

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ADITIVO PARA
ASFALTOS TIPO POLIGLICEROL ÉSTER FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO
OLEICO Y LISINA USANDO UN REACTOR MICROONDAS**

**YULIETH CAMILA BARÓN RAMÍREZ
JUAN CARLOS LÓPEZ VELASCO**

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

2018

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ADITIVO PARA
ASFALTOS TIPO POLIGLICEROL ÉSTER FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO
OLEICO Y LISINA USANDO UN REACTOR MICROONDAS**

**YULIETH CAMILA BARÓN RAMÍREZ
JUAN CARLOS LÓPEZ VELASCO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Director

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Doctor en Materials, Science and Engineering**

Codirector

**LAURA ALEJANDRA DÍAZ VACA
Ingeniera Química**

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

2018

DEDICATORIA

A Dios por todas las oportunidades y bendiciones para mi vida, por permitirme lograr mis sueños.

A mis papas, Camilo y Esther, por ser mi ejemplo, por su amor, confianza y apoyo incondicional.

A mis hermanas, Viviana y Daniela, por ser mis mejores amigas, por su cariño y comprensión.

A Iván Cárdenas, por su infinita paciencia y amor.

A JC, mi compañero de tesis, por su sincera amistad y apoyo incondicional.

A mis compañeros de carrera, Anggíe, Edwin, Laura, Geral y Oscar, por motivarme y acompañarme durante estos años.

A mis profesores que fueron la guía para mi formación profesional.

A mis amigos y familia por su compañía y buenos momentos.

Camila Barón Ramírez.

DEDICATORIA

Infinitas gracias a Dios por regalarme el don de la sabiduría y el entendimiento que son la guía en mi vida.

A mis papas, Lucila y Cupertino, por regalarme la vida, por su ejemplo y sus enseñanzas. A mi mamá, por todo su amor y por ser siempre incondicional conmigo y a mi papá por su sacrificio y su trabajo duro. Los amo demasiado y no me alcanzará la vida para retribuirles todos sus sacrificios. Hoy soy lo que soy gracias a ustedes.

A mis hermanos, Fredy, Gemey, Dulce, Diego, Julio y Ruben, por brindarme tanto amor y colaboración. Gracias por sus consejos y por su ayuda para que hoy pueda ser profesional.

A mi compañera de tesis y amiga del alma, Camila. No me alcanzan las palabras para agradecerte todo lo que has aportado en mi vida, no sabes todo lo que te quiero y espero poder compartir de tu compañía muchos años más.

A mis compañeros de aventura, Edwin, Anggie, Laura, Oscar y Geral, por todos esos momentos compartidos, por las tristezas y las alegrías, por las traspachadas y los tiempos de estudio.

A Sergio por su constante apoyo y comprensión.

A todos y cada uno de los profesores por sus aportes para mi vida personal y profesional.

Juan Carlos López Velasco

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por brindarnos un crecimiento integral tanto en el ámbito personal como profesional.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por la oportunidad de pertenecer al grupo de Investigación en Polímeros, por su confianza, sus enseñanzas durante el desarrollo de este trabajo de investigación y su orientación como docente en nuestra formación profesional.

A la Ingeniera Laura Alejandra Díaz, a quien le debemos nuestros más sinceros agradecimientos por su apoyo incondicional y entrega como codirectora y sus consejos como amiga.

A todos los integrantes del Grupo de Investigación en Polímeros, Carolina, Karen, Luis Carlos, Juan David, Ana María, Cesar, Rosmar y Federman; por su colaboración y aportes a esta investigación

A CORASFALTOS, en especial a Yuli, Ledys y Leidy, por su confianza para culminar nuestro proyecto de investigación y por su acompañamiento y ayuda constante.

Al Grupo de Investigación en Catálisis, CICAT, por la prestación de sus servicios y por la colaboración para el desarrollo de la investigación.

A los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química por la prestación de sus servicios y al personal por su acompañamiento, especialmente a Joaquín.

Al personal del Parque Tecnológico Guatiguará de la UIS por su amabilidad, especialmente Paolita y Sebastián.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1.OBJETIVOS.....	22
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	22
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
2. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	23
2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.2. PRUEBAS PRELIMINARES.....	23
2.2.1. CARACTERIZACIÓN PRUEBAS PRELIMINARES.....	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
3.1. REACTIVOS Y MATERIALES	25
3.2. DIAGRAMA DEL PROCESO.....	26
3.3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	27
3.4. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN Y ESTERIFICACIÓN.....	28
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL PG Y PGE.....	30
4.1.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE LOS MATERIALES (FTIR).....	30
4.1.2. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS MATERIALES (DSC).....	33
4.1.3. ANÁLISIS TÉRMICO DE LOS MATERIALES (TGA).....	36
4.1.4. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR DEL PG (HPLC)	39
4.2. EVALUACIÓN DEL PGE COMO ADITIVO ASFALTICO.....	41
4.2.1. MODIFICACIÓN DE ASFALTOS.....	41
4.2.2. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ASFALTOS MODIFICADOS	43
4.2.2.1. PUNTO DE ABLANDAMIENTO.....	43
4.2.2.2. PENETRACIÓN	44

4.2.2.3. DUCTILIDAD	45
5. CONCLUSIONES	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
ANEXOS.....	59

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición ácido oleico	25
Tabla 2. Diseño de experimentos	28
Tabla 3. Variables constantes reacciones preliminares.....	28
Tabla 4. Condiciones de reacción de polimerización y esterificación	29
Tabla 5. Distribución de pesos moleculares del PG a diferentes %tgel.....	40
Tabla 6. Polidispersidad del PG	41
Tabla 7. Condiciones para la aditivación de polímeros al asfalto.	42
Tabla 8. Masa de asfalto y aditivos	42
Tabla 9. Punto de ablandamiento asfaltos modificados.	44
Tabla 10. Penetración asfaltos modificados.	45
Tabla 11. Ductilidad de asfaltos modificados.....	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de eterificación de glicerol a poliglicerol	18
Figura 2. Síntesis de poliglicerol y posterior funcionalización mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos libres	19
Figura 3. Metodología de la investigación	23
Figura 4. Montaje Reacciones de polimerización y esterificación.	26
Figura 5. Diagrama del proceso	27
Figura 6. Espectros de infrarrojo medio del PG y los polímeros a diferentes porcentajes de tgel.....	31
Figura 7. Espectros de infrarrojo medio de los polímeros a diferentes porcentajes de tgel esterificados con ácido oleico.	31
Figura 8. Espectros de infrarrojo medio de los polímeros a diferentes porcentajes de tgel esterificados con ácido oleico y lisina.	32
Figura 9. Espectros de infrarrojo medio del PG, PGE (AO) y PGE (AO+LIS) ..	33
Figura 10. Temperatura de transición vítrea PG	34
Figura 11. Temperatura de transición vítrea PGE (AO)	35
Figura 12. Temperatura de transición vítrea PGE (AO+LIS).....	35
Figura 13. TGA PG	36
Figura 14. TGA PGE (AO)	37
Figura 15. TGA PGE (AO+LIS)	38
Figura 16. Comparación TGA PG, PGE (AO) y PGE (AO+LIS).....	38
Figura 17. Curva de calibración con estándares de polietilenglicol (PEG) a diferentes concentraciones para una columna TSKgel G3000 PWxl.....	39

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. PRUEBAS PRELIMINARES	59
ANEXO B. ÍNDICE DE HIDROXILO	63
ANEXO C. CÁLCULO CANTIDAD DE REACTIVOS PARA LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	65

LISTA DE ABREVIATURAS

PG Poliglicerol

PGE Poliglicerol éster

AO Ácido oleico

LIS Lisina

tgel Tiempo gel

TGA Análisis termogravimétrico

DSC Calorimetría diferencial de barrido

Tg Transición vítrea (Glass Transition)

FTIR Espectroscopia de infrarrojo por la transformada de Fourier

PEG Polietilenglicol

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ADITIVO PARA ASFALTOS TIPO POLIGLICEROL ÉSTER FUNCIONALIZADO CON ÁCIDO OLEICO Y LISINA USANDO UN REACTOR MICROONDAS*

AUTORES: YULIETH CAMILA BARÓN RAMÍREZ, JUAN CARLOS LÓPEZ VELASCO **

PALABRAS CLAVE: glicerol, poliglicerol, polimerización, esterificación, ácido oleico, lisina, microondas, tiempo gel (tgel).

DESCRIPCIÓN:

El poliglicerol es una molécula formada por grupos funcionales hidroxilo (OH) unidos por enlaces éter, que proviene de la reacción del glicerol con sí mismo en presencia de ácido sulfúrico al 1% p/p como catalizador. Debido al alto número de grupos hidroxilo se le confiere el carácter polar y la propiedad de poder modificarse por diferentes reacciones como la esterificación con ácidos grasos y aminoácidos. En esta investigación se sintetizaron tres grupos de materiales, poliglicerol, poliglicerol esterificado con ácido oleico y poliglicerol esterificado con ácido oleico y lisina a diferentes tiempos de reacción (50%, 70% y 90%) en un reactor microondas, donde se encontró que las reacciones son más eficientes ya que requieren menor tiempo y cantidad de catalizador comparado con las reacciones llevadas a cabo por método convencional. Para identificar los grupos funcionales de los materiales sintetizados se utilizó FTIR, la temperatura de transición vítrea se determinó por medio de DSC, el análisis térmico de los materiales se realizó con termogramas TGA y la distribución de pesos moleculares del PG se calculó usando HPLC. Finalmente, se realizó la modificación de un asfalto 80/100 y se evaluaron las siguientes propiedades: punto de ablandamiento, penetración y ductilidad. Con la modificación del asfalto y tomando como base el original, se busca un aumento en el punto de ablandamiento para generar mayor estabilidad térmica y una disminución en la penetración para evitar agrietamientos y deformaciones. Con base en los resultados obtenidos el asfalto que presenta mejor comportamiento con respecto a todas las pruebas, es el PGE 0,7tgel (AO+LIS) y los asfaltos modificados con ácido oleico no presentan resultados significativos, lo cual puede ser consecuencia de la baja viscosidad del AO.

* Proyecto de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

**Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirectora: Ing. Laura Alejandra Díaz Vaca.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF AN ADDITIVE FOR ASPHALT TYPE POLYGLYCEROL ESTERS FUNCTIONALIZED WITH OLEIC ACID AND LYSINE USING A MICROWAVE REACTOR***

AUTHORS: YULIETH CAMILA BARÓN RAMÍREZ, JUAN CARLOS LÓPEZ VELASCO ****

KEYWORDS: glycerol, polyglycerol, polymerization, esterification, oleic acid, lysine, microwaves, gel time.

DESCRIPTION:

Polyglycerol is a molecule formed by hydroxyl functional groups (OH) linked by ether bonds, which comes from the reaction of glycerol with itself in the presence of sulfuric acid at 1% w / w as a catalyst. Due to the high number of hydroxyl groups, polyglycerol is given the polar character and the property of being able to be modified by different reactions such as esterification with fatty acids and amino acids. In this investigation, three groups of materials were synthesized; polyglycerol, polyglycerol esterified with oleic acid and polyglycerol esterified with oleic acid and lysine. They were synthesized at different reaction times (50%, 70% and 90%) in a microwave reactor, where it was found that reactions are more efficient since they require less time and amount of catalyst compared to the reactions carried out by conventional method. To identify the functional groups of the synthesized materials FTIR was used, the glass transition temperature was determined by means of DSC, the thermal analysis of the materials was performed with TGA thermograms and the molecular weight distribution of the PG was calculated using HPLC. Finally, the modification of an 80/100 asphalt was made and the following properties were evaluated: softening point, penetration and ductility. With the modification of the asphalt and based on the original, an increase in the softening point is sought to generate greater thermal stability and a decrease in penetration to avoid cracking and deformation. Based on the results obtained, the asphalt that shows the best performance with respect to all the tests, is the PGE 0.7tgel (AO + LIS) and the asphalts modified with oleic acid show no significant results, which may be a consequence of the low AO viscosity.

*** Degree project to obtain the title of Chemical Engineer

**** Faculty of Physics-Chemistry engineering. School of Chemical Engineering. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Co-director: Ing. Laura Alejandra Díaz Vaca.

INTRODUCCIÓN

El mundo actual gira entorno a la implementación de energías amigables con el medio ambiente y disminución del consumo de derivados péticos. Es por ello que la producción de biocombustibles como el biodiesel y el bioetanol han tomado fuerza en los últimos años debido principalmente a su naturaleza biodegradable y renovable convirtiéndolo en una alternativa de desarrollo sostenible. En este tipo de procesos se generan grandes cantidades de residuos que tienen potencial para la obtención de productos de alto valor agregado [1].

En lo que se refiere a la producción nacional de biodiesel, la Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia (Fedebiocombustibles), asegura que en el país se pasó de producir 3.620 Toneladas en 2008 a 38.320 Toneladas en 2017. En Colombia, actualmente se trabaja con mezclas que contienen 7% de biocombustibles (en el caso del Diesel la mezcla es B7), pero tras una decisión del Gobierno Nacional, por medio del Ministerio de Minas y Energía los combustibles fósiles deberán mezclarse con 10% de biocombustibles este año, es decir, el Diesel usado será una mezcla B10 y se espera que en el 2020 la mezcla sea del 20% (B20), lo que implicaría un crecimiento mayor en su producción [2].

El biodiesel se forma de la reacción de triglicéridos (obtenidos de grasas animales o vegetales) con metanol, generando como subproducto glicerol en una proporción de peso de 1/10 (Biodiesel/Glicerol) con una pureza de 50-55% [3], lo que representa el 70% de su producción mundial [4].

El glicerol ($C_3H_8O_3$) es un polialcohol que posee tres grupos hidroxilos (-OH) lo que lo hace altamente soluble en agua y alcoholes, ligeramente solubles en disolventes orgánicos como éteres y dioxanos, e insoluble en hidrocarburos. En estado anhidro (libre de agua) y puro, tiene una densidad de $1,261 \text{ g.cm}^{-3}$, un punto de fusión de $18,2 \text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $290 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la

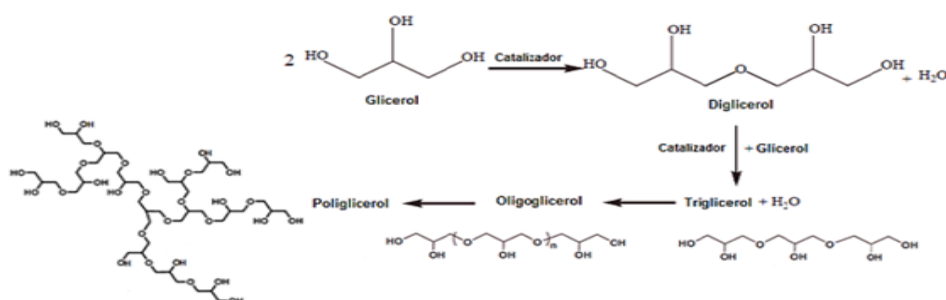
que se descompone generando acroleína (compuesto de elevada toxicidad) [4]. Gracias a sus propiedades, el glicerol ha tenido diversos usos como complemento alimenticio, en la síntesis de fármacos, explosivos, cosméticos, anticongelantes, producción de metanol e hidrógeno [5-6]; así como materia prima para la síntesis de productos químicos de mayor valor agregado.

Entre los derivados del glicerol con mayor importancia industrial se encuentran monoglicéridos, poligliceroles y ésteres de poliglicerol, estos últimos son ampliamente usados en la industria de alimentos, como suplemento dietario y agentes de actividad superficial, y en la industria cosmética, como dispersantes, controladores y estabilizantes [7].

El glicerol es una molécula capaz de reaccionar con sí misma para formar poliglicerol por medio de enlaces éter (polimerización o eterificación catalítica de glicerol), para dicha reacción, se requieren catalizadores homogéneos o heterogéneos que a su vez son ácidos o básicos [8]. En trabajos previos dedicados al estudio de las reacciones de polimerización, se ha encontrado que la catálisis ácida homogénea con ácido sulfúrico favorece la obtención de poliglicerol con alto peso molecular, alta conversión y menor tiempo de reacción [9].

Durante la polimerización del glicerol, las unidades se combinan para formar dímeros, trímeros, hasta convertirse en poliglicerol, como se representa en la figura 1 [9].

Figura 1. Reacción de eterificación de glicerol a poliglicerol



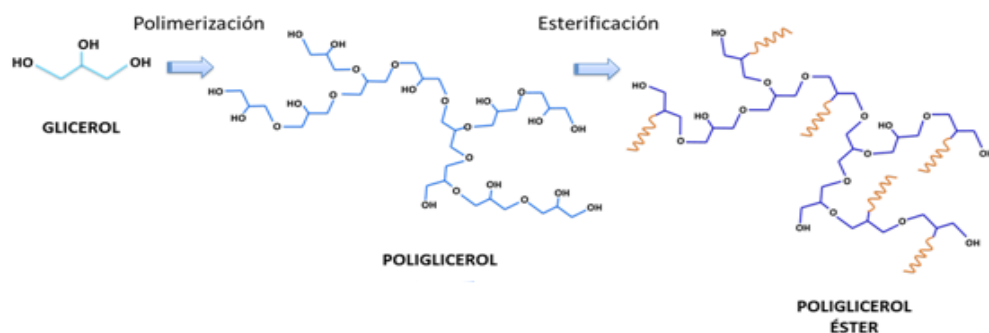
Fuente: [10]

La síntesis de poliglicerol está ganando más importancia en virtud a sus características notables, incluyendo una estructura central inerte a base de poliéter, biocompatibilidad, y el alto número de grupos funcionales hidroxilo unidos por enlaces éter [11], característica que le confiere el carácter polar y la propiedad de poder modificarse por diferentes reacciones como la esterificación con otros alcoholes y la esterificación con ácidos grasos y aminoácidos.

El Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander ha venido desarrollando una serie de proyectos en los cuales se estudia la reacción de polimerización del glicerol [8]; enfocándose en el aprovechamiento de su alta funcionalidad, para obtener polímeros más complejos, como oilgeles [12], hidrogeles [13], poliuretanos [14] y ésteres de poliglicerol [15].

La reacción de esterificación del poliglicerol se lleva a cabo cuando un grupo hidroxilo es sustituido por una cadena carbonada proporcionada por un ácido graso como se representa en la figura 2, dando como resultado una mezcla cuya composición y propiedades varían dependiendo de las características del ácido, el aminoácido y el grado de polimerización empleados; donde se pueden generar productos que van desde muy solubles en agua a muy solubles en compuestos no polares [16].

Figura 2. Síntesis de poliglicerol y posterior funcionalización mediante reacciones de esterificación con ácidos grasos libres



Fuente: [11]

En estudios previos se han sintetizado moléculas anfifílicas esterificadas con ácidos grasos [14]. Estas moléculas, desde el punto de vista fisicoquímico, presentan una dualidad polar-apolar. La parte polar o hidrófila contiene heteroátomos como O, S, P o N que pueden encontrarse en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y la parte apolar o hidrófoba es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquilbenceno [15-17].

La motivación que se tiene para obtener moléculas anfifílicas se basa principalmente en su aplicación como aditivos para asfaltos, gracias a que actúan como estabilizadores de los asfáltenos, responsables de la resistencia al flujo, mejorando las características del asfalto [11]. Con la adición de polímeros al asfalto, se intenta modificar sus propiedades físicas, mecánicas, químicas y reológicas.

En los últimos, años la industria de mezclas asfálticas ha tenido la necesidad de buscar agregados que logren mejorar las propiedades mecánicas y de adhesión del asfalto convencional, debido al aumento del tránsito (condiciones de carga), altas condiciones de temperatura y la alta demanda de mezclas asfálticas amigables con el medio ambiente [18]; por esto se han desarrollado diferentes tipos de materiales, tales como aditivos químicos, que generalmente son emulsificantes. La naturaleza anfifílica de estas moléculas busca principalmente la micelación de los asfáltenos con el fin de reducir la atracción entre ellos y mejorar la trabajabilidad del asfalto, es decir, una mayor fluidez y facilidad de recubrimiento, incluso a bajas temperaturas [11].

El objetivo de esta investigación se basa en la síntesis de una molécula anfifílica a base de glicerol utilizando ácido oleico y lisina en su funcionalización, para luego ser evaluado como aditivo para asfaltos. El ácido oleico se selecciona ya que presenta buenas características para modificar el PG y agregarle la característica hidrófoba que lo diferencia de otros ácidos gracias a su longitud de cadena (18C) y a que presenta una insaturación que aporta flexibilidad al

polímero esterificado [11]. Con el fin de aportar la parte polar (hidrofílica) a la molécula, se elige la lisina, que gracias a su estructura le confiere un carácter catiónico al polímero.

Todos los estudios que se han llevado a cabo en el GIP donde se sintetiza poliglicerol se han realizado por método convencional o tradicional en el cual por medio de una plancha de calentamiento se alcanzan las condiciones de reacción, el proceso se da en dos etapas consecutivas donde primero se da la polimerización del glicerol para obtener poliglicerol y luego se lleva a cabo la reacción de esterificación. En esta investigación, el proceso se realiza dentro de un horno microondas donde se alcanzan las condiciones de reacción y la polimerización y esterificación se dan en una misma etapa.

1.OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

Desarrollar y evaluar un aditivo tipo poliglicerol éster estableciendo el efecto del grado de polimerización del poliglicerol y funcionalización del polímero con grupos funcionales amino y carboxílico en el asfalto usando un reactor microondas.

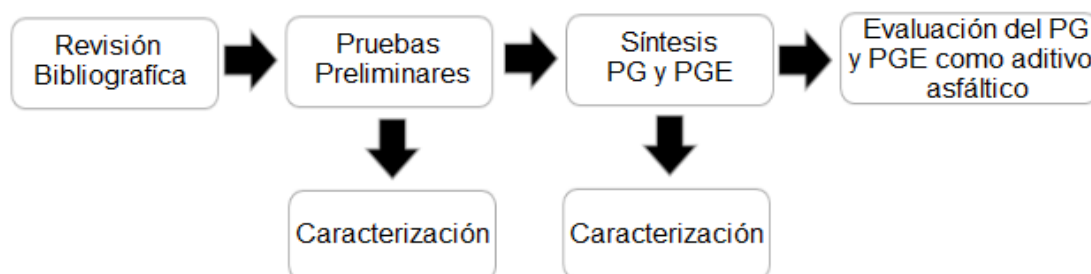
1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar el poliglicerol y elegir el grado de polimerización
- Establecer la funcionalización del poliglicerol base con ácido oleico y lisina
- Evaluar el polímero como aditivo asfáltico.

2. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

En la figura 3 se representa la metodología empleada durante la ejecución del proyecto de investigación. En primer lugar, se hizo una revisión bibliográfica sobre temas relacionados con la investigación; en segundo lugar, se realizaron una serie de pruebas preliminares y caracterización de las mismas. Adicionalmente, se llevaron a cabo las pruebas de síntesis del poliglicerol y poliglicerol éster, su caracterización y finalmente, se evaluó el polímero como aditivo asfáltico.

Figura 3. Metodología de la investigación



2.1. Revisión Bibliográfica

Durante la revisión bibliográfica se tuvieron en cuenta artículos científicos y tesis de proyectos de investigación ejecutados por estudiantes de pregrado y posgrado del Grupo de Investigación de Polímeros de la UIS, así como, el uso de bases de datos ubicadas en la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander.

2.2. Pruebas preliminares

En primer lugar, se realizaron pruebas de síntesis de poliglicerol en reactor de microondas CEM, variando volumen de glicerol, porcentaje de catalizador, flujo de aire, tiempo de reacción. De esta manera se halló el tiempo gel que es el tiempo requerido para que el glicerol líquido, catalizado con ácido sulfúrico forme

poliglicerol gel. También, se definieron tres porcentajes de dicho tiempo, para de esta manera, variar el grado de polimerización, las pruebas realizadas se encuentran en el Anexo A. Para calcular la cantidad de grupos -OH presentes en el poliglicerol obtenido en la primera parte, se realizó índice de hidroxilo, el cual se explica en el Anexo B.

En segundo lugar, con las condiciones de síntesis de poliglicerol definidas, se calculó la cantidad de ácido oleico y lisina (Ver Anexo C), y basado en trabajos anteriores del Grupos de Investigación de Polímeros y pruebas en el microondas, se hallaron los tiempos de esterificación para cada uno de los reactivos respectivamente.

2.2.1. Caracterización pruebas preliminares. Las muestras obtenidas en las pruebas preliminares fueron analizadas mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), con el fin de observar los diferentes grupos funcionales presentes en el polímero, y con ello, confirmar si las reacciones de polimerización y esterificación estaban ocurriendo.

En los espectros de las muestras de PG se verificaron los picos de los grupos: hidroxilo (O-H), alquilo (C-H) y éter (C-O) característicos de este material. En cuanto a las muestras de PGE se analizaron los picos de los enlaces éster (C=O), la disminución en la intensidad del grupo hidroxilo y el aumento en la intensidad del grupo alquilo por la contribución de las cadenas carbonadas del ácido oleico. Además, se verificó la presencia del pico del grupo amida producto de una reacción no deseada entre el grupo amina (NH₂) y un carboxilo (COOH).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados fueron: ácido sulfúrico 95-97%, lisina 99%, indicador de fenolftaleína, hidróxido de sodio 99%, fueron obtenidos de Merck. Piridina 99% y anhídrido acético 98%, de Panreac. Glicerol y ácido oleico cuya composición se encuentra en la Tabla 1 [14], de laboratorios león.

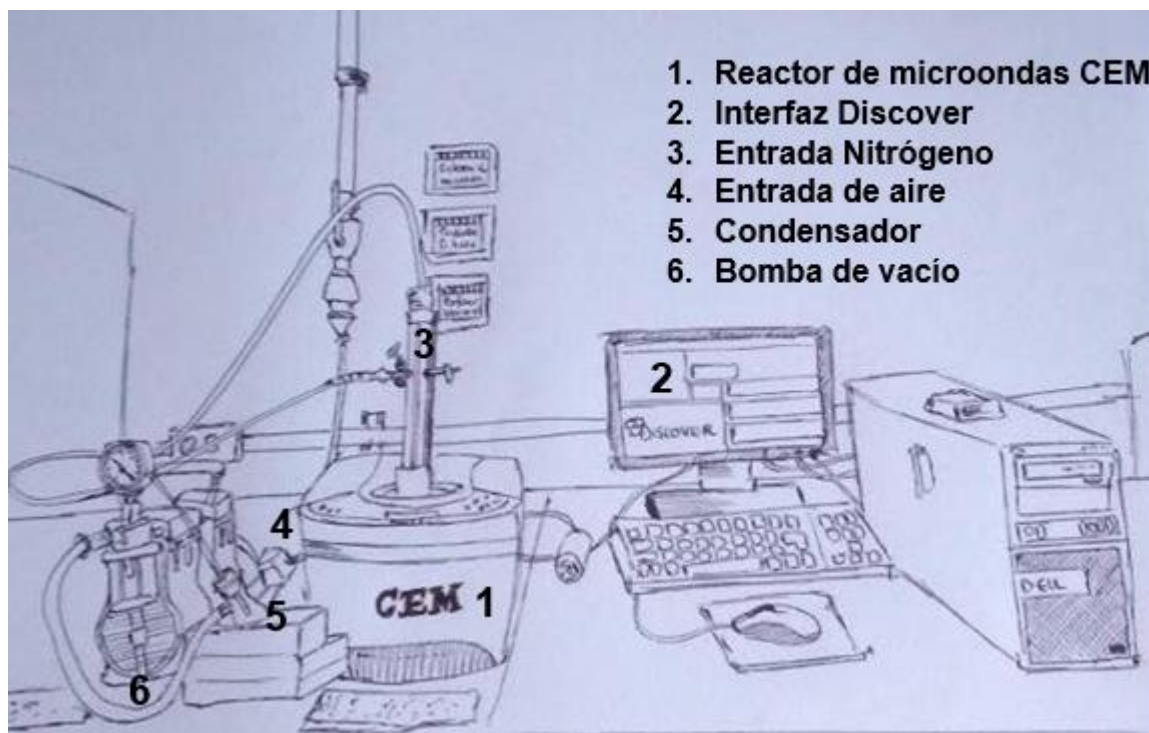
Tabla 1. Composición ácido oleico

Ácido Graso	Porcentaje (%)
Palmítico	9,0828
Esteárico	8,1245
Oleico	32,1425
Linoleico	36,3093
Linolénico	3,5647
Eicosanoico	4,0572
Otros	6,719

Fuente: [14]

El montaje usado tanto en la polimerización de glicerol como en la esterificación del poliglicerol se representa en la figura 4. Dentro del equipo microondas se encuentra un reactor con capacidad de 100 ml en el cual se agregan los reactivos; en primer lugar, se adiciona el glicerol con el ácido oleico y el catalizador (ácido sulfúrico), donde se dan simultáneamente las reacciones de polimerización y esterificación (con el ácido oleico); en segundo lugar, se añade la lisina para una segunda esterificación que se da a una temperatura diferente a la del AO. En la parte superior del reactor se cuenta con un acople que dispone de dos entradas, una para la conexión de nitrógeno el cual asegura una atmósfera inerte durante la reacción y otra para la salida a un condensador que a su vez está conectado a una bomba de vacío con trampa para retirar el vapor de agua de la reacción y evitar reacciones secundarias.

Figura 4. Montaje Reacciones de polimerización y esterificación.

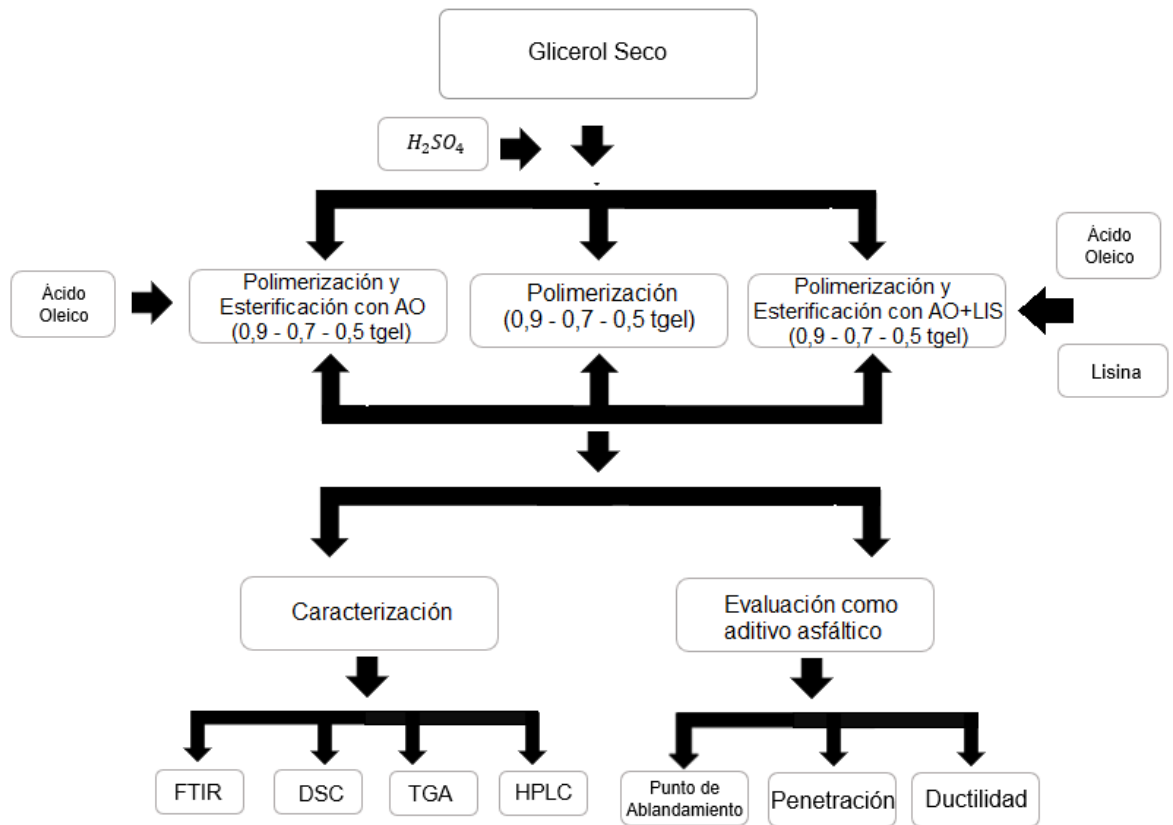


Las condiciones de reacción y el protocolo para uso de reactor de microondas CEM se encuentran en el Anexo D.

3.2. Diagrama del proceso

En la figura 5 se esquematiza el proceso de polimerización y esterificación, su caracterización y la evaluación del polímero como aditivo asfáltico.

Figura 5. Diagrama del proceso



3.3. Diseño de experimentos

En la Tabla 2 se evidencia el diseño de experimentos llevado a cabo para la síntesis de PGE. Con el fin de lograr diferentes grados de polimerización, se varía el tiempo de polimerización del glicerol (tgel) eligiendo porcentajes de 50%, 70% y 90%.

Con respecto a la etapa de esterificación, se sintetizaron seis (6) materiales diferentes: tres (3) con ácido graso (ácido oleico) y tres (3) con ácido graso y aminoácido (ácido oleico y lisina).

Tabla 2. Diseño de experimentos

VARIABLE	NIVELES								
	BAJO			MEDIO			ALTO		
Porcentaje de tiempo gel	50	50	50	70	70	70	90	90	90
Volumen ácido oleico [ml]	0	15	15	0	15	15	0	15	15
Masa lisina [g]	0	0	2,34	0	0	2,34	0	0	2,34

3.4. Reacciones de polimerización y esterificación

En la realización de las reacciones se mantuvieron constantes las variables representadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Variables constantes reacciones preliminares

Variables constantes reacciones de polimerización y esterificación	
Presión entrada de nitrógeno	200 psi
Presión de vacío	20 in Hg
Temperatura de polimerización	150-160 °C
Temperatura de esterificación con ácido oleico	150-160 °C
Temperatura de esterificación con lisina	100-110 °C
Potencia (establecida por el equipo)	100 W

En la Tabla 4 se muestran las condiciones de reacción de la polimerización y la esterificación tanto con ácido oleico como con la lisina.

Tabla 4. Condiciones de reacción de polimerización y esterificación

Condiciones de Síntesis Políglicerol Éster				
	Reactivo	Cantidad	Tiempo de reacción	Presión de Aire [Mpa]
Polimerización	Glicerol	15 ml	tgel= 7'50"	0,05
	Ácido sulfúrico	0,1 ml	90%tgel= 7'3" 70%tgel= 5'59" 50%tgel= 3'55"	
Polimerización y esterificación	Glicerol	15 ml	tgel= 18' 90%tgel= 16'12" 70%tgel= 12'36" 50%tgel= 9'	0,025
	Ácido Sulfúrico	0,1 ml		
	Ácido Oleico	15 ml		
	Lisina	2,34 g	5'	Se modifica para controlar la temperatura

En el anexo A se especifican los protocolos para cada reacción.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

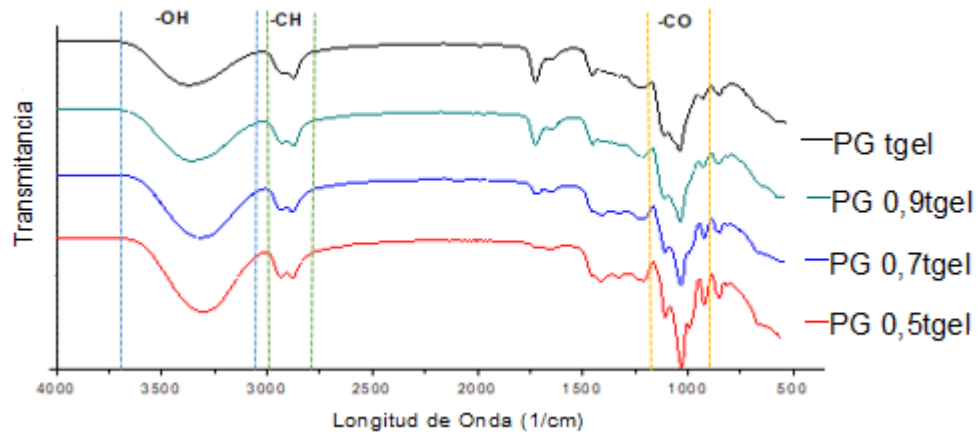
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL PG Y PGE

4.1.1. Identificación de los grupos funcionales de los materiales (FTIR). El análisis se realizó con un espectrómetro Thermo Scientific (Nicolet 1550 FT- IR) en el modo de transmitancia a cada una de las muestras para conocer los grupos funcionales presentes en el polímero.

En la Figura 6 se presentan el espectro infrarrojo medio del PG base y a diferentes porcentajes de tiempo de reacción (tgel). En la región comprendida entre 3640 y 3000 cm^{-1} se puede apreciar la banda correspondiente al grupo hidroxilo (O-H), además se puede apreciar el aporte del grupo éter (C-O) en el rango de 1160 y 900 cm^{-1} característicos de los enlaces que se obtienen en las reacciones de eterificación y finalmente, encontramos el espectro de los grupos (C-H) de las cadenas carbonadas del poliglicerol, la cual se encuentra en el rango de 3000 y 2810 cm^{-1} [20]. Los resultados muestran que los grupos funcionales presentes en los productos de polimerización son los mismos que los reportados en la literatura [9] y en tesis desarrolladas en el GIP donde se estudió la morfología del poliglicerol [8].

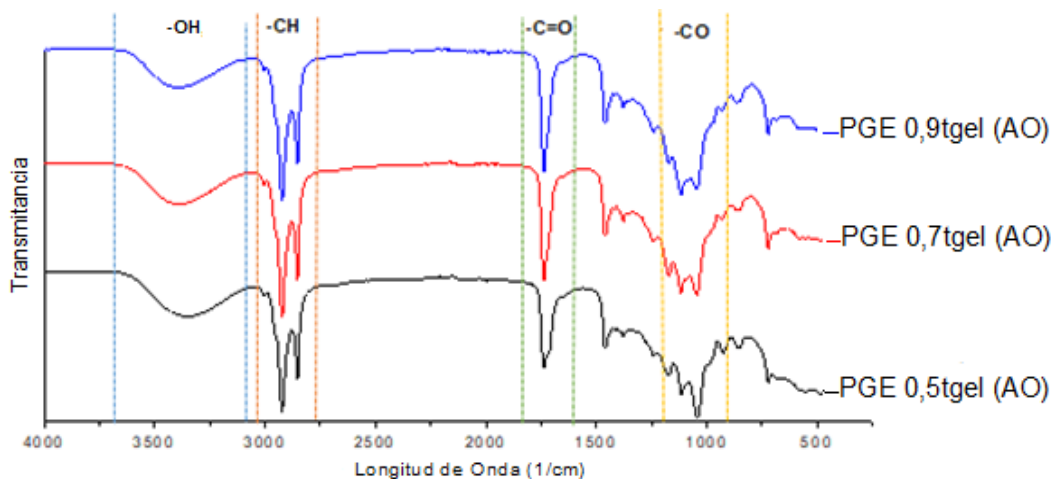
Por otra parte, se observa que a medida que aumenta el tgel la banda correspondiente al OH disminuye, debido principalmente al consumo de éstos para formar PG. Otros autores encontraron resultados similares, donde compararon el espectro infrarrojo de un polímero base y una muestra escogida aleatoriamente con diferente tgel [21].

Figura 6. Espectros de infrarrojo medio del PG y los polímeros a diferentes porcentajes de tgel



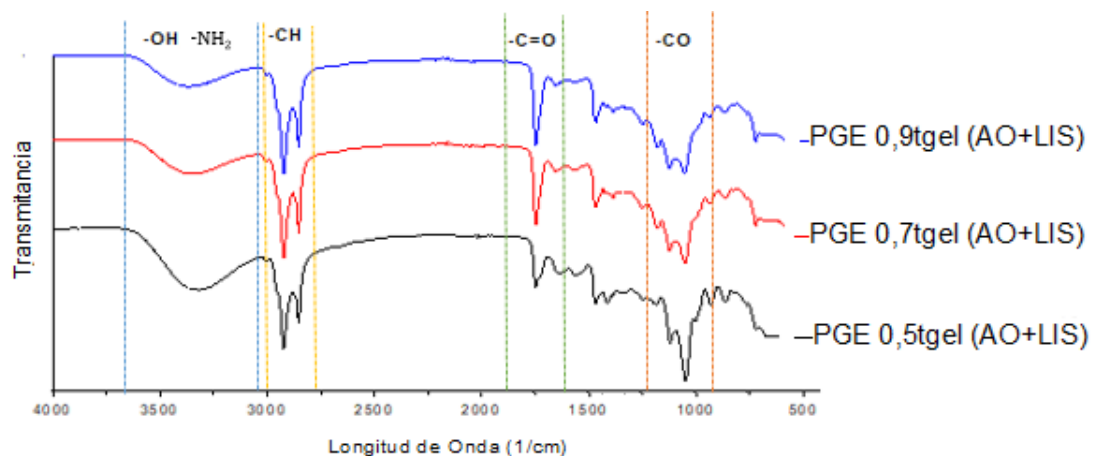
La figura 7 muestra el espectro infrarrojo medio del PG esterificado con ácido oleico para cada porcentaje de tiempo gel. En el espectro del PGE se puede identificar un nuevo grupo funcional correspondiente al grupo carbonilo (C=O) presente en los enlaces éster formado por la reacción de los grupos hidroxilo y los ácidos carboxílicos (reacción de esterificación), lo que ocasiona una disminución en el pico del grupo hidroxilo. Por otra parte, se puede observar un aumento en el pico del grupo C-H por el aporte de las cadenas carbonadas del ácido oleico, donde el pico de menor tamaño corresponde a su insaturación [11].

Figura 7. Espectros de infrarrojo medio de los polímeros a diferentes porcentajes de tgel esterificados con ácido oleico.



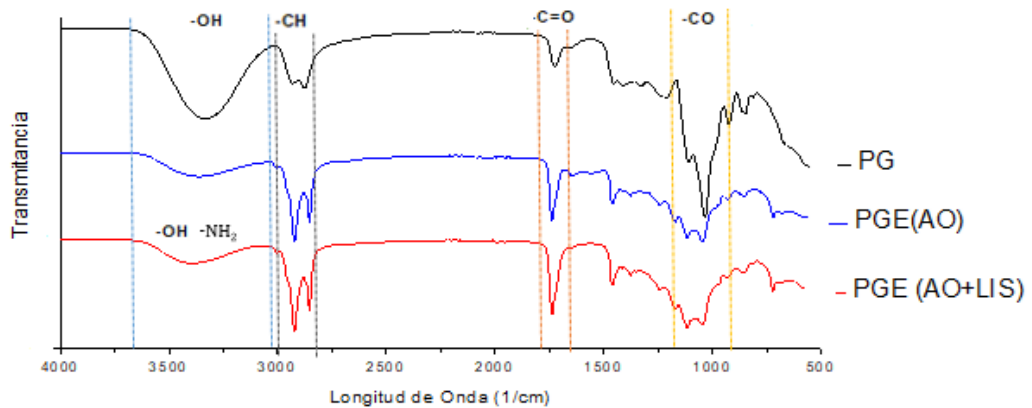
El espectro infrarrojo del PGE esterificado con ácido oleico y lisina se muestra en la figura 8, donde se observan las mismas bandas del PGE (AO) de la figura 7. Se puede observar que en la región de 3600 y 3000 cm^{-1} existen dos contribuciones, el grupo hidroxilo (OH) de la matriz del PG y grupo amina (NH_2) de la lisina.

Figura 8. Espectros de infrarrojo medio de los polímeros a diferentes porcentajes de tgel esterificados con ácido oleico y lisina.



Mediante los resultados de FTIR de todos los polímeros sintetizados se puede concluir que las reacciones de polimerización y esterificación se dieron satisfactoriamente gracias a que se pudo corroborar la presencia de las longitudes de onda de los grupos funcionales propios de cada material. Comparando los espectros del PG (figura 6) con los espectros del PGE (figura 7 y 8), se observa que al transcurrir las reacciones de esterificación aumenta la intensidad del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y de las cadenas carbonadas ($\text{C}-\text{H}$), al mismo tiempo que ocurre una disminución en la banda del grupo hidroxilo (OH), esto debido a que los grupos OH reaccionan para formar enlaces éster donde se unen las cadenas carbonadas del ácido oleico y a la lisina (ver figura 9). Estos resultados coinciden con los obtenidos en estudios previos [15].

Figura 9. Espectros de infrarrojo medio del PG, PGE (AO) y PGE (AO+LIS)



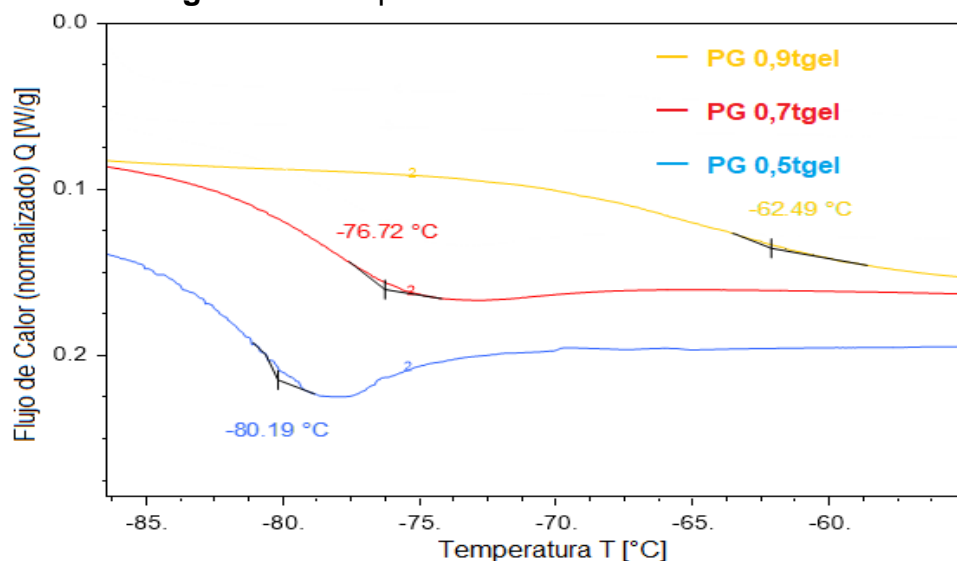
4.1.2. Temperatura de transición vítrea de los materiales (DSC). La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la cual las propiedades mecánicas del polímero cambian drásticamente debido a movimientos en las cadenas poliméricas internas. Es una de las propiedades más importantes de los polímeros debido a que dependiendo el campo de aplicación se elige si trabajar por encima o por debajo de esta.

La T_g se determinó usando termogramas DSC en forma modulada, el método empleado consta de tres etapas, dos calentamientos y un enfriamiento, en las cuales se mantiene una temperatura de amplitud modulada de 1°C , un periodo de 1 minuto. En primer lugar, se hace un calentamiento con un rango de temperatura de -90°C a 200°C a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$; se realiza con el fin de conocer las condiciones iniciales y los efectos de los grupos -OH en las propiedades térmicas del PG y PGE. En segundo lugar, un enfriamiento hasta -90°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Por último, un calentamiento hasta 400°C a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, con el fin de conocer el comportamiento del PG y PGE, sin la presencia de sustancias volátiles.

En el caso del poliglicerol, la temperatura de transición vítrea se encuentra entre -81 y -62°C , como se muestra en la figura 10, son valores bajos, esto se debe al bajo porcentaje de catalizador (ácido sulfúrico) [11]. En 0,9tgel se presenta el valor más alto de T_g y en 0,5tgel el más bajo, esto se debe a que la temperatura

de transición vítrea del poliglicerol depende de la estructura ramificada del polímero y la cantidad de grupos -OH, un aumento en la ramificación de polímeros lleva una restricción de la movilidad segmentaria que aumenta la temperatura de transición vítrea [22], es decir, que entre mayor sea el grado de polimerización, mayor será la Tg. Debido a esto, se puede interpretar que si la reacción llega a punto gel la Tg sería mayor, lo que coincide con los valores obtenidos en una investigación previa, en la cual realizan la reacción de polimerización por método convencional con 1,5% p/p de catalizador, temperatura de 130°C, hasta el punto gel donde Tg es -52°C [8].

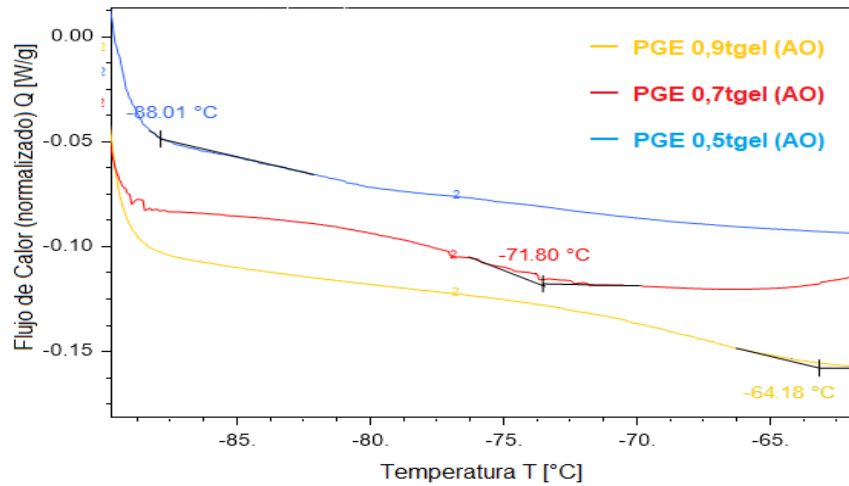
Figura 10. Temperatura de transición vítrea PG



Los termogramas DSC para el poliglicerol esterificado con ácido oleico, nos presentan un rango de temperatura de -88 a -63 °C como se observa en la figura 11, igual que en el caso anterior, el valor más alto es para 0,9tgel y el más bajo para 0,5tgel, es decir que la Tg, varía según el grado de esterificación o el tamaño de la estructura de la molécula. Además, según estudios anteriores, donde la reacción ocurre con ácido decanoico, catalizador al 5,2% p/p, relación OH/COOH 1:08, punto gel y método convencional, obtienen una Tg de -53°C, puede deducirse que el comportamiento del ácido decanoico y el ácido oleico es similar, y si esta reacción llega a punto gel los valores de Tg serían muy similares ya que

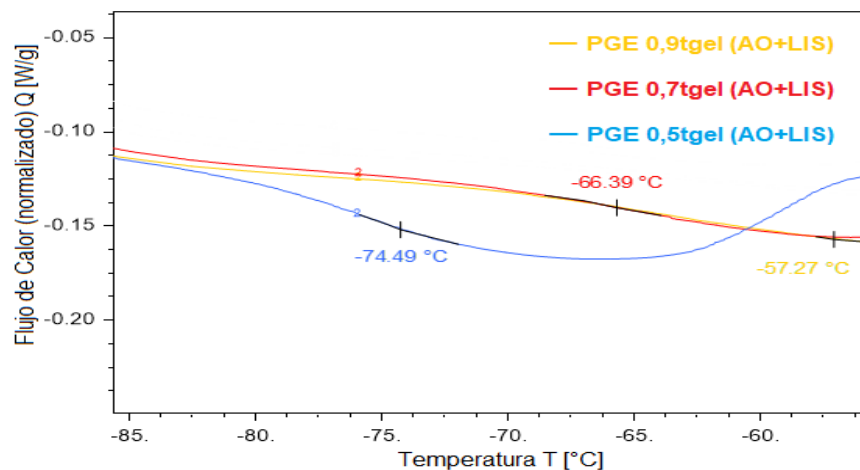
temperatura de transición vítrea depende de la funcionalidad de los grupos -OH, los cuales pueden hacer la Tg disminuya al formar puentes de hidrógeno [11].

Figura 11. Temperatura de transición vítrea PGE (AO)



El PGE esterificado con ácido oleico y lisina, se presentan los más altos valores de Tg como se muestra en la figura 12, cuenta con mayor cantidad de grupos polares y el tiempo de reacción es mucho mayor que en las reacciones anteriores, por lo cual aumentan las ramificaciones del polímero. En un estudio previo, se ha encontrado que el PGE a punto gel, esterificado con ácido oleico (relación OH/COOH 1:05) y glutamina (relación OH/NH₂ 1:02) tiene una Tg de -43°C, más alta a la que se obtiene con lisina, debido al mayor tiempo de reacción [17].

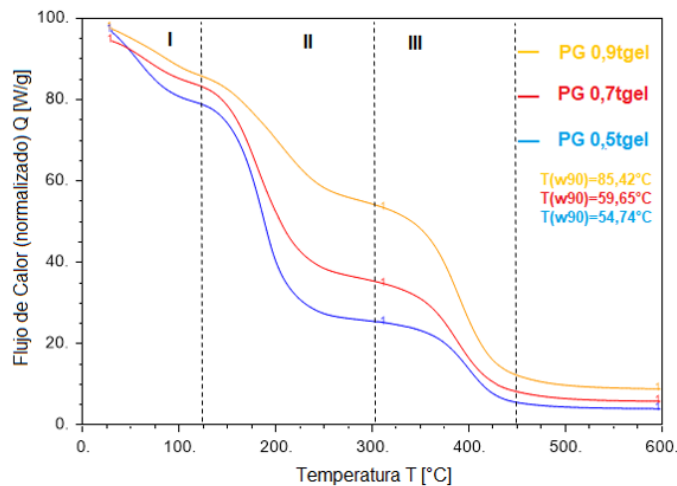
Figura 12. Temperatura de transición vítrea PGE (AO+LIS)



4.1.3. Análisis térmico de los materiales (TGA). El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica con la cual se mide la variación de la masa respecto al tiempo o la temperatura, es útil para observar la descomposición térmica de los materiales, con esta información se puede calcular una temperatura de trabajo máxima para cada material, que corresponde a aquella donde el material ha perdido el 10% de peso [23]. En todos los materiales se puede apreciar que a mayor tiempo de reacción se tiene una mayor temperatura de trabajo.

Para el poliglicerol, la temperatura máxima de trabajo para cada porcentaje de polimerización se muestra en la figura 13, también se pueden observar las tres etapas de la pérdida de peso. La primera etapa hasta 120°C donde se pierde el agua contenida en los materiales. La segunda etapa hasta los 300°C, en donde PG 0,9tgel ha perdido el 44% de peso, PG 0,7tgel el 65% y PG 0,5tgel 75%, entre menos polimerizado se encuentre el poliglicerol mayor cantidad de peso pierde al aumentar la temperatura. La tercera etapa hasta 450°C, todos los materiales han perdido más del 90% de peso.

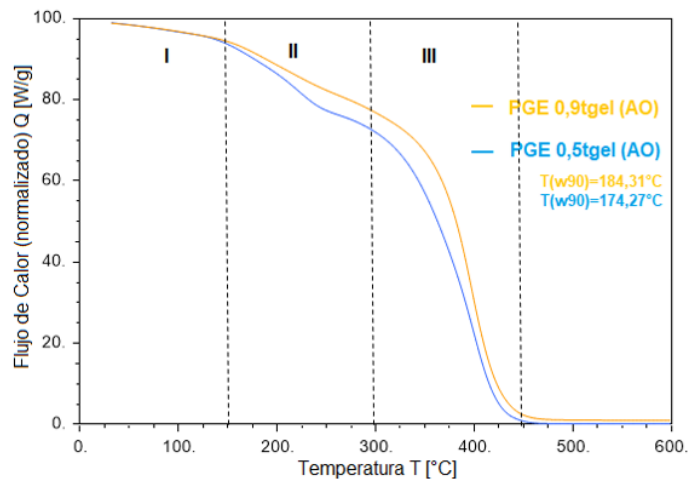
Figura 13. TGA PG



En el caso del poliglicerol esterificado con ácido oleico, se analizaron sólo las muestras de 0,9tgel y 0,5tgel ya que su comportamiento fue muy similar. En la figura 14 se presenta su análisis termogravimétrico, puede observarse, igual que en el caso del poliglicerol, que a mayor tiempo de esterificación mayor la

temperatura de trabajo, pero para el PGE (AO) son más cercanas. Se presentan también, tres etapas de descomposición de materiales. La primera etapa hasta 150°C donde las dos muestras han perdido el 10% de su peso, el cual corresponde a el agua contenida. La segunda etapa hasta 300°C, con una pérdida de peso para las dos muestras mayor a 20%. La tercera etapa hasta 450°C con una pérdida de peso mayor al 90%.

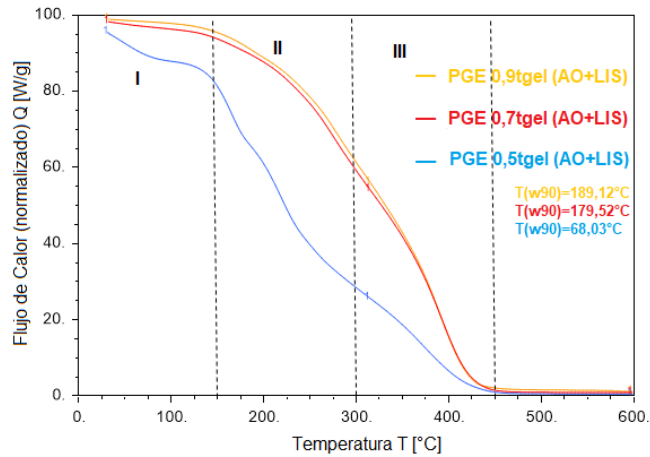
Figura 14. TGA PGE (AO)



El poliglicerol esterificado con ácido oleico y lisina, se muestra en la figura 15, donde el PGE 0,9tgel (AO+LIS) y PGE 0,7tgel (AO+LIS) tienen comportamientos casi iguales, siendo PGE 0,5tgel (AO+LIS) la muestra con comportamiento más alejado de las otras dos, por lo cual es la menos estable térmicamente, esto puede ser debido al bajo tiempo de reacción y por ende a que presenta la menor longitud de cadena polimérica [11], en esta curva, inicialmente el comportamiento es similar a las curvas de PG, hasta los 130°C donde pierde el 16% de peso, desde ese punto la pérdida de peso se acelera y ocurre a menor temperatura. La temperatura máxima de trabajo para cada una, sigue evidenciando que a mayor tiempo de reacción mayor temperatura. La primera etapa de degradación de los materiales es hasta 150°C, donde PGE 0,5tgel (AO+LIS) ha perdido más del 15% de peso, y las otras dos muestran solo 5%. La segunda etapa hasta 300°C con una pérdida de peso para PGE 0,5tgel (AO+LIS) de 70% y las otras

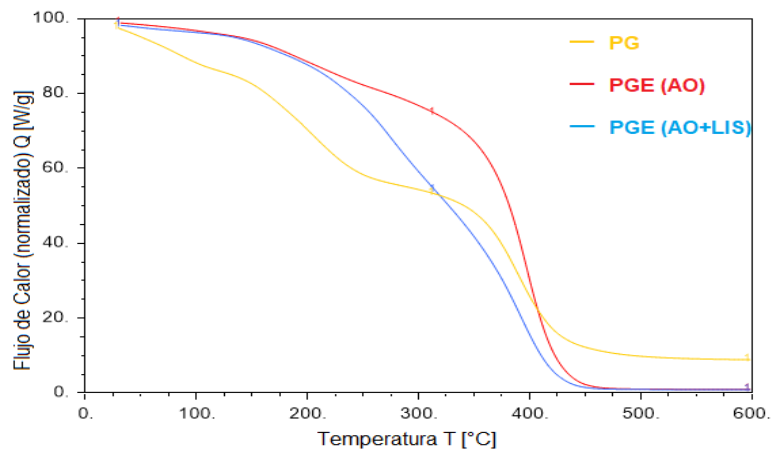
dos muestran aproximadamente 45%. La última etapa hasta 450°C, todas las muestras han perdido más del 98% de peso.

Figura 15. TGA PGE (AO+LIS)



En la figura 16, se presenta una comparación entre los termogramas de los tres materiales como lo son PG, PGE (AO) y PGE (AO+LIS). En primer lugar, para el PG, aumenta la pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura hasta 450°C donde la temperatura no afecta el peso y se hace constante. En segundo lugar, el PGE (AO), se puede considerar el más estable térmicamente, hasta llegar a 300°C donde se acelera la pérdida de peso. Finalmente, para PGE (AO+LIS), la pérdida de peso se presenta más rápida y lineal que en los casos anteriores, siendo más estable que PG hasta los 300°C y desde este punto se considera el material con menor estabilidad térmica.

Figura 16. Comparación TGA PG, PGE (AO) y PGE (AO+LIS)

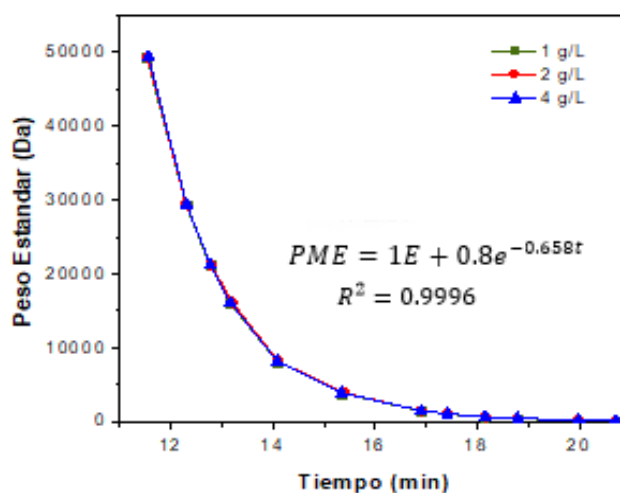


4.1.4. Distribución de peso molecular del PG (HPLC). La cromatografía líquida de exclusión por tamaños consta de una fase estacionaria sólida y una fase móvil líquida, donde la muestra no interactúa químicamente con ninguna de las fases. Su principal aplicación es la separación de las moléculas en función de su tamaño con la finalidad de estudiar el peso molecular y distribución de los polímeros de una muestra. Se utiliza generalmente en solutos de tamaños grandes (> 2.000 Da) [24].

La caracterización se realizó para conocer la distribución de pesos moleculares del PG usando un equipo marca Shimadzu con una columna de exclusión por tamaño de referencia TSKgel G3000 PWxl con un rango de separación de 100 - 60.000 Dalton (Da). Se utilizaron las siguientes condiciones de medición: flujo de 0.5 ml/min, temperatura a 25°C, caída de presión de 40 kg/cm² y un volumen de inyección de 5 µl.

Se utilizó una curva de calibración hecha con estándares de polietilenglicol (PEG) a diferentes concentraciones de preparación ajustada a una ecuación que relaciona el peso molecular estándar (PME) con el tiempo de elusión (t) en la columna como se muestra en la figura 17.

Figura 17. Curva de calibración con estándares de polietilenglicol (PEG) a diferentes concentraciones para una columna TSKgel G3000 PWxl.



En la Tabla 5 se relaciona la distribución de pesos moleculares de los polímeros sintetizados a diferentes tiempos de reacción. El PG 0,5tgel está conformado por una distribución de pesos pequeño (154,1 Da) equivalente al 83,9%, un 14,1% por pesos de poliglicerol media (216,6 Da) y un 2% de pesos más grande con un tamaño de 45.946,86 Da. Para el PG 0,7tgel se evidencia un aumento en la distribución de pesos grandes con un 4.93% y una disminución en la cantidad de poliglicerol con pesos pequeños equivalente al 59.27%. En el PG 0,9tgel se observan una mayor distribución de pesos conservando la tendencia en la disminución de pesos pequeños (50.39%) y un aumento en el porcentaje de pesos con mayor tamaño (8.3%).

Tabla 5. Distribución de pesos moleculares del PG a diferentes %tgel

PG 0,5tgel		PG 0,7tgel		PG 0,9tgel	
Peso Molecular [Da]	% peso en el PG	Peso Molecular [Da]	% de peso en el PG	Peso Molecular [Da]	% de peso en el PG
154,1	83,9	154,61	59,27	154,1	50,39
216,26	14,1	226,6	35,8	231,6	10,5
45.946,86	2	45.084,76	4,93	318,6	22
				14.336,70	5,7
				25.598,20	3,1
				45.577,00	8,3

Los polímeros al ser macromoléculas son polidispersos, es decir, están constituidos por una mezcla de diferentes pesos moleculares lo que indica que no tienen un peso molecular único, por esto se utiliza un peso molecular promedio que en ocasiones incluye pesos distintos, los cuales se representan según la amplitud de una campana gaussiana.

En la Tabla 6 se presenta la variación de la polidispersidad con respecto al grado de polimerización del PG. El mayor valor de polidispersidad se obtiene para el PG 0,5tgel ya que posee un corto tiempo de reacción, lo que implica un bajo

crecimiento de la molécula y a su vez una alta diferencia en la longitud de cadena. El PG 0,9tgel muestra una distribución de pesos moleculares más estrecha lo que significa que la mayoría de cadenas tienen longitudes parecidas y por esto se obtiene un bajo valor de polidispersidad menor. De esta manera, se puede concluir que la polidispersidad presenta un comportamiento inversamente proporcional al grado de polimerización del PG.

Tabla 6. Polidispersidad del PG

PG 0,5tgel		PG 0,7tgel		PG 0,9tgel	
Número molecular	Peso molecular	Número molecular	Peso molecular	Número molecular	Peso molecular
1.078,72	39.165,68	2.395,44	41.846,81	5.565,69	36.739,73
Polidispersidad					
36,31		17,47		6,60	

4.2. EVALUACIÓN DEL PGE COMO ADITIVO ASFALTICO

4.2.1. Modificación de asfaltos

Para realizar la adición de polímeros al asfalto, se definieron algunas variables basadas en estudios realizados previamente [11] y en la experiencia de CORASFALTOS en cuanto a la modificación de asfaltos. En la Tabla 7 se relacionan las condiciones de aditivación usadas en cada uno de los experimentos.

Tabla 7. Condiciones para la aditivación de polímeros al asfalto.

Condiciones para la aditivación de polímeros al asfalto	
Concentración Aditivo [%p/p]	0,1
Temperatura de aditivación [°C]	135
Tiempo de aditivación [min]	20
Agitación [rpm]	350

Para el procedimiento de aditivación se utilizó un montaje experimental que se encuentra en el laboratorio de CORASFALTOS, el cual consta de una plancha de calentamiento, un agitador mecánico y una termocupla. La masa de asfalto utilizada en cada experimento varió y con ello, la cantidad de aditivo a utilizar. Las relaciones se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Masa de asfalto y aditivos

Masa de asfalto y aditivos		
Muestra	Masa Asfalto [g]	Masa Aditivo [g]
PG 0,9 tgel	800	0,8
PG 0,7 tgel	500	0,5
PG 0,5 tgel	500	0,5
PGE 0,9tgel (AO)	800	0,8
PGE 0,7tgel (AO)	800	0,8
PGE 0,5tgel (AO)	800	0,8
PGE 0,9tgel (AO+LIS)	900	0,9
PGE 0,7tgel (AO+LIS)	900	0,9
PGE 0,5tgel (AO+LIS)	800	0,8

4.2.2. Evaluación de las propiedades de asfaltos modificados

4.2.2.1. Punto de ablandamiento. Esta prueba se utiliza para determinar la temperatura en la que el ligante asfáltico tiende a fluir cuando es sometida a altas temperaturas. Se registra la temperatura en el momento en que se produce contacto entre el asfalto que rodea la esfera y la placa de referencia, bajo las condiciones descritas en la norma de INVIAS, en la cual se plantea que la aceptabilidad de los resultados, o la precisión de un operador es de $0,41^{\circ}\text{C}$ [25], lo que indica que los resultados obtenidos en los experimentos son aceptables. Según la literatura, el punto de ablandamiento de los asfaltos comerciales se encuentra entre $35\text{-}65^{\circ}\text{C}$, de los asfaltos duros o rígidos cerca a los 60°C y asfaltos blandos 40°C [26].

Como se presenta en la Tabla 9, todos los resultados de punto de ablandamiento de los asfaltos modificados, se encuentran alrededor de 50°C , por lo que están en un punto medio entre los dos tipos de asfalto. Además, en la mayoría de los asfaltos modificados, se logra el objetivo principal que se busca al adicionar polímeros a los asfaltos, es aumentar el punto de ablandamiento con respecto al asfalto original para que sea más estable térmicamente. Se observa que en el caso de los asfaltos modificados con PG, el punto de ablandamiento aumenta notoriamente a medida que aumenta el tiempo de reacción, lo cual no se cumple para los modificados con PGE ya que el punto de ablandamiento aumenta al disminuir el tiempo de reacción, sin presentar cambios entre PGE 0,7tgel (AO+LIS) y PGE 0,9tgel (AO+LIS).

Tabla 9. Punto de ablandamiento asfaltos modificados.

Tipo de Asfalto	Punto de ablandamiento [°C] Aparato de anillo y bola
Asfalto sin modificar	51,2
Asfalto + PG 0,9 tgel	53,2
Asfalto + PG 0,7 tgel	53
Asfalto + PG 0,5 tgel	52,4
Asfalto + PGE 0,9tgel (AO)	51
Asfalto + PGE 0,7tgel (AO)	51,1
Asfalto + PGE 0,5tgel (AO)	51,3
Asfalto + PGE 0,9tgel (AO+LIS)	51,8
Asfalto + PGE 0,7tgel (AO+LIS)	52,1
Asfalto + PGE 0,5tgel (AO+LIS)	52,1

4.2.2.2. Penetración. Es la consistencia de un material bituminoso, en este caso asfalto, expresada en décimas de milímetro, hasta la cual penetra de forma vertical una aguja con una carga móvil total de 100 g durante 5 segundos a 25 °C, se realizó usando la norma del INVIAS [27]. En la norma, la precisión de los ensayos se encuentra entre 0,9 y 1,5 dmm. Según referencias bibliográficas, la penetración de asfaltos comerciales se encuentra entre 30 y 200 dmm dependiendo de las características de los mismos. La penetración es alta cuando es >100 dmm y el asfalto se considera blando y la penetración se considera baja cuando es <30 dmm y el asfalto es duro [26]. El objetivo de la modificación de estos asfaltos es disminuir la penetración con respecto al asfalto original, para evitar agrietamientos y deformaciones, lo cual se logra en los asfaltos modificados con los polímeros PG 0,9tgel, PG 0,7tgel, PG 0,5tgel, PGE 0,5tgel (AO), PGE 0,7tgel (AO+LIS) y PGE 0,5tgel (AO+LIS), como se presenta en la Tabla 10.

Los asfaltos modificados con PG, no presentan relación de los resultados de penetración con respecto al porcentaje de tgel utilizado. Los asfaltos modificados con PGE (AO), presentan una disminución a medida que disminuye el tiempo de reacción y en los modificados con PGE (AO+LIS) la penetración disminuye a medida que disminuye el tiempo de reacción.

Tabla 10. Penetración asfaltos modificados.

Tipo de Asfalto	Penetración [dmm] a 25°C, 100g y 5s
Asfalto sin modificar	88,7
Asfalto + PG 0,9 tgel	65,3
Asfalto + PG 0,7 tgel	82,3
Asfalto + PG 0,5 tgel	75,7
Asfalto + PGE 0,9tgel (AO)	90,7
Asfalto + PGE 0,7tgel (AO)	96,7
Asfalto + PGE 0,5tgel (AO)	72,3
Asfalto + PGE 0,9tgel (AO+LIS)	113,3
Asfalto + PGE 0,7tgel (AO+LIS)	84,3
Asfalto + PGE 0,5tgel (AO+LIS)	71,3

4.2.2.3. Ductilidad. Es la propiedad que mide (en cm) cuanto es capaz de elongarse una muestra antes de su ruptura. Durante el ensayo, la muestra es sumergida en agua a una temperatura constante de 25°C y se llevó a cabo bajo las condiciones de la norma del INVIAS [28]. Los asfaltos dúctiles tienen generalmente mejores condiciones aglomerantes [26]. Como se muestra en la Tabla 11, tanto el asfalto original como los modificados presentan una elongación > 100 cm, lo que indica que los polímeros con los cuales se modificó el asfalto no generan cambios en dicha propiedad.

Tabla 11. Ductilidad de asfaltos modificados.

Tipo de Asfalto	Ductilidad [cm] a 25°C, 5cm/min
Asfalto sin modificar	>100
Asfalto + PG 0,9 tgel	>100
Asfalto + PG 0,7 tgel	>100
Asfalto + PG 0,5 tgel	>100
Asfalto + PGE 0,9tgel (AO)	>100
Asfalto + PGE 0,7tgel (AO)	>100
Asfalto + PGE 0,5tgel (AO)	>100
Asfalto + PGE 0,9tgel (AO+LIS)	>100
Asfalto + PGE 0,7tgel (AO+LIS)	>100
Asfalto + PGE 0,5tgel (AO+LIS)	>100

5. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos conocimientos sobre la síntesis de poliglicerol a partir de glicerol utilizando como método de reacción un reactor microondas, donde la reacción de polimerización se llevó a cabo en un tiempo total de 7 minutos y 50 segundos, con una concentración de catalizador (ácido sulfúrico) de 1% p/p; en el método convencional el tiempo de reacción es de 4 horas utilizando una concentración de catalizador de 4,8% p/p. Por consiguiente, el método de síntesis por horno microondas es más eficiente y así mismo, disminuye el consumo de reactivos si comparamos la concentración de catalizador que se requiere en cada reacción.

La temperatura de transición vítrea se ve afectada por la variación del tiempo de reacción, es decir por el grado de esterificación, entre PG, PGE (AO) y PGE (AO+LIS), los valores más altos se presentan para PGE (AO+LIS), esto puede ser debido a que es la molécula más completa y posee mayores ramificaciones que las demás. Así, para los mismos materiales se obtienen los valores más altos de la temperatura de trabajo, por lo cual, los materiales anfífilicos son los más estables térmicamente.

Al realizar la modificación del asfalto 80/100, se obtuvieron resultados positivos al aumentar el punto de ablandamiento, lo que genera mayor estabilidad térmica, en la mayoría de los ensayos con respecto al asfalto original, excepto en PGE 0,9tgel (AO) y PGE 0,7tgel (AO). En cuanto a la penetración, se logran buenos resultados en la mayoría de los asfaltos modificados, disminuyendo el valor con respecto al original ya que, de esta manera, se evitan agrietamientos y deformaciones, excepto en PGE 0,9tgel (AO), PGE 0,7tgel (AO) y PGE 0,9tgel (AO+LIS). En cuanto a la ductilidad, los polímeros con los cuales se modificó el asfalto no generan cambios en dicha propiedad. En general, los asfaltos

modificados con ácido oleico no presentan resultados significativos, lo cual puede ser consecuencia de la baja viscosidad del AO.

De acuerdo con los ensayos realizados, el asfalto que presenta mejor comportamiento es el modificado con PGE 0,7tgel (AO+LIS), la temperatura de trabajo del polímero obtenida por TGA es 179,52°C, lo que quiere decir que presenta un buen comportamiento a altas temperaturas, incluyendo la temperatura de aditivación del material que corresponde a 135°C. Se recomienda realizar más ensayos a este material para verificar la viabilidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VALENCIA, Mónica y CARDONA, Carlos. Evaluación ambiental para procesos que usan residuos de la industria de los biocombustibles como materias primas. En: Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín, Colombia. Enero-junio 2013. vol. 10, no. 19, p. 103-110.
2. Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. [Revisado 8 Julio 2018]. Disponible en internet: [http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-produccion-titulo Biodiesel.htm](http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-produccion-tituloBiodiesel.htm)
3. OOI, T.L. *et al.* Crude glycerin recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *Journal of Oil Palm Research*. December, 2001. vol. 13, no. 2, p. 16-22.
4. LAFUENTE, Gustavo. Glicerol: síntesis y aplicaciones. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Junio, 2017. p. 6-56.
5. POSADA, John y CARDONA, Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. En: Ingeniería y Universidad. Enero-junio, 2010. vol. 14, no. 1, p. 9-27.
6. CIRIMINNA, Rosaria. *et al.* Understanding the glycerol market. En: *European Journal of Lipid Science and Technology*. June, 2014. vol. 116, no. 10, p. 1432-1439.
7. CORMA, Avelino. *Et al.* Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. En: *Chemical review*. January, 2007. Vol, 107. p. 2411-2502.

8. ARDILA SUÁREZ, Carolina. Synthesis, characterization and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels. Tesis de Maestría. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. 2014. 151 p.
9. SALEHPOUR, Somaieh and DUBÉ, Marc. Towards the Sustainable Production of Higher -Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular Journals, Macromolecular Chemistry and Physics. April, 2011. vol. 212, p. 1284-1293.
10. CLACENS, J.M. *et al.* Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. En: Applied Catalysis A: General. March, 2002. vol. 227, no. 1-2. p. 181-190.
11. ROJAS, Diana. Síntesis de un aditivo a partir de glicerol para la modificación de un bitumen asfáltico útil en la producción de mezclas asfálticas tibias. Tesis de Maestría Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigación en Polímeros. 2015. 115 p.
12. SILVA, Sandra y TORRES, Carlos. Síntesis y caracterización de un oil gel a partir de poliglicerol. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2014. 65 p.
13. SOLANO, Leidy y BRAVO, Cesar Augusto. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2014. 76 p.

14. HERNÁNDEZ, Yuly y ROJAS, Silvia. Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2014. 69 p.
15. ARÉVALO, Carolina y SANCHEZ, Marleny. Estudio del efecto de la longitud de cadena del ácido graso en las características anfifílicas del poliglicerol éster. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2015. 60 p.
16. RUIZ, J y JANER DEL VALLE, M. Agentes tensoactivos como aditivos alimentarios. Sevilla: Instituto de la Grasa y sus derivados, 1987. vol, 38. 55 p.
17. CASTIBLANCO, Saúl y GUEVARA, Ramón. Síntesis y caracterización de una molécula anfifílica de carácter catiónico obtenida a partir de la esterificación de poliglicerol éster con glutamina. Trabajo de grado Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander, 2015. 45 p.
18. CÁRDENAS Jaleidy y FONSECA Elsa. Modelación del comportamiento reológico de asfalto convencional y modificado con polímero reciclado, estudiado desde la relación viscosidad-temperatura. En: Escuela de Ingeniería de Antioquia. Diciembre, 2009. no. 1, p. 125-137.
19. PIQUÉ, Teresa y VÁZQUEZ, Analía. Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. En: Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo. Junio, 2012. vol. 3, no. 2, p. 62-71.

20. ROJO, Francisco. Tablas de espectroscopía infrarroja. [en línea, revisado 16 junio 2018]. Disponible en internet: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_24985.pdf
21. REQUINIVA, Ana y SIERRA, Xiomara. Efecto de la adición de pentaeritritol durante la polimerización del glicerol sobre la morfología final del polímero. Trabajo de investigación Ingeniero Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2015. 80 p
22. ZHU, Q. *et al.* Role of Branching Architecture on the Glass Transition of Hyperbranched. En: The Journal of Physical Chemistry B. April, 2009. Vol, 13. No, 17. p. 5777-5780.
23. KRZYSZFOF, Pielichowski and JAMES, Njuguna. Polymers, copolymers and blends. En: Thermal degradation of polymers materials. United Kingdom: Rapra Technology Limited. p. 41-82.
24. GUTIÉRREZ, M.C *et al.* La cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC. En: Boletín Intexter (UPC). 2009. n, 135.
25. Instituto Nacional de Vías. Materiales y mezclas asfálticas y prospección de pavimentos. Punto de ablandamiento de materiales bituminosos aparato de anillo y bola) INV E - 712 - 13. Bogotá D.C. 2012.
26. MÚNERA, Juan. Modificación polimérica de asfaltos. Universidad EAFIT. Escuela de Ingeniería. Medellín, 2012. Disponible en internet: https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/700/JuanCamilo_Munera_Ossa_2012.pdf;jsessionid=26DF8CC2418996F9A081F57C94CB1E0D?sequence=1

27. Instituto Nacional de Vías. Materiales y mezclas asfálticas y prospección de pavimentos. Penetración de los materiales bituminosos INV E - 706 - 13. Bogotá D.C. 2012.

28. Instituto Nacional de Vías. Materiales y mezclas asfálticas y prospección de pavimentos. Ductilidad de los materiales asfálticos INV E - 702 - 13. Bogotá D.C. 2012.

29. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. ASTM International. Designation: D 4274 - 16. 2017.

BIBLIOGRAFÍA

ANDERSEN, T. *et al.* Characterization of complex mixtures of polyglycerol fatty acid esters using temperature and solvent gradients in packed capillary LC. *Journal of separation science*, 2003. Vol, 26. N, 12-13 p. 1133-1140.

ARDILA SUÁREZ, Carolina. Synthesis, characterization and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels. Tesis de Maestría. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. 2014. 151 p.

ARÉVALO, Carolina y SANCHEZ, Marleny. Estudio del efecto de la longitud de cadena del ácido graso en las características anfifílicas del poliglicerol éster. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2015. 60 p.

Button, J.W., C. Estakhri, and A. Wimsatt, *A synthesis of warm mix asphalt*, 2007, Texas Transportation Institute, Texas A & M University System.

CÁRDENAS Jaleidy y FONSECA Elsa. Modelación del comportamiento reológico de asfalto convencional y modificado con polímero reciclado, estudiado desde la relación viscosidad-temperatura. En: Escuela de Ingeniería de Antioquia. Diciembre, 2009. no. 1, p. 125-137.

CASTIBLANCO, Saúl y GUEVARA, Ramón. Síntesis y caracterización de una molécula anfifílica de carácter catiónico obtenida a partir de la esterificación de

poliglicerol éster con glutamina. Trabajo de grado Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander, 2015. 45 p.

CIRIMINNA, Rosaria. *Et al.* Understanding the glycerol market. En: European Journal of Lipid Science and Technology. June, 2014. vol. 116, no. 10, p. 1432-1439.

CLACENS, J.M. *et al.* Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. En: Applied Catalysis A: General. March, 2002. vol. 227, no. 1-2. p. 181-190.

CORMA, Avelino. *Et al.* Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. En: Chemical review. January, 2007. vol, 107. p. 2411-2502.

Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. [Revisado 8 Julio 2018]. Disponible en internet: <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-produccion-titulo-Biodiesel.htm>

FONSECA Alirio. Biocombustibles en Colombia. Ministerio de minas y energía. Unidad Minero-Energética-UPME. Bogotá, Colombia. 2009.

GARCÍA, José; GARCÍA, Héctor; PIRESA, Elisabet. Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. Zaragoza, España, 2010. 26p.

GUTIÉRREZ, M.C *et al.* La cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC. En: Boletín Intexter (UPC). 2009. n, 135.

HAMIRIN, Kifli. Usos nuevos y potenciales del aceite de palma. Palmas. 1993. vol, 14. n, especial 1993. p. 154-169.

HERNÁNDEZ, Yuly y ROJAS, Silvia. Síntesis y caracterización de moléculas anfífilas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2014. 69 p.

Instituto Nacional de Vías. Materiales y mezclas asfálticas y prospección de pavimentos. Ductilidad de los materiales asfálticos INV E - 702 - 13. Bogotá D.C. 2012.

Instituto Nacional de Vías. Materiales y mezclas asfálticas y prospección de pavimentos. Penetración de los materiales bituminosos INV E - 706 - 13. Bogotá D.C. 2012.

Instituto Nacional de Vías. Materiales y mezclas asfálticas y prospección de pavimentos. Punto de ablandamiento de materiales bituminosos aparato de anillo y bola) INV E - 712 - 13. Bogotá D.C. 2012.

Instituto Nacional de Vías. Pavimentos asfálticos. Bogotá D.C. 2012. Disponible en internet: ftp://ftp.ani.gov.co/Licitaci%C3%B3n%20VJVGCLP%20001-2016-M-1/Especificaciones%20Generales%20de%20Construcci%C3%B3n%20de%20carreteras/CAP%C3%8DTULO%204_1.pdf

KRZYSZFOF, Pielichowski and JAMES, Njuguna. Polymers, copolymers and blends. En: Thermal degradation of polymers materials. United Kingdom: Rapra Technology Limited. p. 41-82.

LAFUENTE, Gustavo. Glicerol: síntesis y aplicaciones. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Junio, 2017. p. 6-56.

LOPERA, H., Diseño y producción de mezclas asfálticas tibias, a partir de la mezcla de asfalto y aceite crudo de palma (*elaeisguineensis*), in Facultad de minas 2011, Universidad Nacional de Colombia: Medellín.

MEDEIROS, Miguel; LEITE, Carla; LAGO, Rochel. Use of Glycerol by-product of biodises to produce an efficient dust suppressant. *Chemical Engineering Journal*, 2012. p. 364-369.

M, Rossi. Future of Glycerol. New Usages for a versatile raw material. 2008. 104p.

MÚNERA, Juan. Modificación polimérica de asfaltos. Universidad EAFIT. Escuela de Ingeniería. Medellín, 2012. Disponible en internet: https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/700/JuanCamilo_Munera_Ossa_2012.pdf;jsessionid=26DF8CC2418996F9A081F57C94CB1E0D?sequence=1

ONER, J. and B. Sengoz, Utilization of Recycled Asphalt Concrete with Warm Mix Asphalt and Cost-Benefit Analysis. *PloS one*, 2015. **10**(1): p. e116180.

OOI, T.L. *et al.* Crude glycerin recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *Journal of Oil Palm Research*. December, 2001. vol. 13, no. 2, p. 16-22.

PIQUÉ, Teresa y VÁZQUEZ, Analía. Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. En: *Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo*. Junio, 2012. vol. 3, no. 2, p. 62-71.

POLACCO, G., *et al.* Structural and rheological characterization of wax modified bitumens. *Fuel*, 2012. **95**: p. 407-416.

POSADA, John y CARDONA, Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. En: Ingeniería y Universidad. Enero-junio, 2010. vol. 14, no. 1, p. 9-27.

REQUINIVA, Ana y SIERRA, Xiomara. Efecto de la adición de pentaeritritol durante la polimerización del glicerol sobre la morfología final del polímero. Trabajo de investigación Ingeniero Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2015. 80 p

ROJAS, Diana. Síntesis de un aditivo a partir de glicerol para la modificación de un bitumen asfáltico útil en la producción de mezclas asfálticas tibias. Tesis de Maestría Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigación en Polímeros. 2015. 115 p.

ROJO, Francisco. Tablas de espectroscopía infrarroja. [en línea, revisado 16 junio 2018]. Disponible en internet: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_24985.pdf

RUIZ, J y JANER DEL VALLE, M. Agentes tensioactivos como aditivos alimentarios. Sevilla: Instituto de la Grasa y sus derivados, 1987. vol, 38. 55 p.

SALEHPOUR, Somaieh and DUBÉ, Marc. Towards the Sustainable Production of Higher -Molecular-Weight Polyglycerol. En: Macromolecular Journals, Macromolecular Chemistry and Physics. April, 2011. vol. 212, p. 1284-1293.

SILVA, Sandra y TORRES, Carlos. Síntesis y caracterización de un oil gel a partir de poliglicerol. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2014. 65 p.

SOLANO, Leidy y BRAVO, Cesar Augusto. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante. Trabajo de investigación Ingeniero Químico Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Grupo de Investigación en Polímeros. 2014. 76 p.

Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. ASTM International. Designation: D 4274 - 16. 2017.

SUNDER, A. *et al.* Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules* 1999. vol, 32. p. 4240-4246.

VALENCIA, Mónica y CARDONA, Carlos. Evaluación ambiental para procesos que usan residuos de la industria de los biocombustibles como materias primas. En: Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín, Colombia. Enero-junio 2013. vol. 10, no. 19, p. 103-110.

WILMS Daniel; STIRIBA, Salah Eddine; FREY Holger. Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible Polyether Polyols to Multipurpose Applications. En: *Accounts of Chemical Research*. 2010. Vol, 43, no, 1. p. 129-141.

ZHU, Q. *et al.* Role of Branching Architecture on the Glass Transition of Hyperbranched. En: *The Journal of Physical Chemistry B*. April, 2009. Vol, 13. No, 17. p. 5777-5780.

ANEXOS

ANEXO A. PRUEBAS PRELIMINARES

Polimerización

Luego de establecidas dichas constantes, se procede a realizar las pruebas preliminares como se presenta en la Tabla A, modificando diferentes variables para así, definir las condiciones de las reacciones finales.

El cálculo del volumen de catalizador, en este caso ácido sulfúrico, se realizó usando la siguiente fórmula:

$$V_{H_2SO_4} = m_{glicerol} * \%catalizador * \frac{1}{\%pureza} * \frac{1}{\rho_{H_2SO_4}}$$

Donde,

$m_{glicerol}$, es el peso del glicerol usado multiplicado por 0,98, para así eliminar el peso de posibles impurezas.

Para 30 ml de glicerol, el valor corresponde a un rango entre 34,9000 y 35,0000 g

Para 15 ml de glicerol, corresponde a un rango entre 17,3470 y 15,3500 g.

$\%catalizador$, es 4,8% o 1% según el caso.

$\%pureza$, para el ácido sulfúrico usado, corresponde a 95%.

$$\rho_{H_2SO_4} = 1,84 \frac{g}{cm^3}$$

Tabla A. Pruebas preliminares polimerización

Pruebas preliminares polimerización				
Volumen Glicerol [ml]	% Catalizador [p/p]	Tiempo de reacción	Presión de aire [Mpa]	Observaciones
30	4,8	15'	0,05	La cantidad de catalizador es muy alta y aunque el volumen de glicerol es elevado, la reacción se acelera más de lo necesario.
30	1	15'	0,05	La reacción se da más lenta y controladamente, pero por limitaciones del equipo se debe disminuir notablemente el volumen del glicerol.
Con las reacciones anteriores, se elige el % de catalizador más bajo, ya que la reacción se da de forma más controlada, en un tiempo corto y no se desperdicia el catalizador.				
15	1	12'	0,05	La reacción ya ha pasado su punto de gel.
15	1	10'	0,05	La reacción ha pasado por unos segundos el punto gel.
15	1	9'	0,05	Le falta para llegar a punto gel.
15	1	9'30''	0,05	Faltan unos segundos para que el Poliglicerol llegue a punto gel.
15	1	9'40''	0,05	Punto gel.
Para asegurar que el punto gel sea el que se ha hallado, se procede a repetir la reacción a tiempo gel, realizando una mezcla previa del glicerol y el ácido sulfúrico, para asegurarse que el catalizador no esté siendo arrastrado por la bomba de vacío.				
15	1	9'40'	0,05	La reacción ha pasado el punto gel.
15	1	9'40''	0,05	La reacción ha pasado el punto gel, por esto, se debe realizar una agitación previa a la reacción.

15	1	8'	0,05	La reacción ha pasado el punto gel.
15	1	7'30''	0,05	Falta un poco para punto gel.
15	1	7'50''	0,05	Gel.

Protocolo 1. Reacción de polimerización usando un microondas CEM.

1. Conectar el equipo y la bomba de vacío. Prender el computador, la bomba y el reactor de microondas CEM.
2. Abrir las válvulas de nitrógeno y definir la presión del flujo de entrada al reactor que se desea, en nuestro caso 200 psi.
3. Abrir la válvula de aire, y definir la presión a la que se desea trabajar.
4. Medir y pesar la cantidad de glicerol definida para la reacción.
5. Con el peso del glicerol, y el porcentaje de ácido sulfúrico definido calcular la cantidad de catalizador requerida.
6. Agregar el volumen de ácido sulfúrico, y mezclar a 800 rpm durante 5 minutos para asegurar una mezcla homogénea del catalizador y el reactivo.
7. Realizar el montaje para la reacción, definir el método y correr.

Esterificación

Al definir las condiciones, constantes y variables de la polimerización se procede a hallar el tiempo para la reacción de esterificación, como se muestra en la Tabla A2. Los cálculos de la cantidad de reactivos usadas se presentan en el Anexo C.

Tabla A1. Reactivos esterificación

Cantidad de reactivos esterificación	
Glicerol	15 ml
Ácido sulfúrico 1%	0,1 ml
Ácido oleico	15 ml
Lisina	2,34 g

Tabla A2. Pruebas preliminares de polimerización y esterificación

Pruebas preliminares polimerización y esterificación			
Tipo de reacción	Presión de aire [Mpa]	Tiempo de reacción	Observaciones
Etapa 1 Polimerización y esterificación con Ácido oleico	0,05	20'	Debido a que el volumen de la reacción aumenta casi al doble, ya que en este caso se polimeriza y esterifica simultáneamente, la temperatura no alcanza la ideal y no ocurre la reacción.
	0,05	25'	La temperatura no aumenta lo suficiente y no reacciona correctamente.
	Se decide disminuir la presión del aire de enfriamiento, para que la temperatura alcance la temperatura de polimerización y esterificación adecuadamente.		
	0,025	20'	La reacción ya ha pasado su punto de gel.
	0,025	15'	No ha llegado a punto de gel.
	0,025	17'	Le falta muy poco para llegar a punto gel.
	0,025	18'	Punto gel.
Al hallar el tiempo total para la reacción simultanea de polimerización y esterificación, se hallan los porcentajes de tiempo de reacción (90,70 y 50). La reacción se suspende y se agrega la cantidad de lisina, es decir, se procede a la etapa 2.			
Etapa 2 Esterificación con Lisina	Se modifica para asegurar control de temperatura	5'	Se mantienen las mismas condiciones de la etapa 1.

Protocolo 2. Reacciones de polimerización y esterificación.

Etapa 1: Polimerización y esterificación con ácido oleico:

1. Conectar el equipo y la bomba de vacío. Prender el computador, la bomba y el reactor de microondas CEM.
2. Abrir las válvulas de nitrógeno y definir la presión del flujo de entrada al reactor que se desea, en nuestro caso 200 psi.
3. Abrir la válvula de aire, y definir la presión a la que se desea trabajar.
4. Medir y pesar la cantidad de glicerol definida para la reacción.
5. Con el peso del glicerol y el porcentaje de ácido sulfúrico definido calcular la cantidad de catalizador requerida.
6. Medir y pesar la cantidad de ácido oleico requerida.
7. Agregar el volumen de ácido sulfúrico, y mezclar a 1000 rpm durante 10 minutos para asegurar una mezcla homogénea del catalizador y los reactivos.
8. Realizar el montaje para la reacción, definir el método y correr.

Etapa 2: Esterificación con Lisina

9. Pesar la cantidad de lisina requerida.
10. Después del tiempo definido para cada reacción, suspender, enfriar y agregar la lisina.
11. Agitar a 1000 rpm durante 5 minutos.
12. Realizar el montaje para la reacción, definir el método y correr.

ANEXO B. ÍNDICE DE HIDROXILO

El índice de hidroxilo se hizo basado en la norma ASTM 4274-16 por el método de acetilación, en el cual la muestra se mezcla con una solución de anhídrido acético en piridina en una botella presurizada a 98°C. El exceso de reactivo se hidroliza con agua y el ácido acético se titula con una solución estándar de hidróxido de sodio usando indicador de fenolftaleína [29].

Se realizó un escalamiento de la cantidad de solución y reactivos necesarios para 9 balones de 100 ml cada uno, donde 3 son blancos y 6 muestras. El

desarrollo de la prueba se llevó a cabo siguiendo el protocolo que se describe a continuación:

1. Preparación Solución Acetilante: En un vaso de precipitado de 100 ml agregar: 59,7 ml de piridina y 7,5 ml de Ácido acético.
2. Solución de indicador de fenolftaleína: Adicionar en otro recipiente, 0,04 g de fenolftaleína y 4 ml de piridina.
3. Preparar la solución de hidróxido de sodio 0,5 N agregando 20 g de NaOH para 1000 ml de agua destilada tipo II.
4. Pesar los 9 balones con tapa y registrar el peso.
5. Separar los blancos.
6. Para los balones de muestra: Tarar el peso del balón sin tapa y agregar el peso de muestra, según el índice de hidroxilo supuesto. Se calcula usando la fórmula:

$$\text{Peso muestra} = \left(\frac{56,1 * 0,98}{\#IH \text{ Supuesto}} \right) * 3$$

7. Agregar a todos los balones 6,67 ml de solución acetilante.
8. Pesar nuevamente los balones para conocer el peso de la solución acetilante.
9. Poner los seguros al balón y la tapa, luego poner las chaquetas. Después de esto, poner todos los balones en un baño de agua, a una temperatura de 96 ± 2 durante dos horas.
10. Secar los balones y pesarlos después de la reacción.
11. Agregar a cada balón:
 - 8,3 ml de agua destilada, limpiando la tapa y paredes del balón.
 - 2 cubos de hielo de agua destilada triturados.
 - 0,33 ml de solución de indicador de fenolftaleína.
 - Titular con la solución de NaOH 0,5 N y registrar.

Realizar el paso 11 para cada balón. Se debe tener en cuenta que la titulación de los balones con muestra debe ser mayor al 80% de la requerida por los blancos, en caso de ser menor, la muestra era demasiado grande y el análisis debe ser repetido con una muestra más pequeña.

Considerando que las muestras de PG son ácidas, se debe realizar la corrección de acidez a cada una siguiendo los pasos:

1. Preparar solución de indicador de fenolftaleína en piridina añadiendo 0,0017 g de fenolftaleína en 0,17 ml de piridina.
2. Preparar solución de hidróxido de sodio 0,1 N.
3. Usar los balones de 100 ml, hacer 3 blancos y los demás tararlos y poner en ellos el mismo peso de muestra usado para el índice de hidroxilo.
4. Añadir a todos los balones 25 ml de piridina, 25 ml de agua destilada tipo II y 0,17 ml de solución de indicador de fenolftaleína en piridina.
5. Iniciar la titulación con la solución de hidróxido de sodio.
6. Según los valores obtenidos, usar la fórmula de corrección de acidez:

$$CA = \frac{[(A - B) * N - 56,1]}{W}$$

Donde,

CA= Corrección de acidez

A= ml titulación

B= ml titulación blanco

N= Normalidad=0,1

w= Peso de la muestra

ANEXO C. CÁLCULO CANTIDAD DE REACTIVOS PARA LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

Para conocer las cantidades de reactivos a utilizar en la esterificación del poliglicerol es importante establecer la fracción de grupos hidroxilo que se quiere reemplazar, como se muestra en la Tabla C.

Tabla C. Porcentajes de esterificación grupos -OH disponibles en el poliglicerol

Esterificación grupos -OH disponibles en el Poliglicerol		
Polaridad	Reactivos usados en la esterificación	% Esterificación
Fracción Lipofílica (Apolar)	Ácido Oleico	40%
Fracción Hidrofílica (Polar)	Lisina	20%
	Grupos -OH sin reaccionar	40%

Cálculo del número de moles de hidroxilo

El número de moles de hidroxilo se determina de la siguiente manera:

moles hidroxilo

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

donde:

- La masa del poliglicerol, es la masa de la muestra luego de la síntesis
- El valor de índice de hidroxilo se halla como se explica en el anexo B
- 56,1 es el peso equivalente de KOH (mg/mol)

Reemplazando los valores obtenemos:

$$\# \text{ moles hidroxilo} = \frac{11,62 \text{ (g)} * 574 \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g muestra}} \right)}{1000 * 56,1 \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{mol}} \right)} = 0,1189 \text{ mol}$$

Cálculo de la cantidad de Ácido Oleico requerido

Para determinar la cantidad de ácido oleico (AO) se aplica la siguiente relación:

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

donde:

- El % de esterificación representa la cantidad de OH que se quieren reemplazar por AO
- La funcionalidad está asociada con la cantidad de grupo carboxílicos de la molécula, para el caso del AO el valor es 1.

Ahora, conociendo las moles de AO se puede hallar la masa aplicando la siguiente fórmula:

$$g \text{ de AO} = 3 \text{ moles de AO} * \text{Peso Molecular del AO}$$

donde:

- El peso molecular del AO equivale a 282,4614 (g/mol)

Por último, aplicando la fórmula de densidad se puede encontrar el volumen del AO como sigue:

$$mL \text{ de AO} = \frac{g \text{ de AO}}{\text{densidad de AO}}$$

donde:

- La densidad del AO es 0,895 (g/mL)

Reemplazando obtenemos:

mL de AO

$$= \frac{\# \text{ moles de hidroxilo} * \% \text{ de esterificación} * \text{Peso Molecular del AO}}{\text{densidad de AO}}$$

$$mL \text{ de AO} = \frac{0,1189 * 0,4 * 282,4614}{0,895} = 15 \text{ mL}$$

Cálculo de la cantidad de Lisina requerida

Con el fin de establecer la masa de la Lisina (LIS) necesaria para la esterificación del poliglicerol se aplicaron las siguientes ecuaciones:

$$\# \text{ moles LIS} = \frac{\# \text{ moles hidroxilo} * \% \text{ esterificación} * \% \text{ fracción hidrofílica}}{\text{funcionalidad}}$$

donde:

- El % de esterificación es la cantidad de OH que reaccionan con la Lisina
- Funcionalidad: es 1 por presentar un solo grupo carboxilo en su estructura
- la fracción hidrofílica representa los OH que teóricamente quedan libres luego de la esterificación con el AO

$$\% \text{ fracción hidrofílica} = 100 - \% \text{ esterificación con AO}$$

Ahora, teniendo en cuenta el peso molecular de la Lisina (164,21 g/mol) se procede a encontrar la masa a usar de la siguiente manera:

$$g \text{ de LIS} = \# \text{ moles de LIS} * \text{Peso Molecular LIS}$$

Reemplazando las ecuaciones obtenemos:

$$g \text{ de LIS} = \# \text{ moles de LIS} * \% \text{ esterificación} * \% \text{ fracción hidrofílica} \\ * \text{Peso Molecular LIS}$$

$$g \text{ de LIS} = 0,1189 * 0,2 * 0,6 * 164,21 = 2,34 \text{ g}$$