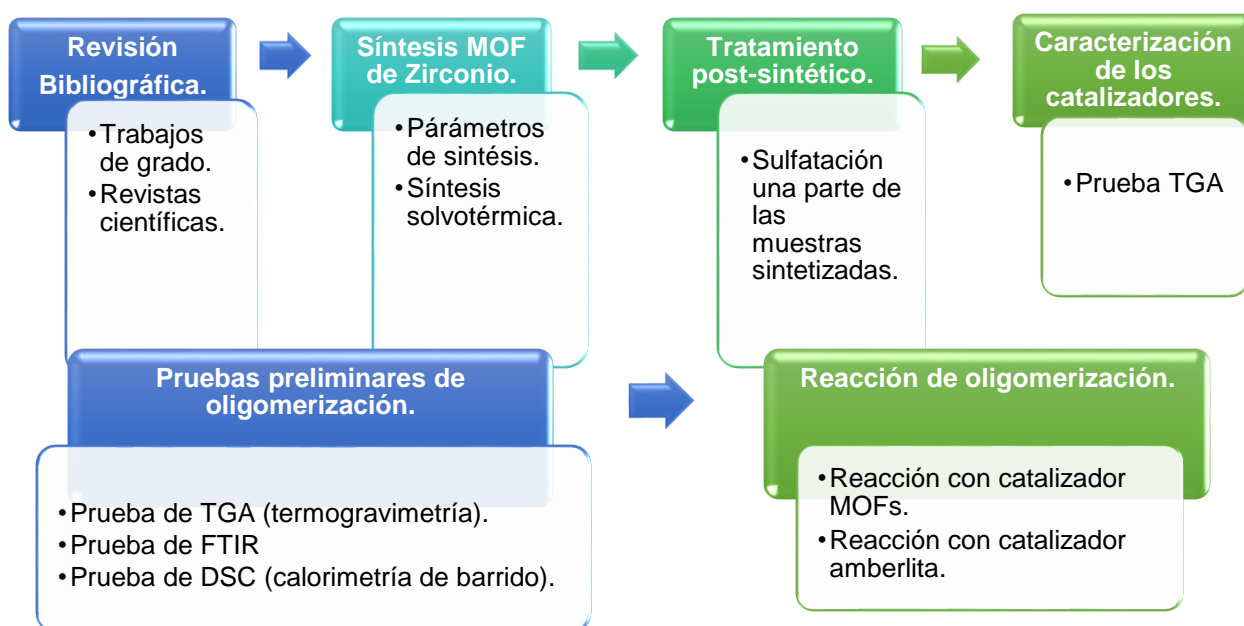
### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar la red organometálica MOF-808 con CTAB como surfactante y ácido propiónico como modulador.
- Realizar un tratamiento post-sintético sulfatando la MOF sintetizada previamente.
- Evaluar el efecto de la temperatura y tiempo de reacción sobre la oligomerización de glicerol usando las MOFs previamente sintetizadas como catalizadores heterogéneos.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se precisó una metodología experimental compuesta por 6 etapas. Estas comprenden una revisión bibliográfica, síntesis de MOFs de zirconio, tratamiento post-sintético, caracterización de los catalizadores, pruebas preliminares de oligomerización mediante técnicas de TGA, DSC, FTIR y estudio de la reacción de oligomerización.

**Figura 2.** Metodología de la investigación.



## 2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una búsqueda bibliográfica en artículos científicos y tesis de investigación de temas a fines a la síntesis, tratamiento post-sintético y aplicaciones de la MOFs de zirconio y de la amberlita como catalizador en las reacciones de glicerol, consultados en la base de datos de la Universidad Industrial de Santander y con miembros del grupo de Investigación de Polímeros de la UIS (GIP) y el Centro de Investigación de Catálisis (CICAT).

## 2.2 SÍNTESIS DE MOFs DE ZIRCONIO

**2.2.1 Materiales y reactivos** Para la síntesis de MOFs, se usó ácido propiónico ( $C_3H_6O_2$ , 99%), ácido trimésico (BTC, 95%) de Aldrich Chemistry, Bromuro de hexadecilmetilamonio (CTAB,  $\geq 98\%$ ) de Carlo Erba Reagents Srl, tetracloruro de zirconio ( $ZrCl_4$ ,  $\geq 98\%$ ), N,N'-Dimetilformamida (DMF.99.8%) de PanReac AppliChem y glicerol purificado por destilación usando un roto evaporador.

Para el tratamiento post-sintético de las MOFs de zirconio se utilizó agua destilada, acetona ( $C_3H_6O \geq 99.8\%$ ), cloroformo (100%) y ácido sulfúrico (95%).

**2.2.2 Preparación de las muestras** Se desarrollaron varias síntesis usando como clúster metálico  $ZrCl_4$  (Zr), como modulador el ácido propiónico (AP), como ligando orgánico el ácido trimésico (BTC), como solvente orgánico DMF y como surfactante CTAB. Los parámetros se obtuvieron de los estudios realizados por Weibin Liang (Liang et al, 2014), usando 9.9 mmol (1.2815g) de Zr, una relación AP/BTC de 74.8 equivalentes y una relación molar de 3 para el clúster respecto al BTC. Se siguió el protocolo de síntesis propuesto por trabajos realizados en el GIP (Ardila et al, 2019). A partir de estos parámetros se usaron 0.385 g de ligando, 40 mL de modulador, 110 mL de DMF y 0.668 g de CTAB como surfactante para cada síntesis.

**2.2.3 Síntesis** Se mezclaron las cantidades de  $ZrCl_4$ , ácido propiónico y 35 mL de DMF en un frasco schott de 200 mL. Mientras que, en un vaso de precipitado se disolvió el surfactante CTAB, ácido trimésico y 75 mL de DMF. Las soluciones respectivas se agitaron magnéticamente por 15 minutos, a una velocidad de 500 rpm. Luego, ambas soluciones se mezclaron dentro del frasco schott que contiene la solución  $ZrCl_4+AP+DMF$  y se agitó magnéticamente durante 10 minutos y 500 rpm. Posteriormente, el frasco schott se llevó a un baño de ultrasonido a temperatura ambiente por 30 minutos. Seguidamente, la solución se dividió en 15 muestras, dentro de frascos schott de 50 mL y se dejaron a temperatura ambiente por 24 horas. Concluidas las 24 horas al ambiente se ingresaron al horno de convección forzada introduciendo las muestras en frascos schott por 24 horas a  $120^{\circ}C$ .

**2.2.4 Centrifugación** La centrifugación se llevó a cabo utilizando tubos Falcon y replicando el método de filtración utilizado en el trabajo previo del grupo GIP (Rosas, 2019). Así, las soluciones se lavaron y centrifugaron consecutivamente con DMF, tres veces con agua destilada y acetona con el objetivo de eliminar material no reaccionante y la remoción casi completa del solvente durante 20 min y 3500 rpm cada uno.

**2.2.5 Secado** Las muestras en los tubos Falcon se dejaron abiertas y se llevaron al horno por 15 horas a  $90^{\circ}C$  para que se secase cada muestra retenida. Por último, se retiró el sólido del tubo, se maceró y pesó.

## **2.3 TRATAMIENTO POST-SINTÉTICO**

**2.3.1 Preparación de la MOFs de zirconio Sulfatada** Para el tratamiento post-sintético de la MOFs de zirconio se agregó 0.8089 g de MOFs de zirconio en un frasco schott de 200 mL, posteriormente se añadió 80.89 mL de ácido sulfúrico al 0.05 M, teniendo en cuenta que por cada 50 mL de solución se utilizan 0.5 g de muestra. Posteriormente se deja la solución por 24 horas a temperatura ambiente en el recipiente hermético. Seguidamente se retira la solución ácida y se llena el recipiente con agua destilada hasta el volumen indicado de la solución inicial, dejandola 24 horas a temperatura ambiente. Este lavado se repite por dos días consecutivos, luego se retira la solución y se repite el lavado utilizando acetona, en este proceso se deja abierto el recipiente para que la acetona se evapore. Después se repite el procedimiento de lavado con cloroformo por tres días y un último lavado con acetona, se deja evaporar y secar para almacenar la muestra, estos lavados con los reactivos mencionados proporcionan un intercambio de solventes que ayudan a intercambio y anclaje que se requiere.

## **2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR TGA**

Para el análisis de descomposición térmica se utilizó un analizador termogravimétrico Discovery 5500 TA, con un flujo de nitrógeno de 25 mL/min (99.997%), con temperaturas de 27 °C a 350 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, con el fin de mostrar la diferencia entre catalizadores.

## **2.5 PRUEBAS PRELIMINARES DE OLIGOMERIZACIÓN**

La conversión de glicerol a oligómeros resulta por la reacción química de oligomerización (Martin & Richter, 2011). Las pruebas se realizaron para encontrar los posibles parámetros de reacción utilizando MOFs como catalizador

heterogéneo, ya que en investigaciones previas sobre oligomerización no se ha detallado el uso de estos materiales y así poder informar en una primera revisión que los materiales MOFs permiten desarrollar la reacción y tratar de estimar en qué condiciones se estima esta. En este sentido se encontró en previos estudios que la temperatura de reacción, basicidad e impurezas orgánicas tienen influencia primordial en la oligomerización de glicerol (Jakobson, 1986; Behrens & Mieth, 1984) y que una conversión térmica en su totalidad y sin adición de catalizadores es posible darse a partir de los 200°C (Garti, Aserin & Zaidman, 1981).

Teniendo en cuenta lo consultado y el diseño experimental de la tabla 2 de trabajar inicialmente con temperaturas de 120°C y 140°C con tiempos de 30 y 60 minutos hechas por el tutor se determinó el trabajo preliminar utilizando amberlita y MOFs con y sin tratamiento como catalizador en una proporción de 99% de glicerol y 1% de catalizador. Las reacciones en primera instancia se llevaron a cabo en la plataforma CEM evitando sobrepasar el punto de ebullición del glicerol.

**Tabla 1.** Parámetros tiempo y temperatura para las pruebas preliminares en el CEM

Tiempo		Temperatura		Potencia
30 min	▼	120	◆	150 W
60 min	▼	140	◆	

**Tabla 2.** Combinación diseño de reacciones preliminares

<b>Amb</b>	▼◆	▼◆	▼◆	▼◆
<b>MOFs´S</b>	▼◆	▼◆	▼◆	▼◆
<b>MOFs´T</b>	▼◆	▼◆	▼◆	▼◆
<b>Blanco</b>	▼◆	▼◆	▼◆	▼◆

La nomenclatura prevista indica los elementos que componen cada catalizador correspondiente a: Amb (amberlita), MOFs´S (ZrBTCPCtAB1-S), MOFs´T

(ZrBTCPCcTAB1-T), y blanco (glicerol reaccionando a condiciones de solo tiempo y temperatura).

Donde Zr (precursor), BTC (ligando), P (modulador), cTAB1 (surfactante), S (sulfatación), T (tamizada).

**2.5.1 Análisis termogravimétrico** Se utilizó un equipo Discovery 5500 TA, con flujo de nitrógeno (N<sub>2</sub>) de 25 mL, con temperaturas de 25°C a 350°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min para observar las diferentes muestras preliminares del diseño experimental y ver que combinaciones logran dar respuesta positiva para reacción.

**2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo** La técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR) se llevó a cabo utilizando un equipo de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) modelo Tensor 27 Bruker, realizando 32 scans en cada muestra, observando los cambios de las bandas mostradas en las gráficas para identificar así, los grupos funcionales que presentan los diferentes catalizadores (amberlita y MOFs'T ,MOFs'S) empleados en la oligomerización de glicerol y de la misma manera observar antes y después de reacción la variabilidad del comportamiento.

**2.5.3 Análisis de calorimetría de barrido diferencial** La técnica de calorimetría de barrido diferencial se llevó a cabo en un equipo Discovery DSC, con flujo de nitrógeno (N<sub>2</sub>) de 50 mL, con temperaturas de 25°C a 500°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Las muestras después de reacción se colocaron en cápsulas herméticas sin orificio inicialmente para estudiar las temperaturas y el calor dado por la reacción, también esta técnica se utilizó para garantizar el desprendimiento de agua presente en el glicerol utilizando el dispositivo como reactor.

## 2.6 REACCIÓN DE OLIGOMERIZACIÓN

La reacción en la que se evaluará el efecto del catalizador comercial amberlita y las MOFs de zirconio como catalizador heterogéneo es la reacción catalítica de oligomerización de glicerol, la cual permite indagar particularidades cualitativas y cuantitativas de los catalizadores heterogéneos como lo reveló el estudio de la esterificación de glicerol usando MCM-41 en donde hallaron que el tamaño mesoporoso con aberturas por encima de los 2 nm ofrece buena accesibilidad al sistema de poros del glicerol (Clacens, Pouilloux & Barrault, 2002). De este modo el enfoque de nuestro trabajo se basa en aprovechar la función que brinda los catalizadores heterogéneos en este caso las MOFs que ofrecen un tamaño de poro mesoporoso (2 nm - 50 nm) y otras características propias de la red organometálica como la cantidad de defectos que proporciona el ligando y el surfactante utilizado para la síntesis así como el tratamiento de sulfatación para generar sitios activos dentro de la red.

La reacción consiste en variar el tiempo y mantener una temperatura de trabajo constante así como el estudio reportado en (Nguyen et al, 2017) donde utilizando un reactor monomodo SIREM (100-200 W) y usando un catalizador básico en un medio microondas alcanza un éxito parcial para la oligomerización, es por ello que esta investigación toma de herramienta de trabajo el horno microondas CEM, aprovechando que esta plataforma de reacción en general aumenta la velocidad de las reacciones orgánicas y evapora parcialmente el agua producida en la reacción (Michael, 1991) presentándose como aplicación para la formación de oligómeros (Bookong, Ruchirawat & Boonyarattanakalin, 2015).

Para esta reacción se agregó 99% de glicerol (6.1g) y 1% (0.061g) del respectivo catalizador en el reactor. Los parámetros se escogieron partiendo de los resultados que las pruebas preliminares descritas en la sección anterior arrojaron, las cuales

mostraron que a partir de los 140°C y a tiempos mayores de 60 min existe la reacción de oligomerización para dar utilidad al material MOFs estudiado.

**Tabla 3.** Parámetros tiempo y temperatura para la reacción de oligomerización en el CEM

Tiempo		Temperatura	Potencia
90 min	▼	150 °C	150 W
120 min	▼		

**Tabla 4.** Combinación diseño de reacción

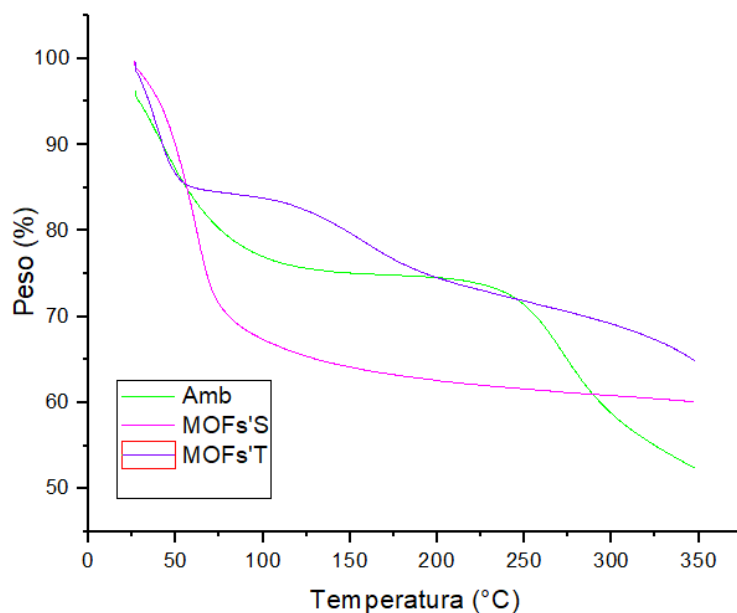
Amb	▼ ♦	▼ ♦
MOFs'S	▼ ♦	▼ ♦
MOFs'T	▼ ♦	▼ ♦
Blanco	▼ ♦	▼ ♦

La nomenclatura prevista para los catalizadores sigue el mismo orden que las descritas en las pruebas preliminares.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS CATALIZADORES

Figura 3. Curva TGA de catalizadores



Se puede observar en la figura 3 correspondiente al comportamiento de los catalizadores escogidos para realizar las pruebas, que todos y en especial los sintetizados propiamente exhiben un comportamiento diferente respecto al porcentaje de pérdida de peso a medida que la temperatura aumenta, por lo cual se espera que en cada reacción los diferentes catalizadores ayuden a que de la reacción de oligomerización se obtengan diferentes productos de reacción como los oligómeros.

Cabe resaltar que, según lo observado, en la figura 3 las zonas de pérdida de peso para cada catalizador no son iguales, en este caso la mayor pérdida de peso es para la MOFs'S debido a que posee un área superficial menor de 302 m<sup>2</sup>/g comparada a la de MOFs'T de 370 m<sup>2</sup>/g [48], esto hace que entre 0 y 100°C no adsorban considerablemente humedad del medio debido a su morfología como red, y por lo tanto no se registre una pérdida de peso considerable a las demás.

Esta pérdida de peso asociada a las MOFs puede sujetarse a las propiedades texturales de la red, donde la MOFs'S por su tratamiento puede considerarse que ha perdido estas propiedades comparada a la MOFs'T.

La amberlita registra una pérdida de peso con tres ondulaciones como se ve en la graficas esto puede deberse al ordenamiento estructural macroporoso bien definido de la molécula y su estabilidad al acceso con los reactivos.

De este modo y con los frentes mostrados en la gráfica se puede predecir que a partir de una temperatura de 50°C en adelante se ve considerable la pérdida de masa con cada material.

### **3.2 ANÁLISIS DE PRUEBAS PRELIMINARES DE OLIGOMERIZACIÓN**

El análisis termogravimétrico de los productos de reacción utilizando MOF-808 con y sin tratamiento permite corroborar su estabilidad térmica (Acuña & Calderon, 2012), además de orientar una perspectiva de que parámetros preliminares muestran resultado positivo para que este tipo de reacción se lleve a cabo.

Inicialmente se realizaron pruebas de reacción con parámetros de 120 y 140°C a tiempos de 30 y 60 minutos respectivamente evaluando el glicerol y cada uno de los catalizadores en la reacción. Los resultados del porcentaje de pérdida de peso para los productos de reacción de la oligomerización utilizando MOFs sintetizadas con ácido propiónico y MOFs modificadas con tratamiento post-sintético se muestran en

la figura 4, los blancos (glicerol sin catalizador a cada una de las condiciones) se evidencian en la figura 5, ambas figuras se distinguen tres regiones definidas de pérdida de peso y un patrón de comportamiento de como pierde peso el glicerol.

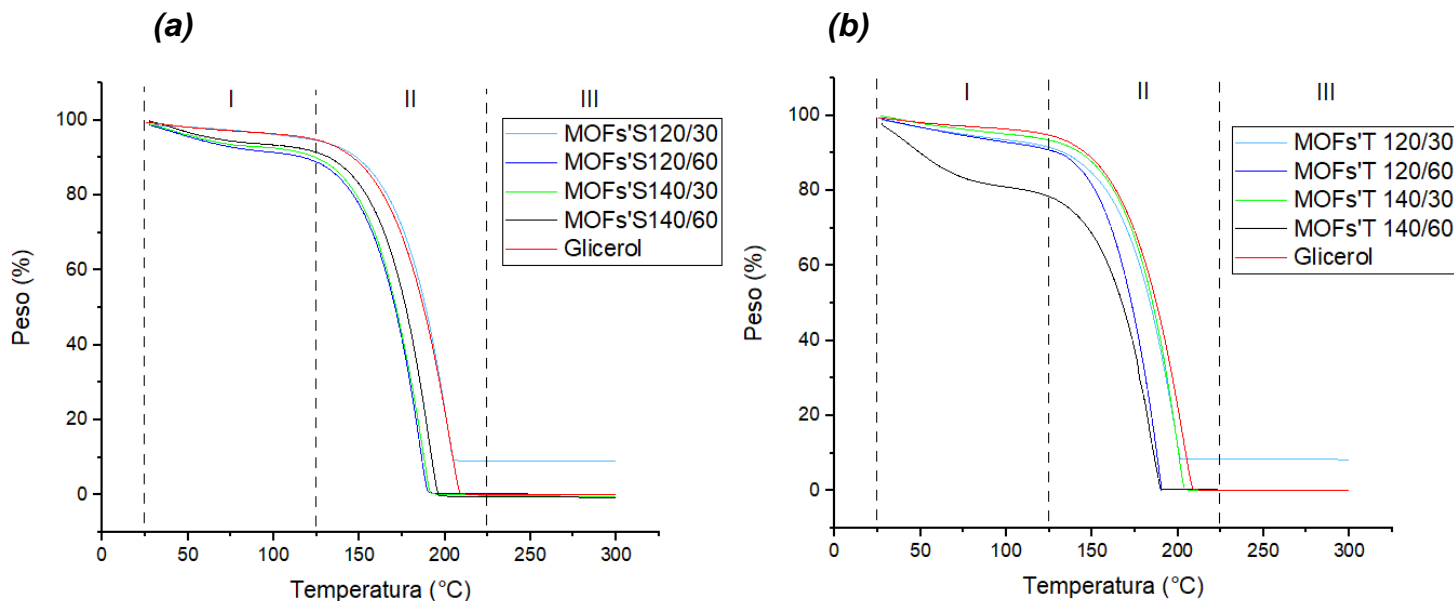
Cabe resaltar que los productos de reacción evaluados para los análisis no se les realizó ningún tratamiento para recuperar el catalizador utilizado.

De acuerdo con estudios anteriores, la zona I que corresponde al rango de 25 a 125°C representa la desorción de gases absorbidos en las cavidades porosas de la MOFs, es decir, al proceso de volatilización (Britt et al, 2009), y evidentemente este rango asegura la vaporización de gran parte de agua contenida en el glicerol y la generada en el transcurso de la reacción (ver figura 1). En los productos de reacción generados cuando se utilizó catalizador sin modificación respecto al glicerol la condición que resulta con mayor pérdida de peso es la trabajada con 140°C/60 minutos y la que retarda más su pérdida de peso es la condición de 140°C/30 minutos, dejando ver que las condiciones a 120°C no predicen mucha información para el trabajo a 120°C.

La zona II se presenta en el rango de 125 a 225°C (ver figura 4) cabe resaltar que el frente de esta zona denota el decrecimiento más rápido de la curva para una temperatura de 140°C y 60 minutos, en esta zona es posible hablar un poco acerca de las condiciones trabajadas a 120°C pues después de los 100°C estas condiciones agilizan la pérdida de peso y se observa sin aumentar mucho su temperatura de degradación. Dicho lo anterior respecto al trabajo con catalizador MOFs sin tratamiento y comparando esta zona con el trabajo de catalizador MOFs con tratamiento, para este tipo de catalizador los productos de reacción sobre esta zona a los diferentes parámetros adoptan el mismo comportamiento de degradación de masa, por tanto lo anterior puede estar asociado a los iones sulfatos presentes en las cavidades porosas (Rosas, 2019), los cuales sugieren una posible estabilidad térmica a los materiales debido a la formación de enlaces fuertes entre los centros metálicos y el ion sulfato (Diaz & Diaz, 2017) que hacen que esta posibilidad de cambio no se vea evidenciada a condiciones tan similares de trabajo.

La zona III se presenta después de 225 °C en donde se evidencia la pérdida total de peso de los productos obtenidos en la reacción utilizando MOFs con y sin tratamiento; exceptuando la condición 120°/30 min para ambos tipos de catalizadores, esta pérdida de peso incompleta puede estar relacionada a la combustión completa del enlazador del BTC utilizado en la síntesis de la MOFs (Pang et al, 2016) por ser condiciones de trabajo bajas y paulatinas, también puede estar asociado a la sensibilidad o interrupciones debidas al equipo.

**Figura 4.** (a) Curvas TGA para productos de reacción con MOFs con tratamiento post-sintético. (b) Curvas TGA para productos de reacción con MOFs sin tratamiento post-sintético.



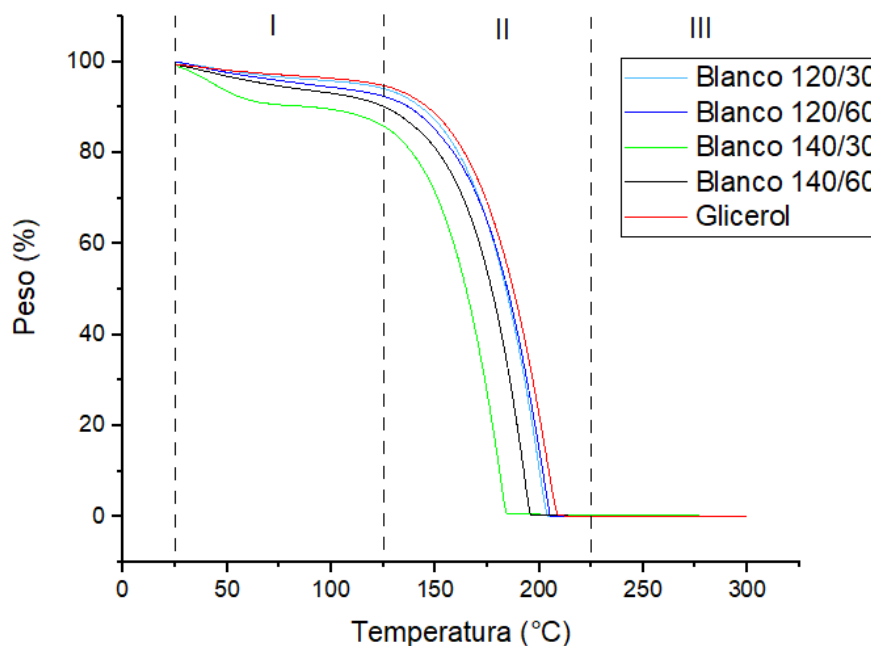
El anterior análisis termogravimétrico comparando los comportamientos de los productos cuando se utiliza cada tipo de catalizador MOFs, puede notarse que al tener diferentes descomposiciones de masa sean rápidas, lentas, altas o bajas

dependiendo de la condición de trabajo, resulta factible predecir que existe reacción utilizando estos materiales pues sus diferencias condicionan la posibilidad de tener en los productos diferentes masas que se comportan de manera diferente al evaluarse por esta técnica.

De esta manera y con lo anteriormente mencionado la figura 4 sirve de material de discusión y para comparar, pues se reporta que las diferencias existentes entre curvas y entre los mismos catalizadores son pequeñas ya que no se alejan significativamente la curva patrón dada por el glicerol .

Por ello y debido a que el glicerol es una sustancia higroscópica (Rodriguez, 2017) y que según la literatura debe contener menos de 1% de agua (Marin & Richter, 2011) para que la reacción selectiva se dé, se hace conveniente revisar la reacción de glicerol evaluada a las condiciones preliminares de trabajo, a las cuales llamaremos blancos como se muestra en la figura 5.

**Figura 5.** Curva TGA de los blancos

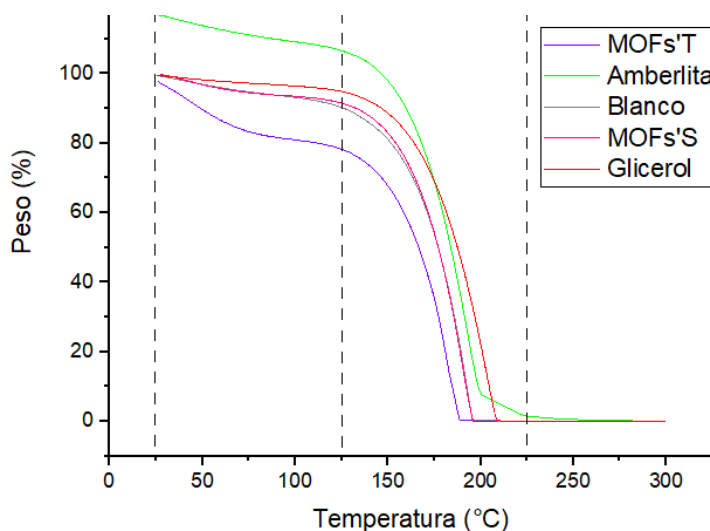


Los blancos son la prueba fundamental para estudiar las condiciones, ya que se busca que los productos encontrados no pierdan peso igual o similar al glicerol, ya que de ser así podría predecirse que la reacción con el catalizador no se está dando y que se está obteniendo el mismo glicerol sin ver la influencia del material MOFs sobre la misma.

En la figura 6 se muestran las curvas representativas de TGA donde se aprecia que la pérdida de peso del glicerol comparado con los productos de reacción obtenidos utilizando catalizadores MOFs y amberlita muestra cambios significativos y marcados que influyen en el comportamiento de la oligomerización. Sin embargo, se identifica que cuando se utiliza catalizador amb y MOFs'T existe una notoria diferencia de como pierden peso los productos en comparación a los productos obtenidos utilizando MOFs'S pues esto puede deberse a la eliminación de moléculas del solvente DMF, la deshidroxilación del clúster de zirconio en las MOFs e inclusive puede considerarse tema de discusión y estudio la presencia de los iones sulfato para la MOFs'S (Diaz & Diaz, 2017), pero dejando claro que para los tres tipos de catalizador existe y la reacción de oligomerización se da.

De manera general los diferentes alcances de estabilidad térmica que se lograron evidenciar bajo las condiciones mostradas sin verificar hasta ese momento los puntos críticos de temperatura y de recuperación de los productos, muestran que los resultados preliminares junto a los estudios citados sobre oligomerización implican que el material de estudio sirve para realizar este tipo de reacción.

**Figura 6.** Curva de TGA evaluada a condiciones 140°C/60 min



Estos resultados iniciales como se aprecian en las figuras 4,5 permiten aclarar que no es muy evidente los cambios entre parámetros y entre catalizador, pero aun así permiten constatar la existencia de reacción y permiten preguntarnos por qué a dadas condiciones los frentes de algunas curvas se desplazan formulando un estudio más exhaustivo ya que la reacción si es posible darse bajo la plataforma CEM y con el material poroso MOFs.

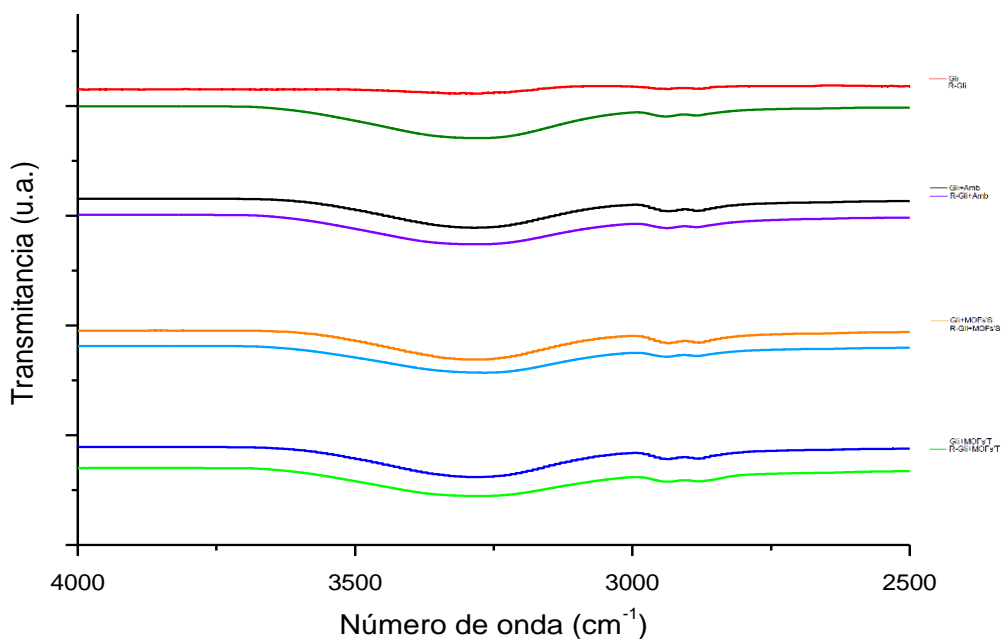
Las anteriores pruebas TGA para los parámetros preliminares, se hicieron bajo la metodología que se propuso para trabajar, donde el catalizador y el glicerol tendrían lugar de reacción en la plataforma microondas CEM, bajo esta aclaración y teniendo en cuenta que este estudio respecto a este tipo de reacción no se había realizado, se sugiere tener en cuenta las siguientes observaciones: 1) No se consideró lo higroscópico del glicerol y el agua producida, 2) La plataforma CEM ofrece dos opciones de trabajo respecto al tubo reactor, una closed vessel y la open vessel, haciendo referencia al trabajo con o sin sellamiento influido por la presión y 3) No se verificó el límite estándar de trabajo del equipo microondas utilizado como reactor.

De esta manera puede que las observaciones hechas lleguen a tener influencia en los resultados, pues la presencia de agua no retirada puede mostrar erróneos resultados y esto se acopla tanto a la revisión del glicerol como a la influencia de retirar o asegurar que el agua se está removiendo del proceso.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Las muestras realizadas antes de reacción y después de reacción referentes al glicerol y a los productos utilizando los tres catalizadores propuestos: amb, MOFs'S, MOFs'T, se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja para observar si existen cambios en las bandas y revisar los grupos funcionales presentes, escogiendo las muestras con el parámetro 140°C y 60 minutos, pues esta condición fue la escogida después de los análisis preliminares al evidenciar diferencia marcadas respecto a las demás.

**Figura 7.** Comparación antes y después de reacción (R) rango entre 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$

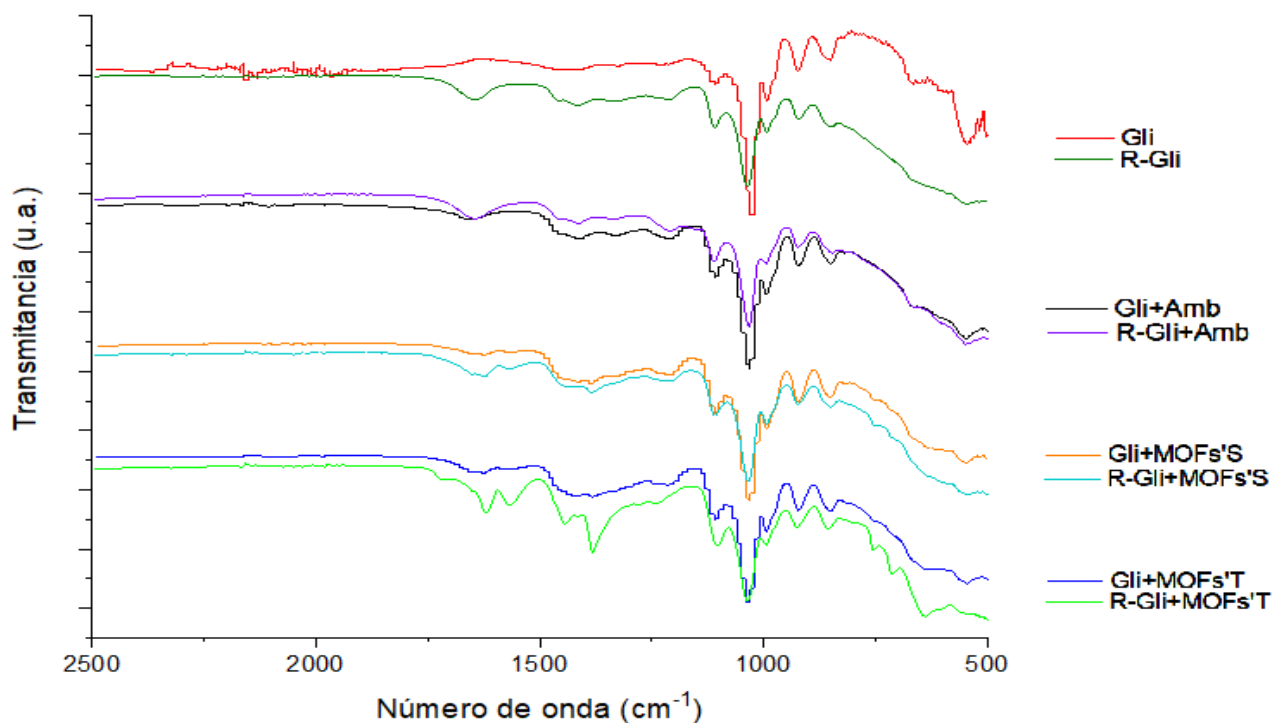


En todos los espectros de las pruebas IR realizadas a los productos de reacción luego de la oligomerización, se encontró que las muestras antes y después de la reacción presentan una banda ancha alrededor de los  $3300\text{ cm}^{-1}$  como se muestra en la figura 7 reflejando perturbaciones de los enlaces OH presentes en los ácidos carboxílicos y el glicerol, esto puede estar asociado a las interacciones del agua.

También, se reporta una banda característica de los enlaces CH entre los  $2750$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  propias de cadenas hidrocarbonadas de los materiales. [58] y que se evidencia puntualmente cuando hay reacción con MOFs'S.

Las ondulaciones presentes en el rango de los  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  en los espectros que involucran catalizador se reconocen a bandas asignadas con enlaces de Zr (Callejas, 2000) y posibles cadenas  $(\text{CH}_2)_n$  que también estarían presentes en el glicerol.

**Figura 8.** Comparación antes y después de reacción (R) rango entre  $2500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ .



El espectro infrarrojo correspondiente a glicerol con catalizador comercial amberlita no muestra picos característicos, como se observa todos los espectros incluyendo los que involucran las MOFs tienen la marcada forma del espectro de glicerol cuando este reacciona.

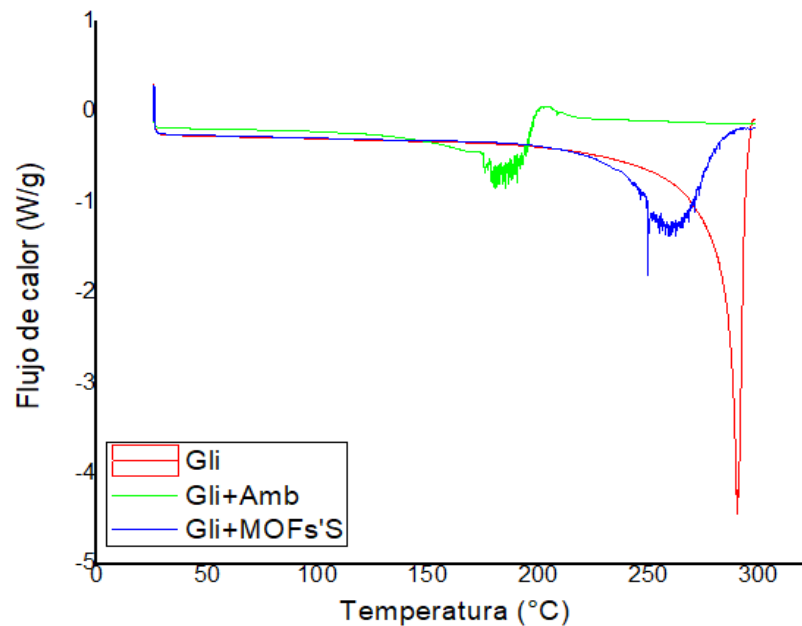
De esta manera se muestra que la técnica proporciona información acerca de los grupos funcionales en los cuales se destaca el principal pico dado a los  $1000\text{ cm}^{-1}$  ya que este pico es más pronunciado antes de reacción y debido a esta se hace menos lo cual puede deberse al grupo OH en el glicerol lo que notoriamente refleja el desprendimiento de agua, también es de resaltar la banda de  $1300$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  cuando se da la reacción en presencia de catalizador MOFs'T ya que en esta banda se ven ondulaciones que no proporcionan los demás espectros.

Los espectros a detalle de cada reacción antes y después se muestran en el anexo A donde se corrobora el espectro influyente (glicerol) y se observa como los espectros de los productos sugieren un comportamiento similar al presentado cuando reacciona el glicerol.

### **3.4 ANÁLISIS CALORIMETRÍA DE BARRIDO (DSC)**

Se puede observar en la figura 9 los ensayos practicados mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido no muestra el ensayo correspondiente a la reacción practicada con catalizador MOFs'T ya que como se mostró en la figura 3 este catalizador mostro una significancia de cambio ante el glicerol y al blanco, mientras que el catalizador MOFs'S se superpone con el blanco evidenciando que no hay cambio en la reacción por ello y debido al déficit de capsulas herméticas solo se muestra el comportamiento de la MOFs's junto al catalizador comercial y al glicerol.

**Figura 9.** Curva DSC con ciclo hasta 300° con rampa de 4°C/min.



Sin embargo, esta prueba por su versatilidad permite cualitativamente mediante el termograma medir el flujo de calor de la muestra con MOFs'S en función de la referencia siguiendo la rampa para garantizar el calentamiento, donde se exhibió que el catalizador MOFs'S si presenta cambios en la reacción de oligomerización debido a la transición térmica, en literatura se estudió que el registro de cambio de entalpia se ve en los picos representativos de cada curva en el termograma (Martí, 2015), por ello se supone que esta variación de entalpia relaciona cambios térmicos de cada material frente al pico del blanco y del glicerol, mostrando que cuando se utilizó la capsula como medio de reacción con este tipo de catalizador también existe la reacción de oligomerización indicando también que se alcanza más rápido que la dada por el glicerol o más lenta si se toma de regencia el trabajo con la amberlita.

Al observar que el catalizador MOFs'S en reacción también ofrece diferencia frente al glicerol, la posibilidad de que la MOFs'S por su tratamiento post-sintético reduzca

su área superficial como se predice en investigaciones anteriores sobre estos materiales (Shearer, 2016), cabe la posibilidad de estudiar que los grupos sulfatos que se anclan a lo largo de la distribución de poros, pueden mantener las propiedades texturales con mayor anclaje y por eso no se ve diferencia entre los parámetros cercanos evaluados.

Esta técnica se usó como reactor para comprobar que los materiales obtenidos mediante la oligomerización no se calcinaran y recuperarlos tomando de referencia el punto de ebullición del glicerol (290°C) y mediante el ciclo garantizar que el agua incorporada en el glicerol fuese retirada casi en su totalidad, logrando así descartar una de las observaciones hechas en la pruebas preliminares, dando lugar así a determinar que en la plataforma CEM es necesario primero trabajar el reactor open vessel por un tiempo para ratificar la evaporación del agua.

#### 4. CONCLUSIONES

La MOF-808 sintetizada en trabajos previos y utilizada en la oligomerización corresponde a la trabajada con CTAB como surfactante y ácido propiónico como modulador, esta MOFs como material catalizador mostró resultados positivos para realizar el tipo de reacción propuesta además de evidenciar diferencia al utilizar la MOFs sin tratamiento a los diferentes parámetros evaluados.

La MOF'S como catalizador también dio lugar a la reacción pero este catalizador no evidencio diferencia a los parámetros de reacción propuestos, mostro una tenencia de comportamiento lo que podría estar asociado a su post-tratamiento indicando que mantiene sus propiedades ante las condiciones dichas y sugiere una evaluación a otro tipo de condiciones para ver con claridad qué tipo de productos puede generar.

Las características de forma cualitativa encontradas muestran que la reacción de oligomerización se desarrolla mediante la asistencia que otorga el microondas CEM, mediante esta se puede parametrizar tiempo-temperatura para alcanzar oligómeros, otorgando un primer acercamiento a los 140°C y 60 minutos para el desarrollo de cambios en cuanto a la conversión térmica del glicerol.

## 5. RECOMENDACIONES

Evaluar la reacción de oligomerización con otro tipo de tecnología microondas para alcanzar mayores temperaturas y estabilidad térmica de los oligómeros.

Comprobar mediante la técnica de índice de hidroxilo y HPLC la formación de los oligómeros para su posterior caracterización.

Intentar recuperar los catalizadores de los productos de reacción e intentar cuantificar su grado de uso.

## BIBLIOGRAFÍA

Acuña Rodríguez, K, & Calderon Ardila, L. (2012). Synthesis and characterization of the metal-organic crystal grid 199 (mof-199) on fique fibers. (undergraduate thesis) Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Ardila-Suárez, C., Díaz-Lasprilla, A. M., Díaz-Vaca, L. A., Balbuena, P. B., Baldovino-Medrano, V. G., & Ramírez-Caballero, G. E. (2019). Synthesis, characterization, and post-synthetic modification of a micro/mesoporous zirconium–tricarboxylate metal–organic framework: towards the addition of acid active sites. *CrystEngComm*, 21(19), 3014-3030.

Ardila-Suárez, C., Rodríguez-Pereira, J., Baldovino-Medrano, V. G., & Ramírez-Caballero, G. E. (2019). An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on its thermal stability, and structural and surface properties. *CrystEngComm*, 21(9), 1407-1415.

Ash, M. (2004). *Handbook of preservatives*. Synapse Info Resources.

Bai, Y., Dou, Y., Xie, L. H., Rutledge, W., Li, J. R., & Zhou, H. C. (2016). Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(8), 2327-2367.

Barrault, J., & Jerome, F. (2008). Design of new solid catalysts for the selective conversion of glycerol. *European journal of lipid science and technology*, 110(9), 825-830.

Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., & Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, 10(1), 13-30.

Bhattacharai, A., Chatterjee, S. K., & Niraula, T. P. (2013). Effects of concentration, temperature and solvent composition on density and apparent molar volume of the binary mixtures of cationic-anionic surfactants in methanol–water mixed solvent media. *SpringerPlus*, 2(1), 280.

Behrens, H., & Mieth, G. (1984). Übersichtsartikel. Synthese, Charakterisierung und Applikation von Polyglycerolen und Polyglycerolfettsäureestern. *Food/Nahrung*, 28(8), 815-835.

Bookong, P., Ruchirawat, S., & Boonyarattanakalin, S. (2015). Optimization of microwave-assisted etherification of glycerol to polyglycerols by sodium carbonate as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 275, 253-261.

Britt, D., Furukawa, H., Wang, B., Glover, T. G., & Yaghi, O. M. (2009). Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(49), 20637-20640.

Cai, G., & Jiang, H. L. (2017). A Modulator-Induced Defect-Formation Strategy to Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks with High Stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(2), 563-567.

Callejas, F. R. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. *Departamento de física y química, UNAM*.

Cancino, P., Santibanez, L., Stevens, C., Fuentealba, P., Audebrand, N., Aravena, D., ... & Spodine, E. (2019). Influence of the channel size of isostructural 3d–4f MOFs on the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes. *New Journal of Chemistry*, *43*(28), 11057-11064.

Cirujano, F. G., Corma, A., & i Xamena, F. L. (2015). Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today*, *257*, 213-220.

Clacens, J. M., Pouilloux, Y., & Barrault, J. (2002). Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *227*(1-2), 181-190. Nguyen, R., Galy, N., Singh, A. K., Paulus, F., Stöbener, D., Schlesener, C., ... & Len, C. (2017). A simple and efficient process for large scale glycerol oligomerization by microwave irradiation. *Catalysts*, *7*(4), 123.

Climent, M. J., Corma, A., & Velty, A. (2004). Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *263*(2), 155-161.

Dasari, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R., & Suppes, G. J. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, *281*(1-2), 225-231.

De Toni, M., Jonchiere, R., Pullumbi, P., Coudert, F. X., & Fuchs, A. H. (2012). How Can a Hydrophobic MOF be Water-Unstable? Insight into the Hydration Mechanism of IRMOFs. *ChemPhysChem*, *13*(15), 3497-3503.

Diaz Lasprilla, A, Diaz Vaca, L. (2017) synthesis, modification and characterization of zirconium mofs for obtaining solid acids. (undergraduate thesis) Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Fernández, I. G. (2015). *Aplicación de materiales nanoestructurados metal-orgánicos (mofs) en procesos de adsorción y catálisis heterogénea* (Doctoral dissertation, Universidad de Oviedo).

Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 3, pp. 190-196). Real Sociedad Española de Química.

García Cirujano, F. C. (2016). *Desarrollo de materiales Metal-Orgánicos (MOFs) como catalizadores heterogéneos para reacciones en una o varias etapas* (Doctoral dissertation).

García Gil, C. (2016). *Estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico tipo UiO-66 en reacciones de interés para la industria de la Química Fina* (Doctoral dissertation).

Garti, N., Aserin, A., & Zaidman, B. (1981). Polyglycerol esters: Optimization and techno-economic evaluation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(9), 878-883.

Jakobson, G. (1986). Diglycerin und höhere Oligomere des Glycerins als Synthesebausteine. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 88(3), 101-106.

Jiang, J., Gándara, F., Zhang, Y. B., Na, K., Yaghi, O. M., & Klemperer, W. G. (2014). Superacidity in sulfated metal–organic framework-808. *Journal of the American Chemical Society*, 136(37), 12844-12847.

Khan, N. A., & Jung, S. H. (2015). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 285, 11-23.

Kirchon, A., Feng, L., Drake, H. F., Joseph, E. A., & Zhou, H. C. (2018). From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chemical Society Reviews*, 47(23), 8611-8638.

Liang, C. C., Shi, Z. L., He, C. T., Tan, J., Zhou, H. D., Zhou, H. L., ... & Zhang, Y. B. (2017). Engineering of pore geometry for ultrahigh capacity methane storage in mesoporous metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 139(38), 13300-13303.

Liang, W., Chevreau, H., Ragon, F., Southon, P. D., Peterson, V. K., & D'Alessandro, D. M. (2014). Tuning pore size in a zirconium–tricarboxylate metal–organic framework. *CrystEngComm*, 16(29), 6530-6533.

Li, K., Lin, S., Li, Y., Zhuang, Q., & Gu, J. (2018). Aqueous-Phase Synthesis of Mesoporous Zr-Based MOFs Templated by Amphoteric Surfactants. *Angewandte Chemie*, 130(13), 3497-3501.

Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 3, pp. 190-196). Real Sociedad Española de Química.

Martin, A., & Richter, M. (2011). Oligomerization of glycerol—a critical review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(1), 100-117.

Martí Buades, C. (2015). *Caracterización de las propiedades térmicas y mecánicas de polipropilenoestéricos con refuerzos de diferente naturaleza para aplicaciones en automoción* (Doctoral dissertation).

Michael P áMingos, D. (1991). Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews*, 20(1), 1-47.

Neher, A., Haas, T., Arntz, D., Klenk, H., & Girke, W. (1995). *U.S. Patent No. 5,387,720*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Nguyen, R., Galy, N., Singh, A. K., Paulus, F., Stöbener, D., Schlesener, C., ... & Len, C. (2017). A simple and efficient process for large scale glycerol oligomerization by microwave irradiation. *Catalysts*, 7(4), 123.

Pal, R., Sarkar, T., & Khasnobis, S. (2012). Amberlyst-15 in organic synthesis. *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*.

Pang, S., Wu, Y., Zhang, X., Li, B., Ouyang, J., & Ding, M. (2016). Immobilization of laccase via adsorption onto bimodal mesoporous Zr-MOF. *Process Biochemistry*, 51(2), 229-239.

Perreux, L., & Loupy, A. (2001). A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, 57(45), 9199-9223.

Pico Veiga, M. P. (2014). *Aprovechamiento de la glicerina por esterificación* (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Ravon, U., Savonnet, M., Aguado, S., Domine, M. E., Janneau, E., & Farrusseng, D. (2010). Engineering of coordination polymers for shape selective alkylation of large aromatics and the role of defects. *Microporous and mesoporous materials*, 129(3), 319-329.

Rodriguez Portilla, J. (2017) Estimation of kinetic parameters by thermogravimetric analysis and differential sweeping calorimetry in the synthesis of polyglycerol from glycerol with sulfuric acid as a catalyst. (undergraduate thesis) Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Rokicki, G., Rakoczy, P., Parzuchowski, P., & Sobiecki, M. (2005). Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. *Green Chemistry*, 7(7), 529-539.

Rosas-Ardila, D. (2019). Zirconio's hierarchical organometallic networks obtained from the synthesis assisted by emulsifiers for the development of catalysts with adjustable pore size. (undergraduate thesis). Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Seoane, B., Castellanos, S., Dikhtiarenko, A., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2016). Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 307, 147-187.

Shearer, G. C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U., & Lillerud, K. P. (2016). Defect engineering: tuning the porosity and composition of the metal–organic framework UiO-66 via modulated synthesis. *Chemistry of Materials*, 28(11), 3749-3761.

Soares, R. R., Simonetti, D. A., & Dumesic, J. A. (2006). Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. *Angewandte Chemie*, 118(24), 4086-4089.

Wang, Z., & Cohen, S. M. (2007). Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 129(41), 12368-12369.

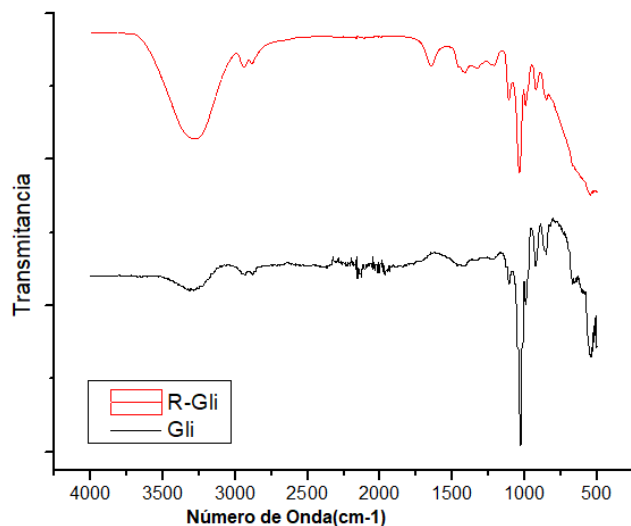
Wang, Z., Zhuge, J., Fang, H., & Prior, B. A. (2001). Glycerol production by microbial fermentation: a review. *Biotechnology advances*, 19(3), 201-223.

Zhou, C. H. C., Beltramini, J. N., Fan, Y. X., & Lu, G. M. (2008). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, 37(3), 527-549.

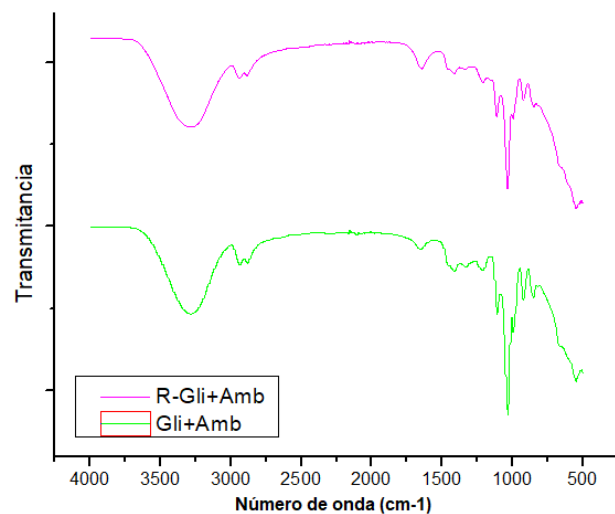
## ANEXO A

**Anexo A.** Espectros infrarrojos de las reacciones antes y después según el tipo de catalizador. (a) Blanco. (b) Amb. (c) MOFs'S (d) MOFs'T.

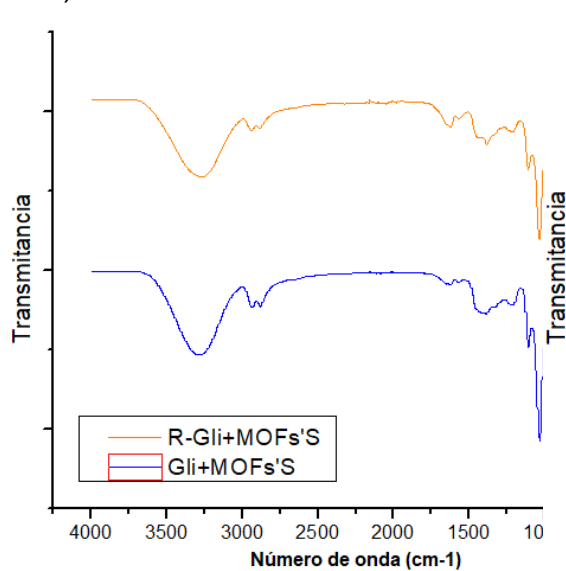
a)



b)



c)



d)

