

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIGLICEROL A PARTIR DE
HIDRÓXIDO DE SODIO COMO CATALIZADOR**

**ANDRES MAURICIO MENDOZA GONZALEZ
AURA ALEJANDRA MORALES DIAZ**

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

2016

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIGLICEROL A PARTIR DE
HIDRÓXIDO DE SODIO COMO CATALIZADOR**

**ANDRES MAURICIO MENDOZA GONZALEZ
AURA ALEJANDRA MORALES DIAZ**

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

Director:

**GUSTAVO EMILIO RAMIREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD**

Codirector:

**JORGE ENRIQUE RAMIREZ BELTRÁN
Ingeniero Químico**

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

2016

DEDICATORIA

Aura Alejandra:

Infinitas gracias a Dios Todopoderoso. Dedicado con todo mi corazón a mis padres Alcibiades y Sandra, el principal motor de mi vida. Les agradezco enormemente por amarme y apoyarme siempre para cumplir todas y cada una de mis metas. Los amo profundamente.

Andrés Mauricio:

Primero que todo a Dios por brindarme la oportunidad de luchar por mis sueños y darme fuerzas para seguir adelante. A mi querida madre, Edna Margarita González Romero por su lucha constante, por el apoyo incondicional y por creer siempre en mí. A mi papa Eusebio Mendoza Meriño por su apoyo, por sus consejos y por acompañarme en este camino.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por ofrecernos la oportunidad de una formación íntegra en el ámbito profesional y personal.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por permitirnos pertenecer al grupo de investigación y por brindarnos su confianza y apoyo.

Al Ingeniero Jorge Ramírez Beltran por sus aportes, colaboración y orientación durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros de la UIS por su colaboración para la ejecución del proyecto.

A nuestros amigos y compañeros por el apoyo en los momentos donde más se necesitaba. Gracias Karen Palacio por tan sincera amistad.

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| | |
| 1. ESTADO DEL ARTE | 17 |
| 1.1. GLICEROL..... | 17 |
| 1.2. HIDRÓXIDO DE SODIO..... | 18 |
| 1.3. POLIGLICEROL..... | 19 |
| 1.4. POLÍMEROS CON HIDRÓXIDO DE SODIO..... | 20 |
| | |
| 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 25 |
| 2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 26 |
| 2.1.1 Reactivos y materiales..... | 26 |
| 2.1.2 Polimerización..... | 27 |
| 2.2.3 Neutralización. s. | 28 |
| 2.2.4 Secado..... | 28 |
| 2.2.5 Caracterización del polímero. | 28 |
| 2.2.5.1 Índice de Hidroxilo (IH)..... | 28 |
| 2.2.5.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)..... | 28 |
| 2.2.5.3 Espectrometría de masas (MALDI-TOF)..... | 29 |
| 2.2.5.4 Viscosidad. Se medirá la viscosidad aparente..... | 29 |
| 2.2.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) 29 | |
| 2.2.5.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)..... | 29 |
| | |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS | 30 |
| 3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)..... | 30 |
| 3.2 ÍNDICE DE HIDROXILO (IH)..... | 31 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MALDI-TOF). | 33 |
| 3.4 VISCOSIDAD | 34 |
| 3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC). | 35 |
| 3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA). | 37 |
| 4. CONCLUSIONES | 39 |
| 5. RECOMENDACIONES..... | 40 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 41 |
| BIBLIOGRAFÍA | 43 |
| ANEXOS..... | 47 |

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores de las Variables de Operación Para Síntesis de Poliglicerol.26

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Molécula de glicerol. <i>Azul: C Rojo: O Blanco: H</i> | 17 |
| Figura 2. Eterificación del glicerol a poliglicerol en presencia de un catalizador.... | 20 |
| Figura 3. Mecanismo de reacción. | 21 |
| Figura 4. Esquema de la metodología experimental para síntesis y caracterización de poliglicerol usando hidróxido de sodio como catalizador. | 25 |
| Figura 5. Montaje experimental para la polimerización. | 27 |
| Figura 6. Espectro IR de muestra representativa..... | 30 |
| Figura 7. Índice de hidroxilo de las muestras representativas. | 32 |
| Figura 8. Espectro de masas de poliglicerol sintetizado con ácido y con base..... | 33 |
| Figura 9. Espectro de masas de poliglicerol sintetizado con hidróxido de sodio. .. | 34 |
| Figura 10. Grafica de viscosidades de los poligliceroles de todas las reacciones. 35 | |
| Figura 11. Análisis Diferencial de Barrido para PG: 140°C; 1,2%p/p..... | 36 |
| Figura 12. Termograma de los poligliceroles de relaciones (PG1: 140°C; 1,2%p/p), (PG2: 190°C; 2,5%p/p) y (PG3: 240°C; 5,0%p/p). | 37 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|---|-------------|
| ANEXO A. Protocolo para la obtención del poliglicerol..... | 47 |
| ANEXO B. Cálculos de las relaciones propuestas del desarrollo experimental. | 48 |
| ANEXO C. Protocolo para el cálculo de índice de Hidroxilo. | 50 |
| ANEXO D. Espectro infrarrojo de las reacciones realizadas a diferentes temperaturas y concentraciones. | 54 |
| ANEXO E. Prueba de índice de hidroxilo..... | 58 |
| ANEXO F. Tabla de datos de la prueba de viscosidad..... | 60 |
| ANEXO G. Prueba de Espectrometría de masas (MALDI-TOF)..... | 61 |
| ANEXO H. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido para poligliceroles (PG1: 190 °C; 2.5 %p/p, PG2: 240 °C, 5 %p/p). | 64 |

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIGLICEROL A PARTIR DE HIDRÓXIDO DE SODIO COMO CATALIZADOR *

AUTORES: ANDRES MAURICIO MENDOZA GONZALEZ **
AURA ALEJANDRA MORALES DIAZ

PALABRAS CLAVES: Glicerol, poliglicerol, eterificación, hidróxido de sodio.

DESCRIPCIÓN:

A pesar de saber que la eterificación catalizado con ácido se reconoce como una reacción rápida, produce poligliceroles con alto grado de oligomerización acoplado a productos formados por la deshidratación y reacciones de oxidación, lo que conduce a una disminución de la calidad del producto por la coloración, influyendo significativamente en los diferentes campos de aplicación industrial. Por otra parte, los poligliceroles sintetizados con catalizadores básicos, además de su estructura lineal y bajo peso molecular, posee una gran variedad de llamativas aplicaciones en la industria biomédica, farmacéutica y alimenticia.

Los poligliceroles son redes poliméricas donde el tamaño relativo y la distribución de las cadenas de oligómeros varían de acuerdo al método de producción. Son ampliamente utilizados en la industria y la gran variedad de aplicaciones los hacen materiales de alto valor agregado. Por tal motivo, se plantea sintetizar poliglicerol usando hidróxido de sodio como catalizador básico, con el fin de estudiar el efecto de la variación de temperatura y concentración de catalizador en la velocidad de reacción, para así evaluar las diferentes propiedades y características del material sintetizado, buscando encontrar diferentes materiales con alto valor agregado empleando el glicerol como estructura base y así proporcionar nuevos campos de aplicación para los poligliceroles, variando las concentraciones de catalizador y las temperaturas de reacción.

La estructura química de los poligliceroles sintetizados se determinó por espectroscopía infrarroja. Se estudió el comportamiento durante el proceso de polimerización por medio de índice de hidroxilo, donde la reacción realizada a 240°C y 2,5%p/p de hidroxido de sodio presentó una velocidad de reacción más acelerada. ¹

¹ * Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Jorge Ramírez Beltrán.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYGLYCEROL FROM SODIUM HYDROXIDE AS CATALYST

AUTHORES: ANDRES MAURICIO MENDOZA GONZALEZ
AURA ALEJANDRA MORALES DIAZ

KEYWORDS: Glycerol, polyglycerol, etherification, sodium hydroxide.

DESCRIPTION:

Despite knowing that the etherification acid catalyzed recognized as a quick reaction, it produces polyglycerols with high oligomerization coupled to products formed by dehydration and oxidation reactions, leading to a decrease in product quality by coloring influencing significantly in the different fields of industrial application. Moreover, the polyglycerols synthesized with basic catalysts, addition is linear low molecular weight and structure, has a striking variety of biomedical applications, pharmaceutical and in the food.

Polyglycerols are polymer networks where the relative size and distribution chains oligomers vary according to the production method. They are widely used in industry and the wide variety of applications makes high value-added materials. Therefore, we propose to synthesize polyglycerol using sodium hydroxide base like catalyst, in order to study the effect of variation of temperature and catalyst concentration in the reaction rate, to evaluate the different properties and characteristics of the synthesized material, seeking to find different materials with high added value using glycerol as a base structure and thus provide new applications for polyglycerols, varying concentrations of catalyst and reaction temperatures.

The chemical structure of the synthesized polyglycerols was determined by infrared spectroscopy. Behavior was studied during the polymerization process by hydroxyl number, where the reaction performed at 240°C and 2.5% w/w sodium hydroxide presented a faster rate reaction.²

*Graduation Project to qualify the degree in chemical engineering.

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: PhD: Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Eng. Jorge Ramírez Beltrán.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el interés en el uso de polímeros de base biológica ha crecido enormemente presentando una carga ambiental más baja y siendo una alternativa diferente a los polímeros convencionales derivados del petróleo, un recurso natural limitado. Glicerol, como un monómero de base biológica, es un buen representante para la producción sostenible de polímero "verde". Recientemente, nuevas oportunidades para la conversión de glicerol en productos químicos de valor añadido han surgido debido a su estructura, biocompatibilidad, biodegradabilidad y otras propiedades [1].

Debido al aumento de la producción de biodiesel y siendo el glicerol un subproducto del proceso de esta producción, hoy en día se ha presentado un exceso significativo de glicerol en el mercado [1]. De acuerdo con un análisis reciente del mercado de biodiesel, la producción se incrementó de 959 a 15760 millones de litros de 2001 a 2009 [2]. Teniendo en cuenta que se ha impulsado el uso de energías renovables y para satisfacer la creciente demanda de energía, se espera que el mercado pueda llegar a 45291 millones de litros de producción de biodiesel en 2020 y considerando que el glicerol es un producto valioso por el gran número de aplicaciones, la producción mundial se estima en 900000 toneladas por año ocasionando que su precio vaya en disminución continua [2]. Esta disminución y su carácter biodegradable, hacen del glicerol un buen candidato en el desarrollo de derivados con mayor valor agregado para aplicaciones de la industria química. Entre los derivados del glicerol con importancia industrial se encuentran los monoglicéridos, los poligliceroles y los hidrogeles [3].

Un enfoque para el uso de glicerol es la polimerización, donde las moléculas se unen entre sí formando compuestos lineales o cíclicos dando lugar a los poligliceroles en presencia de un catalizador básico o ácido. La polimerización de

glicerol se ha hecho tradicionalmente para la producción de varios tipos de tensioactivos biodegradables, lubricantes, cosméticos y aditivos alimentarios, que están disponibles comercialmente. Una de las razones más importantes para este interés por la química del Poliglicerol es la biocompatibilidad inherente del polímero y una gran variedad de sus derivados [1].

Ya que en el laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros de la UIS se ha venido sintetizando y caracterizando poligliceroles con ácido sulfúrico como catalizador, y a pesar de saber que la eterificación catalizado con ácido se reconoce como una reacción rápida, produce poligliceroles con alto grado de oligomerización acoplado a productos formados por la deshidratación y reacciones de oxidación, lo que conduce a una disminución de la calidad del producto por la coloración, influyendo significativamente en los diferentes campos de aplicación industrial como los plastificantes, poliuretanos, poliésteres y resinas. Por otra parte, los poligliceroles sintetizados con catalizadores básicos, además de se estructura lineal y bajo peso molecular, posee una gran variedad de llamativas aplicaciones en la industria biomédica, farmacéutica, alimenticia y como emulsionantes.

Por tal motivo, se plantea sintetizar poliglicerol usando hidróxido de sodio como catalizador básico, con el fin de estudiar el efecto de la variación de temperatura y concentración de catalizador en la velocidad de reacción, además de estudiar sus parámetros de viscosidad y determinar el peso molecular para así evaluar las diferentes propiedades y características del material sintetizado, buscando encontrar diferentes materiales con alto valor agregado empleando el glicerol como estructura base y así proporcionar nuevos campos de aplicación para los poligliceroles.

El trabajo está estructurado principalmente por un método experimental,

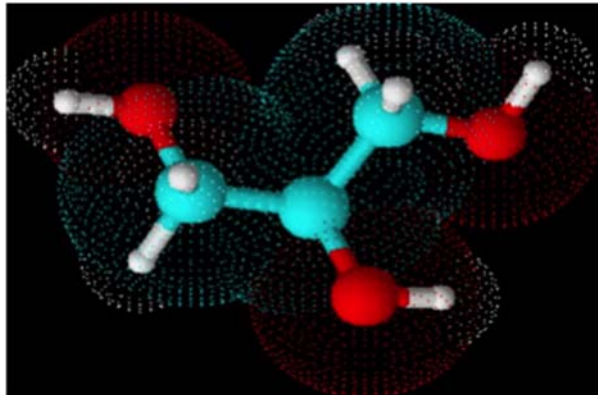
describiendo cada etapa de reacción y por las caracterizaciones del polímero obtenido, donde se realizarán pruebas de espectroscopia infrarroja, viscosidad, así como un análisis de espectrometría de masas (MALDI-TOF), Índice de Hidroxilo, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y un Análisis Termogravimétrico (TGA).

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. GLICEROL.

El glicerol tiene una relativa facilidad y armonía para polimerizarse con otros materiales debido a que es una molécula con tres centros “activos” hidroxilo [4], dando origen a estructuras que van desde cortas cadenas lineales hasta ramificadas redes tridimensionales de alto peso molecular.

Figura 1. Molécula de glicerol. *Azul: C Rojo: O Blanco: H*



Físicamente, es un buen disolvente, casi incoloro, viscoso, de alto punto de ebullición, líquido miscible con agua y alcohol [5]. Es un producto valioso por el gran número de aplicaciones, porque fisiológicamente es inocuo y puede utilizarse para la elaboración de diferentes productos químicos [2]. Aunque no es estrictamente un concepto científico, es una consideración importante para los formuladores que requieren la garantía de que un ingrediente se añade a una mezcla o solución para un propósito no interfiera con la estabilidad o la actividad de los otros constituyentes. En general, la capacidad de actuar juntos en armonía

con otros materiales se puede esperar en un químico como la glicerina con sus propiedades relacionadas de alto poder disolvente, solubilidad, miscibilidad y estabilidad [5].

1.2. HIDRÓXIDO DE SODIO.

El hidróxido de sodio, también conocido como la lejía, es un sólido blanco con un punto de fusión de 604 °F (318 °C). Los cristales de hidróxido de sodio absorben agua muy fácilmente y absorberán la humedad del aire. Cuando se disuelven en agua, hacen una solución fuertemente alcalina. Tanto el sólido y la solución se deben manejar con gran cuidado [6].

El hidróxido de sodio, al igual que el resto de los hidróxidos metálicos de los elementos químicos alcalinos y alcalino-térreos, es un compuesto ternario, formado por tres elementos químicos y, al igual que las oxisales, presenta un anión poliatómico que recibe el nombre de anión hidróxido y su carga es menos uno (entre el átomo de oxígeno y el de hidrógeno hay un par de electrones compartidos) y presenta también un catión metálico, es decir, que este tipo de compuesto está formado por iones. Los hidróxidos metálicos son sustancias iónicas al igual que las sales. Estos iones se mantienen fuertemente unidos, mediante fuerzas de atracción electrostáticas [7].

Cabe destacar que el hidróxido de sodio, usado como catalizador tiene un papel importante adicional en el proceso de esterificación. Transforma parte del ácido graso en su sal de sodio, que ayuda a solubilizar el poliglicerol a altas temperaturas en el producto [8].

1.3. POLIGLICEROL.

El poliglicerol es un poliálcool poliéter altamente funcional. Es una mezcla compleja de oligómeros lineales, ramificados y cíclicos, donde el tamaño relativo y la distribución de las cadenas de oligómeros varían de acuerdo al método de producción. Poligliceroles hiperramificados (alto peso molecular) han sido producidos de monómeros tóxicos tales como el glicidol [3].

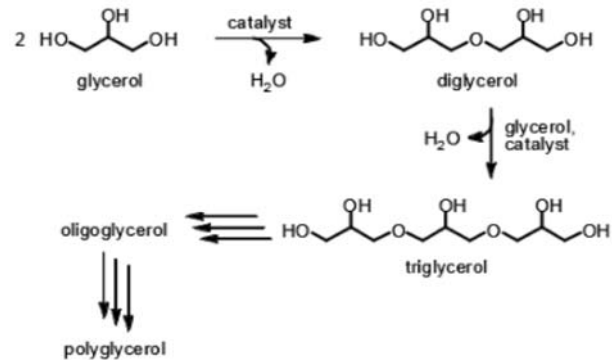
El glicerol puede reaccionar consigo mismo hacia la formación de poliglicerol originando un compuesto que contiene grupos hidroxilo unido por enlaces éter, siendo el más simple el diglicerol que tiene por lo menos cinco isómeros. Cuando los grupos hidroxilo primarios son los que reaccionan, se forma un poliglicerol lineal; en cambio, si reaccionan los grupos hidroxilo secundarios, se forma poliglicerol ramificado [3].

En la reacción se elimina una molécula de agua por cada monómero (glicerol) que se añade al polímero [9]. Ya que es muy importante desplazar el equilibrio en la reacción, es necesario retirar los vapores de agua [1], mediante una bomba de vacío y así mismo, para evitar reacciones secundarias de oxidación (como la formación de acroleína [10]), se debe crear una atmósfera inerte de nitrógeno. Para seguir favoreciendo el equilibrio en la reacción, es pertinente mantener la constante distribución de energía durante la reacción por medio de un agitador, el cual también contribuye a la disolución del catalizador con el reactivo.

Esterificación de Glicerol: El mecanismo de la reacción de esterificación es una sustitución nucleofílica de segundo orden [10]. Inicialmente el glicerol reacciona consigo mismo para formar digliceroles, estos digliceroles reaccionan con más glicerol e incluso con otros digliceroles para formar cadenas de tres y cuatro monómeros, y así sucesivamente siguen reaccionando hasta alcanzar un grado de

polimerización DP y polidispersidad que le atribuyen rasgos específicos a cada producto polimérico.

Figura 2. Eterificación del glicerol a políglicerol en presencia de un catalizador. [3]



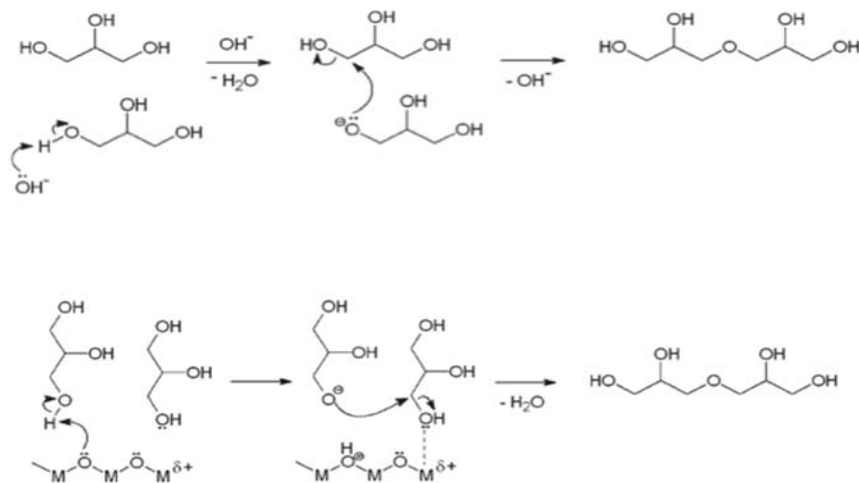
Mientras el Grado de Polimerización indica el número de monómeros enlazados a un molécula de políglicerol, la polidispersidad indica grado de variación o amplitud de una campana gaussiana que representa los pesos moleculares de una muestra de polímero [9].

1.4. POLÍMEROS CON HIDRÓXIDO DE SODIO.

Los digliceroles se producen por condensación del glicerol usando un catalizador alcalino como el hidróxido de sodio (Godfrey 1949.; Jakobson, Siemanoski et al. 1993), en donde se produce una mezcla de oligómeros al azar. Esta reacción hace que la condensación o la deshidratación de dos moléculas de grupos hidroxilo del glicerol, resulten en un enlace éter entre las moléculas de glicerol y la liberación de agua. Los grupos hidroxilo sin reaccionar permanecen disponibles para reaccionar con los grupos hidroxilo de moléculas de glicerol adicionales y otras moléculas polimerizadas [4].

La oxidación y la reducción se producen al mismo tiempo durante la eterificación del glicerol, que incluye la ganancia y la pérdida de las moléculas de oxígeno y de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y el glicerol. El mecanismo de la eterificación de glicerol utilizando un catalizador básico ha sido estudiado por Ruppert y otros autores [12] . El mecanismo incluye dos esquemas: Desprotonación del grupo hidroxilo y el ataque del anión alcoxi formada en el carbono de la otra molécula de glicerol [11].

Figura 3. Mecanismo de reacción. [12]



Como se muestra en la figura 3, cuando la condición básica ofrece los iones hidroxilos adecuados, la reacción comienza y uno de los grupos hidroxilo en la molécula de glicerol va a estar protonado. En ese momento, la molécula protonada de glicerol está lista para ser combinada con otra molécula. Posteriormente, el grupo hidroxilo de otra molécula de glicerol se somete a un ataque nucleofílico de la molécula protonada. La formación de agua después del ataque recomienda adecuadamente que la reacción de eterificación es una reacción de condensación [11].

La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 140°C y 260°C y produce una mezcla compuesta mayoritariamente por glicerol, diglicerol y triglicerol. La producción industrial de diglicerol se lleva a cabo a estas temperaturas, a presiones reducidas, y típicamente se utiliza entre un 1.2% y 5.0% de hidróxido de sodio como catalizador donde el tiempo típico de reacción es 8 horas [2].

El uso de catalizadores básicos en el proceso de polimerización del glicerol reduce considerablemente la formación de compuestos cíclicos, permitiendo la formación de compuestos más lineales. La importancia de evitar poligliceroles cíclicos se debe a que a menudo son el causante de la degradación de los productos en los que se encuentra incorporado, afectando perjudicialmente el sabor, el rendimiento, y el olor de los productos. Por lo tanto, se han realizado continuos esfuerzos para encontrar un método para sintetizar poligliceroles lineales que producen poco o ningún poliglicerol cíclico. Los poligliceroles cíclicos generalmente tienen valores más bajos hidrófilo-lipófilo (HLB) que los poligliceroles lineales similares. Como resultado, actúan como interruptores de emulsión en lugar de ser constructores [5].

En la síntesis de los poligliceroles es importante y pertinente resaltar las características y propiedades que obtuvo el polímero sintetizado por medio de técnicas especializadas como lo son las mediciones de viscosidad, espectroscopía infrarroja, así como un análisis de espectrometría de masas (MALDI-TOF), Índice de Hidroxilo, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y un Análisis Termogravimétrico (TGA).

La alta viscosidad es una de las características más distintivas de la glicerina y sus derivados. Esta cualidad es de gran valor para un número de aplicaciones mecánicas y para sus polioles tales como un fluido hidráulico o un lubricante especial en los estudios de laboratorio de fenómenos de flujo de fluido, o para las calibraciones de viscosímetros [13].

La masa molar es uno de los parámetros más importantes en la caracterización de las propiedades de un polímero, cómo su comportamiento mecánico, temperatura de fusión y la viscosidad. En consecuencia la distribución de masas es uno de los parámetros claves para determinar el rango de aplicación de un polímero [14].

Por medio de MALDI-TOF, una técnica de ionización suave utilizada en espectrometría de masas (Se denomina MALDI por sus siglas en *inglés Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-flight*, matriz asistida por desorción/ionización láser por tiempo de vuelo) puede proporcionar información de la masa molecular media. MALDI-TOF tiene el potencial de proporcionar, no sólo la masa molecular y distribución de la masa de los polímeros sintetizados, sino que también hace posible un análisis detallado y preciso de un grupo terminal y, en casos particulares, la información de la ramificación de los compuestos [15].

El índice de hidroxilo indica el número de grupos funcionales hidroxilo presentes en el poliglicerol sintetizado el cual define el componente hidrófilo del polímero y el equilibrio hidrófilo-hidrófobo (HLB) de los futuros productos basados en este poliglicerol [16]. Este valor ayuda a determinar y comprender una propiedad importante del glicerol y sus polioles como emulsionante, puesto que determina el tipo de emulsión que tienda a producir.

Un espectro de infrarrojo es una gráfica de la energía absorbida por una molécula como una función de la frecuencia o de la longitud de onda de la luz [4]. Por medio de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se pueden conocer los grupos funcionales de los productos de la reacción, en este caso la polimerización de glicerol y observar su variabilidad bajo las distintas condiciones de reacción.

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC (en inglés, *Differential Scanning Calorimetry*), es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a

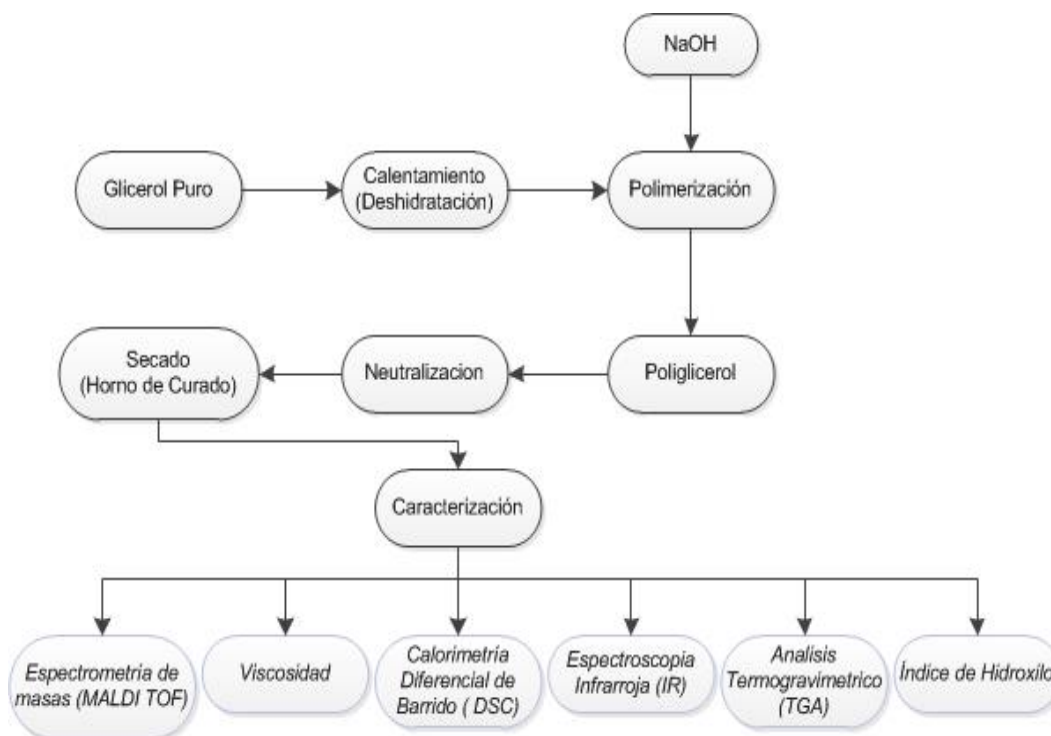
temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas [17].

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés, *Thermogravimetric analysis*) consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido [18].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se desarrolló un diseño experimental (Véase Fig. 4) donde se presentan tanto los reactivos utilizados como los pasos o fases de la realización del proyecto necesarios para conseguir los objetivos planteados.

Figura 4. Esquema de la metodología experimental para síntesis y caracterización de poliglicerol usando hidróxido de sodio como catalizador.



2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para la selección de los reactivos, el catalizador y las condiciones de operación, se realizaron una serie de pruebas preliminares donde se sintetizó poliglicerol bajo las condiciones reportados en trabajos previos por el Grupo de Investigación en Polímeros GIP de la Universidad Industrial de Santander y patentes relacionadas con el tema, con el fin de establecer las condiciones adecuadas para obtener el polímero deseado.

Durante las pruebas preliminares se desarrollaron reacciones en las cuales se sintetizó el Poliglicerol con 300 ml de glicerina a 230°C y 4.5%p/p de Hidróxido de Sodio. Según los datos obtenidos y con la referencia de la revisión bibliográfica se determinaron las condiciones de trabajo por medio de un diseño combinatorial en las que se escogió la temperatura de reacción y la concentración de catalizador como variables de operación. (Ver tabla 1).

Tabla 1. Valores de las variables de operación para síntesis de Poliglicerol.

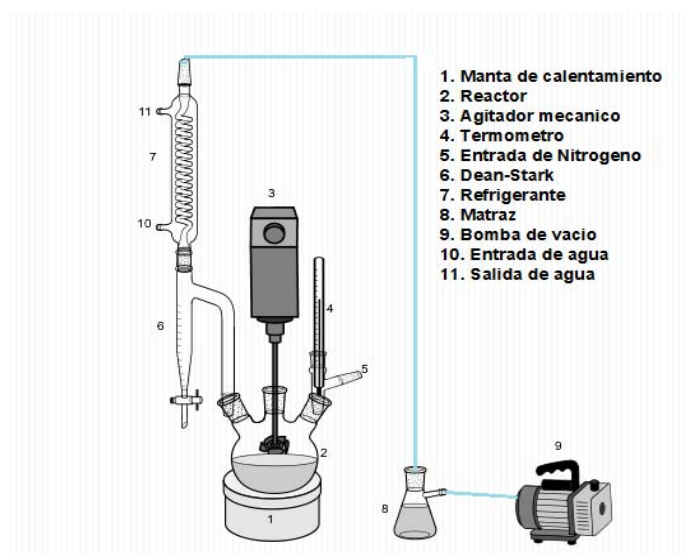
| CONDICIONES DE REACCION | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| CONCENTRACION NaOH (% p/p) | TEMPERATURA (°C) |
| 1,2 | 140 |
| 2,5 | 190 |
| 5 | 240 |

2.1.1 Reactivos y materiales. La experimentación se desarrolló usando glicerol al 99% de pureza de laboratorios León e hidróxido de sodio al 99% de pureza de laboratorios Merck.

Para la polimerización, el montaje utilizado se presenta en la Figura 5. El reactor, un balón con una capacidad de 1000 ml, cuenta con cuatro bocas en su parte

superior, uno para el burbujeador de nitrógeno necesario para mantener un ambiente inerte, otro para el condensado el cual se encuentra conectado a una bomba de vacío con trampa, uno más para el agitador y por último, un orificio para la adición del reactivo y del catalizador y para la toma de muestras y temperaturas según el tiempo requerido. Todo el montaje está diseñado para desplazar el equilibrio de las reacciones hacia la formación del producción. Sumado a esto, una resistencia que mantiene al reactor a una temperatura específica por medio de la transferencia de calor desde un baño de aceite.

Figura 5. Montaje experimental para la polimerización.



2.1.2 Polimerización. La polimerización que se llevó a cabo es por condensación del glicerol, sin tener en cuenta estados intermedios, utilizando como catalizador hidróxido de sodio con el fin de obtener un poliglicerol de bajo peso molecular, donde se realizó una extracción continua de agua antes y durante la reacción (subproducto de la reacción) por medio de la bomba de vacío debido al calentamiento del glicerol. (Ver protocolo de polimerización en el Anexo A).

Para la síntesis se debe tener en cuenta los cálculos necesarios para conocer la cantidad de catalizador que se debe adicionar según la concentración de Hidróxido de Sodio que requiere el diseño experimental. Las relaciones de cantidad de catalizador adicionado en cada reacción, teniendo en cuenta el valor en gramos del volumen de glicerol utilizado se presentan en el Anexo B.

2.2.3 Neutralización. El proceso de neutralización se realiza posterior a la reacción con el fin de evitar que ocurran reacciones secundarias durante el proceso de secado y durante las caracterizaciones.

2.2.4 Secado. Para realizar las pruebas de caracterización, el polímero se seca en el horno de curado a 80°C durante 24 horas para retirar la mayor cantidad de humedad presente en el producto.

2.2.5 Caracterización del polímero.

2.2.5.1 Índice de Hidroxilo (IH): Se realizará una medición del número de hidroxilos de cada muestra adicionando un agente de acetilación y un indicador mediante titulación con una solución de hidróxido de sodio 0.5 N, según especificaciones de la norma ASTM D4274-11 (Ver Anexo C).

2.2.5.2 Espectroscopía Infrarroja (IR): El análisis IR se realiza con el fin de identificar la presencia de grupos funcionales del material sintetizado y su variabilidad con respecto a la cantidad de catalizador utilizado para la polimerización a través de espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier FTIR por medio del equipo Bruker Tensor-27.

2.2.5.3 Espectrometría de masas (MALDI-TOF): Se medirá la distribución de masas moleculares del poliglicerol utilizando espectrometría de masas con tiempo de vuelo MALDI-TOF. Las mediciones se realizan con el espectrómetro de masas Bruker Reflex equipado con nitrógeno laser que entrega pulsos de 3 ns a 337 nm. La matriz está compuesta por el ácido 2,5-dihidroxibenzoico y un agente cationizante de cloruro de litio en agua (Ver Anexo F).

2.2.5.4 Viscosidad. Se medirá la viscosidad aparente: Se realizan las pruebas a una temperatura de 80°C para conocer las variabilidades físicas que se presentan en el transcurso de la reacción. La medición se hace en el equipo BROOKFIELD DIGITAL RHEOMETER MODEL DV-III.

2.2.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Esta prueba se realiza con el Calorímetro Diferencial de Barrido Discovey DSC 1-0237 con un previo enfriamiento hasta -90°C y calentando luego hasta 550°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de nitrógeno de 50 mL/min con el fin de obtener información sobre la temperatura de transición vítrea que posee el material, así como de conocer el rango de temperatura de operación del poliglicerol.

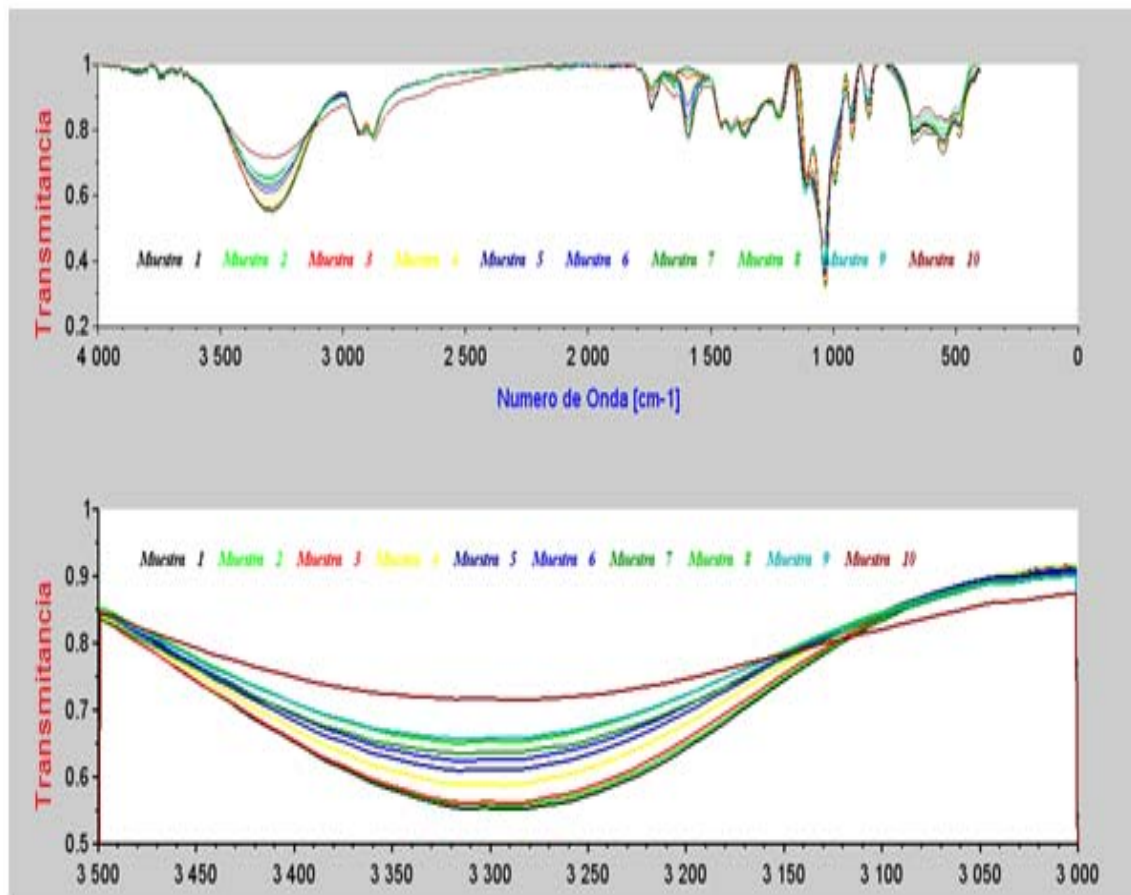
2.2.5.6 Análisis Termogravimétrico (TGA): El fin de este análisis es conocer el comportamiento termico del material obtenido por medio de un registro continuo de medición de la pérdida de la masa en función del aumento de temperatura, con la Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 1-0207. El análisis se hace en un rango de temperaturas de 25°C hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min bajo una atmosfera de nitrógeno con flujo de 50 mL/min para evitar una degradación termo oxidativa.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Se tomaron las 9 reacciones de los polímeros sintetizados para un análisis infrarrojo y se eligió la más representativa (240°C y 2,5%p/p) de acuerdo a su resultado de la distribución en el espectro para su respectivo análisis. En la Figura 6 se observan los grupos correspondientes de la muestra representativa del material sintetizado en este trabajo.

Figura 6. Espectro IR de muestra representativa.



En el espectro se observan las 10 muestras que fueron tomadas durante todo el tiempo de reacción, donde se evidencia el grupo hidroxilo (OH) en la región comprendida entre 3500 a 3100 cm^{-1} , el grupo C-H el cual se encuentra entre 3000 a 2800 cm^{-1} y los grupos aportados por la reacción de polimerización como el grupo éter entre 1200 y 1000 cm^{-1} .

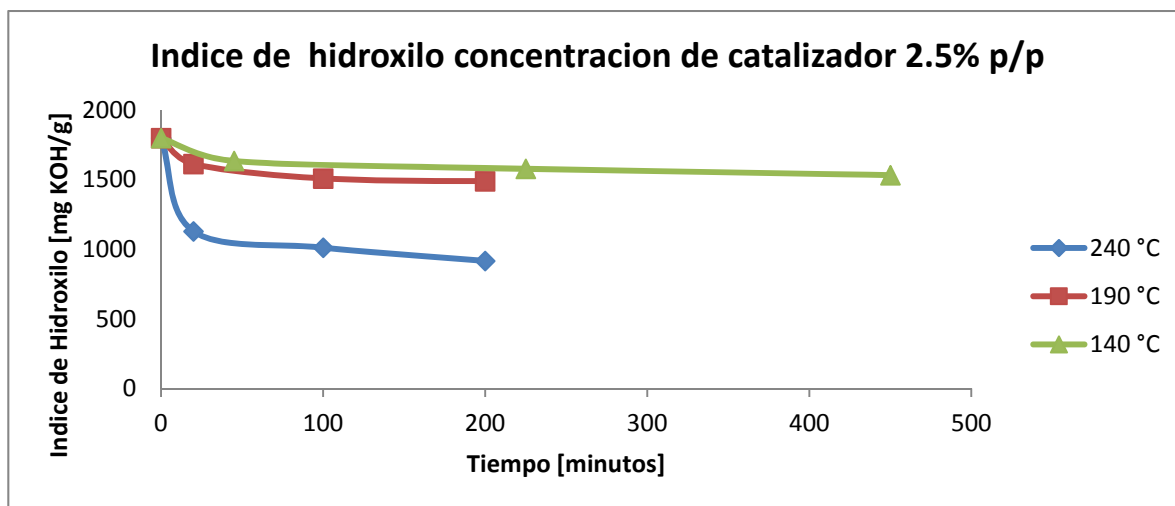
Era de esperarse una disminución de la banda representativa del grupo hidroxilo, ya que la reacción de polimerización del glicerol genera la eliminación de OH. En esta gráfica se evidencia la disminución de las líneas de la banda a medida que avanza la reacción, indicando la pérdida de los grupos OH durante el proceso debido a la reacción de esterificación. Allí se pueden identificar el número de la banda de cada muestras en el orden correspondiente.

La banda C-H hace referencia a la estructura carbonada del poliglicerol, que en el caso del poliglicerol fue mayor debido a que en éste la reacción de esterificación se dio en mayor grado.

3.2 ÍNDICE DE HIDROXILO (IH)

La figura 7 representa el valor de los índices de hidroxilo el cual son una medida cuantitativa del análisis IR obtenidos de tres muestras representativas en un tiempo de reacción determinado elegidas de las reacciones realizadas a diferentes temperaturas (240°C, 190°C y 140°C) bajo la presencia de la misma cantidad de catalizador 2,5%p/p (Ver Tabla Anexo E).

Figura 7. Índice de hidroxilo de las muestras representativas.



Los números de hidroxilo obtenidos de las muestras analizadas son más bajos que el valor base de número de hidroxilos del glicerol el cual es 1800 [mg KOH/g] [19] y van disminuyendo conforme avanza la reacción. Este resultado es de esperarse debido al proceso de polimerización del glicerol en el cual se pierde una molécula de agua por cada enlace éter formado, disminuyendo el número de hidroxilos en los productos de reacción.

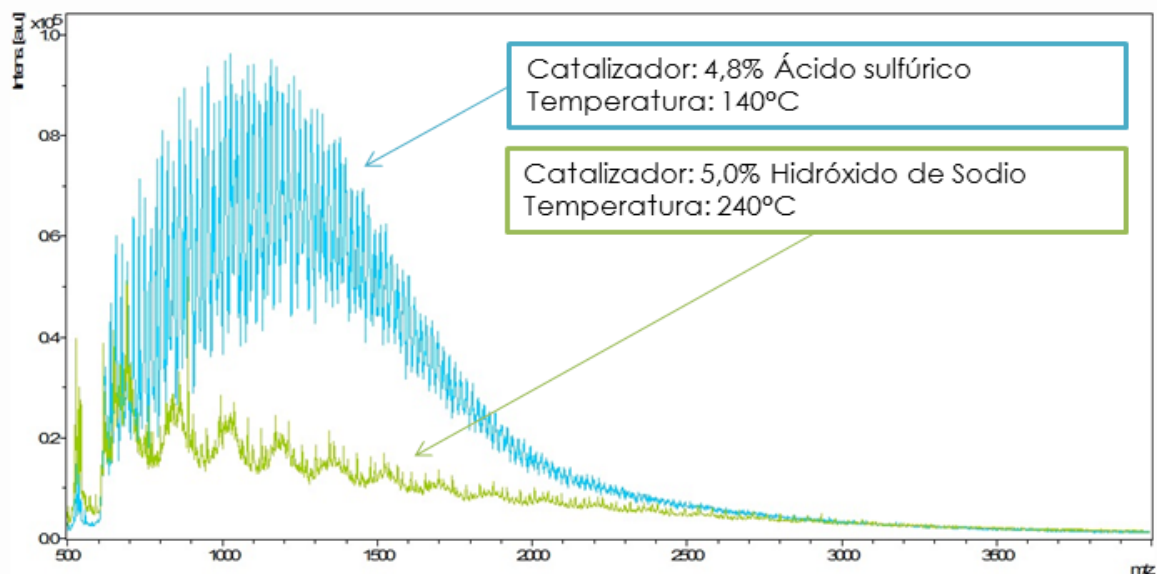
Se observa que en las muestras de la reacción realizada a 240°C se presentan valores muchos más bajos de número de hidroxilo a diferencia de las muestras de las otras dos reacciones, y que presenta una gran disminución del valor de número de hidroxilo en un corto periodo de tiempo, con lo que se puede concluir que la velocidad de reacción es mayor.

Además se puede observar que las líneas de tendencia de las reacciones realizadas a 190°C y a 140°C se comportan de manera de lineal con el avance del tiempo de reacción que indica la poca disminución de los valores de índice de hidroxilo el cual indica la baja velocidad de reacción a estas condiciones de operación.

3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MALDI-TOF).

La figura 8 muestra el espectro de masas de dos muestras representativas; el espectro verde corresponde a un poliglicerol sintetizado a 240°C y 5%p/p de hidróxido de sodio como catalizador y el espectro azul corresponde a un poliglicerol sintetizado también en el laboratorio con 4,8%p/p de ácido sulfúrico como catalizador a 140°C. Se hace la comparación de las muestras con el fin de observar el comportamiento de las muestras y determinar la importancia de sintetizar poliglicerol por medio de un catalizador básico como hidróxido de sodio.

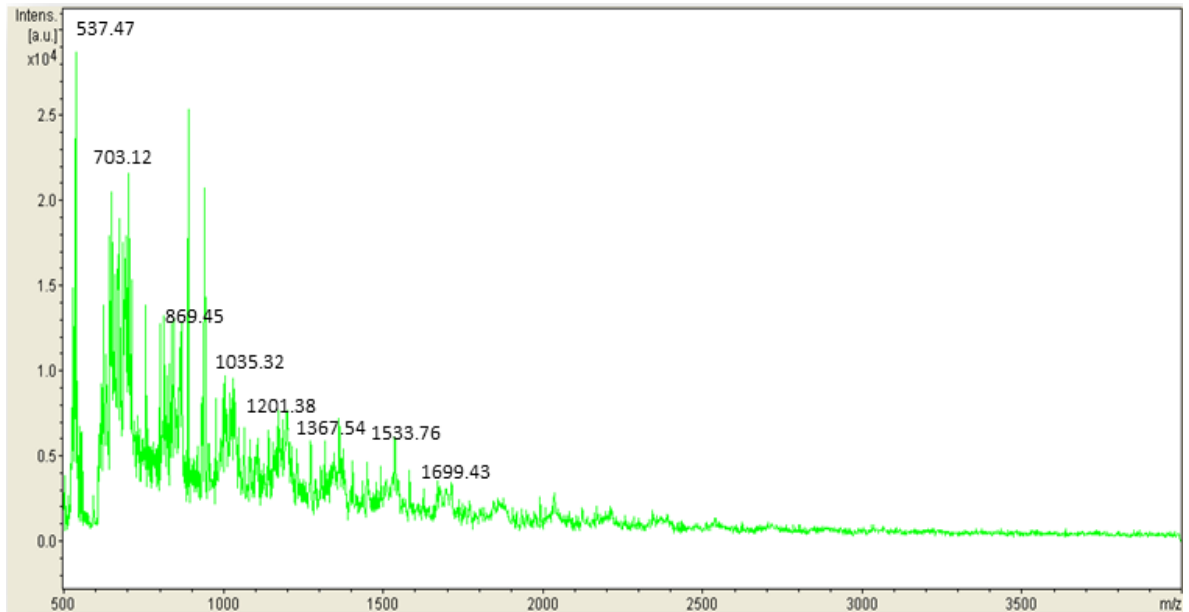
Figura 8. Espectro de masas de poliglicerol sintetizado con ácido y con base.



Se muestra una distribución de masas de tipo gaussiana para el poliglicerol sintetizado con ácido sulfúrico. Esta curva representa la distribución del peso molecular cuya mayor densidad se encuentra en un rango comprendido entre 1000 y 1300 Da. Por el contrario, el espectro del poliglicerol sintetizado con hidróxido de sodio no se puede distinguir una distribución de masa de tipo campana de Gauss. Al estudiar la tendencia de los picos característicos se observa un aumento aproximado de 166 Da (Ver Figura 9) que corresponden al

peso molecular de diglicerol, lo cual sugiere que el poliglicerol sintetizado está conformado en su mayoría por diglicerol y que su distribución de masas está en un rango en cual el equipo no puede hacer una lectura de datos (Menor a 500 Da).

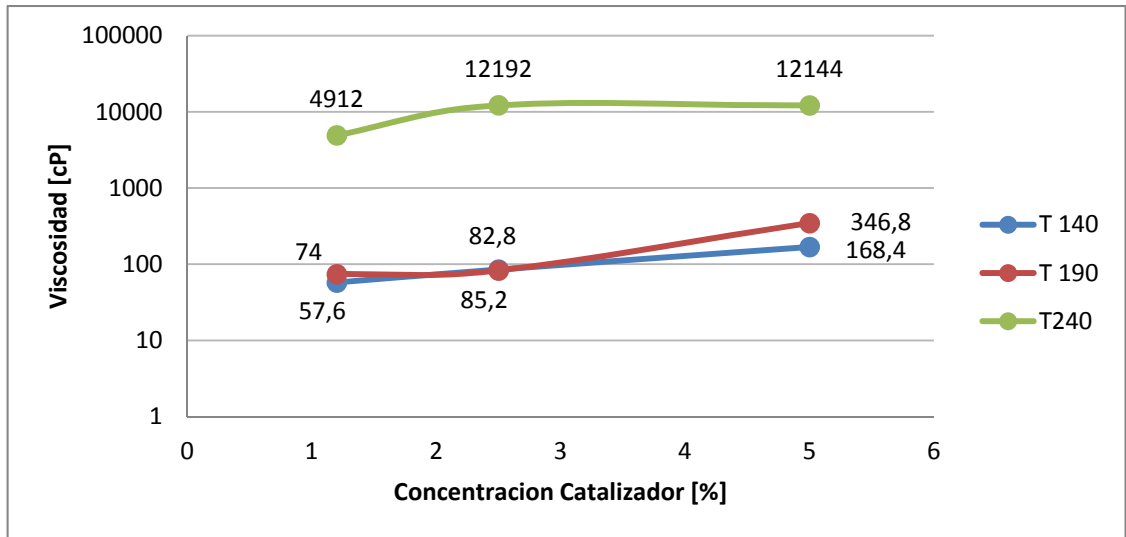
Figura 9. Espectro de masas de poliglicerol sintetizado con hidróxido de sodio.



3.4 VISCOSIDAD

La figura 10 representa los valores de las viscosidades del producto final en función del porcentaje de catalizador con las diferentes temperaturas de reacción (Ver Tabla de resultados en el Anexo F)

Figura 10. Grafica de viscosidades de los poligliceroles de todas las reacciones.

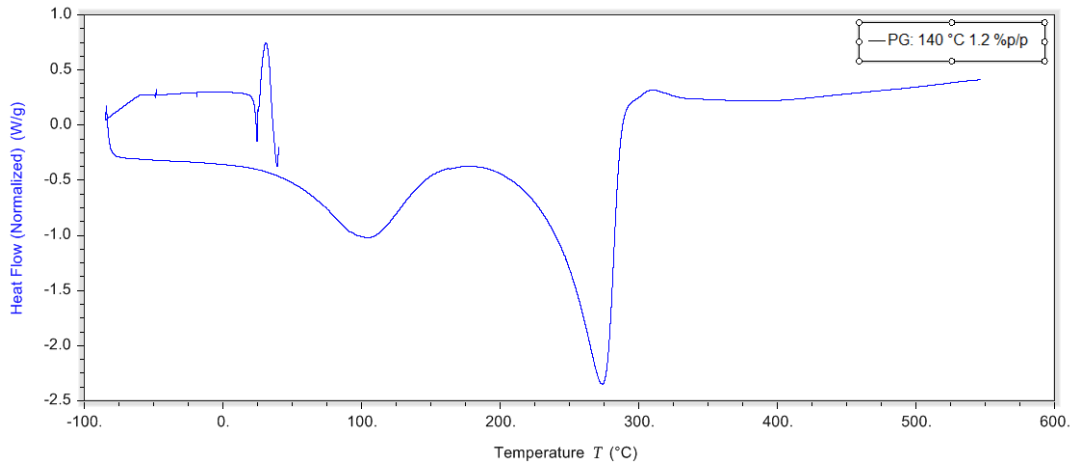


De la gráfica se puede concluir que la variable que más se ve influenciada por la variación es la curva T240 debido a que el producto final tendrá un peso molecular un poco mas alto en comparación con las demás muestras, ya que, a medida que avanza el proceso de polimerización, las redes lineales del polímero se van formando de tal forma que al finalizar la reacción el material obtenido sea un polímero con un aspecto físico resistente a fluir. Por el contrario, para las curvas T140 y T190 los valores de viscosidad son semejantes pero van incrementando poco a poco de manera exponencial a medida que ocurre el proceso, diferencia notoria con T240 la cual luego de un cierto punto, su valor de viscosidad permanecerá constante.

3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Se realizó el análisis de las transiciones endotérmicas y exotérmicas por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de tres poligliceroles sintetizados con hidróxido de sodio como catalizador. La figura 11 representa el comportamiento de las transiciones del poliglicerol sintetizado a 140°C y concentración 1.2%p/p.

Figura 11. Análisis Diferencial de Barrido para PG: 140°C; 1,2%p/p.



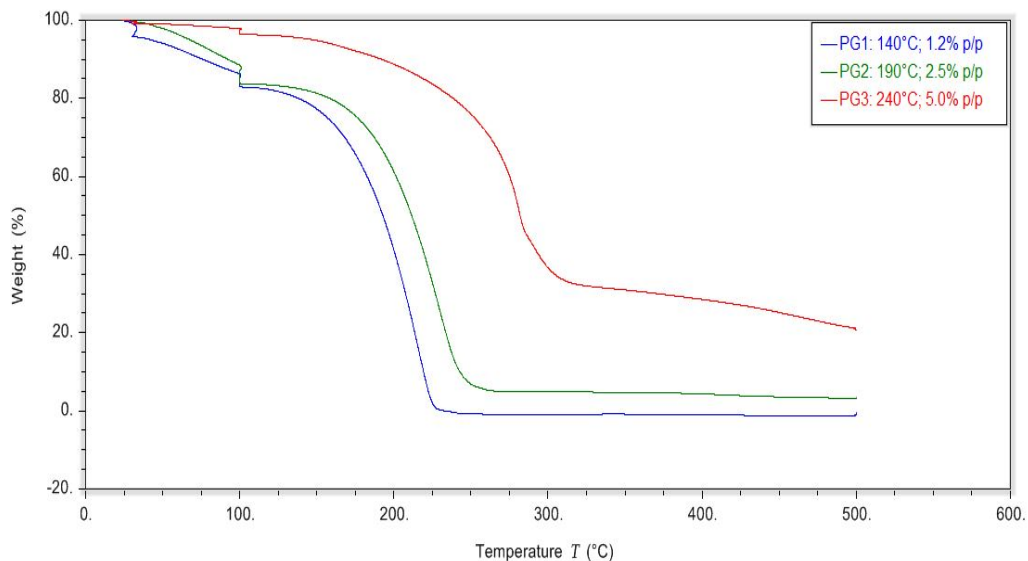
A temperaturas bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares están “congelados”. La variación de la capacidad calorífica con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a 38.05°C para este poliglicerol, empiezan algunos movimientos de segmentos de las cadenas del polímero aumentando el volumen libre, haciéndose el material más blando. En el rango de temperaturas de 50°C a 150°C se aprecia un pico endotérmico que corresponde al flujo de calor absorbido por el polímero que evapora moléculas de agua que están presentes en el producto.

Al llegar a una temperatura de 200°C, se nota un cambio abrupto en la curva, donde inicia un nuevo pico endotérmico lo cual se debe a que se sobrepasó la temperatura a la cual se sintetizó el poliglicerol, dando lugar para que ocurra posiblemente una nueva reacción lo cual hace que la muestra absorba el flujo de calor. Cuando el polímero ya no reacciona más, empieza el proceso de equilibrio de flujo calórico de la curva (en este caso a una temperatura de 275°C) hasta pasar a un comportamiento exotérmico que indica la degradación del material a 300°C aproximadamente.

3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

Se eligieron tres poligliceroles representativos. Un mínimo (PG1: 140°C; 1,2%p/p), un máximo (PG2: 250°C; 2,5%p/p) y un intermedio (PG3: 240°C; 5,0%p/p) en relación de las temperaturas con el porcentaje de catalizador para realizarles un análisis termogravimétrico y así conocer cómo es la pérdida de masa en función de la temperatura los cuales se representan en el termograma de la figura 12.

Figura 12. Termograma de los poligliceroles de relaciones (PG1: 140°C; 1,2%p/p), (PG2: 190°C; 2,5%p/p) y (PG3: 240°C; 5,0%p/p).



En el termograma anterior se ve que la curva del poliglicerol de temperatura 240°C y concentración 5%p/p es diferente a las otras dos que tienen diferente temperatura y concentración, hecho que hace notar que las propiedades térmicas del material se ven afectadas por la cantidad de catalizador.

La forma de las curvas del TGA reveló el comportamiento térmico en tres etapas para las tres muestras examinadas. Se realizó un aumento de 10°C/min hasta 30°C con una isoterma de 10 minutos, luego se aumentó 10°/min hasta 100°C

dejando nuevamente una isoterma de 10 minutos y finalmente se aumentó la temperatura hasta 500°C a razón de 10°/min. La primera etapa que finaliza a los 100°C, representa la deshidratación del material con un aproximado de 20% de pérdida de peso para las muestras PG1 y PG2 y 3% para PG3. La segunda etapa que se encuentra desde una temperatura de 100°C hasta 300°C, con una pérdida de peso del 79,65% para el PG1, un 77,02% de para la muestra PG2 mientras que la muestra PG3 es del 60%. En esta etapa se presenta la mayor pérdida de peso la cual se debe probablemente a una suma de fenómenos que influyen a este efecto en los cuales se incluyen el arrastre de moléculas debido al flujo de nitrógeno, una posible reacción del material debido a la temperatura y un efecto dominante al final que es la degradación del material. En la tercera etapa no se presenta una pérdida significativa de peso en comparación con la segunda etapa.

A 300°C aproximadamente, se presenta la degradación del poliglicerol para las muestras PG1 y PG2 y el porcentaje restante pertenece a las cenizas; para la muestra PG3 la temperatura de degradación se encuentra por encima de 500°C indicando que el material tiene mejor resistencia térmica, de lo cual se puede decir que debido a que tiene un peso molecular y una viscosidad mayor que las otras 2 muestras de poliglicerol se requiere de un suministro energético mayor para poder romper las cadenas y hacer el poliglicerol más flexible para poder degradarlo por completo.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron poligliceroles con un catalizador básico por medio de una reacción de eterificación entre el glicerol y el hidróxido de sodio.

Se confirmó el avance de la reacción de polimerización propuesta, por medio de la espectroscopía infrarroja (IR) y por el índice de hidroxilo (IH). Sus propiedades térmicas se estudiaron con el Análisis Termogravimétrico (TGA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Igualmente se determinaron los valores de viscosidad de todas las reacciones con el fin de proporcionar datos para posteriores estudios en la síntesis de poligliceroles y además se confirmó que el uso de la herramienta de espectrometría de masas como MALDI-TOF puede proporcionar información detallada no solo de pesos moleculares si no también puede brindar información de la estructura del producto.

La dependencia de la polimerización con respecto a la temperatura y la concentración se vio favorecida a altas temperaturas, donde se evidenció que a temperatura de 240°C se evidencia mejor el avance de la reacción. Además, con un 2,5%p/p de catalizador, el comportamiento del proceso de polimerización de las reacciones muestran un mejor proceder reflejándose en el espectro de infrarrojo.

5. RECOMENDACIONES

Utilizar en posteriores investigaciones, relaciones de porcentaje de catalizador diferentes a las estudiadas en el presente trabajo, como por ejemplo, variaciones en puntos cercanos al 2,5%p/p de catalizador, para la optimización y mejor rendimiento en la reacción de polimerización de este tipo de poligliceroles.

También se recomienda realizar reacciones con variaciones en la temperaturas en un rango entre 220°C y 250°C y variaciones en la presión de operación del sistema, para así estudiar y analizar el comportamiento del proceso de polimerización y el efecto que se tiene sobre la velocidad de reacción, con el fin de establecer parámetros de control de calidad del producto, con miras a una aplicación industrial de estos materiales.

Afianzar en el estudio de la técnica de Espectrometría de masas (MALDI-TOF) para un mejor análisis y obtención de resultados requeridos en la caracterización del material producido.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] S. Salehpour and M. A. Dubé, "Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 212, no. 12, pp. 1284–1293, 2011.
- [2] D. F. Martinez Martinez, "Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC," 2013.
- [3] C. A. Bravo Sanabria and L. C. Solano Delgado, "Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entre cruzante," 2013.
- [4] L. Wade, *Química Organica*, vol. 1. PEARSON, 2011.
- [5] D. Wayne, "Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters," vol. 2, no. 12, pp. 0–6, 2003.
- [6] A. O'Daly, *The Elements Series: Sodium*, Illustrate. 2002.
- [7] T. Brown, B. Bursten, and E. LeMay, *Química. La ciencia central*, 9th ed. PEARSON, 2004.
- [8] N. Garti, A. Aserin, and B. Zaidman, "Polyglycerol esters: Optimization and techno-economic evaluation," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 58, no. 9, pp. 878–883, 1981.
- [9] J. a. Sauer, *Polymer Science and Technology*, vol. 74, no. 2. 1985.
- [10] C. Márquez-Alvarez, E. Sastre, and J. Pérez-Pariente, "Solid Catalysts for the Synthesis of Fatty Esters of Glycerol, Polyglycerols and Sorbitol from Renewable Resources," *Top. Catal.*, vol. 27, no. 1–4, pp. 105–117, 2004.
- [11] Z. Gholami, A. Z. Abdullah, and K. T. Lee, "Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, no. July 2016, pp. 327–341, 2014.
- [12] A. M. Ruppert, J. D. Meeldijk, B. W. M. Kuipers, B. H. Erné, and B. M.

- Weckhuysen, "Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: New mechanistic aspects and related colloidal particle formation," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, no. 7, pp. 2016–2024, 2008.
- [13] C. Miner and Dalton NN, "Glycerine: An Overview," *Chem Soc Monogr.* 1953, vol. 117, no. 212, p. 13, 1953.
- [14] H. Pasch and W. Schrepp, *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [15] S. Hosseini, F. Ibrahim, I. Djordjevic, M. M. Aeinehvand, and L. H. Koole, "Structural and end-group analysis of synthetic acrylate co-polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry: Distribution of pendant carboxyl groups," *Polym. Test.*, vol. 40, pp. 273–279, 2014.
- [16] C. Ardila Suárez, "Synthesis, characterization and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: Polyglycerol, hydrogels and oil-gels," Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [17] M. D. B. Suriñach Cornet Santiago Bordas Alsina, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora, "La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 31, pp. 11–17, 1992.
- [18] E. Rodríguez, "Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico," *Métodos y Mater.*, pp. 26–32, 2012.
- [19] M. Maminski, R. Szymanski, P. Parzuchowski, A. Antczak, and K. Szymona, "Hyperbranched polyglycerols with bisphenol a core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives," vol. 7, no. 2010, pp. 1440–1451, 2012.

BIBLIOGRAFÍA

ABIÁN, J., CARRASCAL, M., & GAY, M. Introducción a la Espectrometría de masas para la caracterización de Péptidos y proteínas en Proteómica. *Septo*, 2, 16–34. 2008

ADELI, M., NAMAZI, H., DU, F., HÖNZKE, S., HEDTRICH, S., KEILITZ, J., & HAAG, R.. Synthesis of multiarm star copolymers based on polyglycerol cores with polylactide arms and their application as nanocarriers. *RSC Adv.*, 5(20), 14958–14966. 2015.

ARDILA SUÁREZ, C. *Synthesys, characterization and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: Polyglycerol, hydrogels and oil-gels.* Universidad Industrial de Santander. 2014

ATAEI, S., YAHYA, R., & GAN, S. N. Palm Oleic Acid Based Alkyds: Effect of the Fatty Acid Content on the Polyesterification Kinetics. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2), 540–545. 2011.

AYOUB, M., KHAYOON, M. S., & ABDULLAH, A. Z. Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. *Bioresource Technology*, 112, 308–312. .2012.

BRAVO SANABRIA, C. A., & SOLANO DELGADO, L. C. *Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entre cruzante.* *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2013.

BROWN, T., BURSTEN, B., & LEMAY, E. *Química. La ciencia central* (9th ed.).

PEARSON.2004.

CORMA CANOS, A., IBORRA, S., & VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), 2411–2502. 2007.

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

GHOLAMI, Z., ABDULLAH, A. Z., & LEE, K. T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39(July 2016), 327–341. 2014.

HATTORI, H. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 537–558. 1995

HOSSEINI, S., IBRAHIM, F., DJORDJEVIC, I., AEINEHVAND, M. M., & KOOLE, L. H. Structural and end-group analysis of synthetic acrylate co-polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry: Distribution of pendant carboxyl groups. *Polymer Testing*, 40, 273–279. 2014

LI, L. *Maldi Mass for Synthetic Chemical Analysis*. 2010

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C., SASTRE, E., & PÉREZ-PARIENTE, J. Solid Catalysts for the Synthesis of Fatty Esters of Glycerol, Polyglycerols and Sorbitol from Renewable Resources. *Topics in Catalysis*, 27(1-4), 105–117. 2004

Martinez Martinez, D. F. *Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de*

diferentes formulaciones como plastificante de PVC. Journal of Chemical Information and Modeling. 2013.

MINER, C., & DALTON NN. Glycerine: An Overview. *Chem Soc Monogr.* 1953, 117(212), 13. 1953

O'Daly, A. *The Elements Series: Sodium.* (M. Cavendish, Ed.) (Illustrate). 2002.

PASCH, H., & SCHREPP, W. *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers.* Springer Science & Business Media. 2003

PICO VEIGA, M. P. *Aprovechamiento de la glicerina por eterificacion.* Madrid. 2013

RODRÍGUEZ, E. Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos Y Materiales*, 26–32. 2012

RUPPERT, A. M., MEELDIJK, J. D., KUIPERS, B. W. M., ERNÉ, B. H., & WECKHUYSEN, B. M. Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: New mechanistic aspects and related colloidal particle formation. *Chemistry - A European Journal*, 14(7), 2016–2024. 2008

SALEHPOUR, S., & DUBÉ, M. A. Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(12), 1284–1293. 2011

SALEHPOUR, S., ZULIANI, C. J., & DUBÉ, M. A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(1), 92–99. 2012

Sauer, J. a. (1985). *Polymer Science and Technology. Materials Science and*

Engineering (Vol. 74).

SIVAIAH, M. V., ROBLES-Manuel, S., VALANGE, S., & BARRAULT, J. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, 198(1), 305–313. 2012

SURIÑACH Cornet Santiago BORDAS Alsina, N. CLAVAGUERA, M. T. CLAVAGUERA-MORA, M. D. B. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio* , 31, 11–17.

WADE, L. *Química Organica* (Vol. 1). PEARSON. 2011

WAYNE, D. Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters, 2(12), 0–6.2003

ANEXOS

ANEXO A. Protocolo para la obtención del poliglicerol.

El siguiente fue el protocolo para la obtención del poliglicerol base.

1. Calentar el reactor por medio del baño de aceite, donde previamente se adiciona 500 ml de glicerol seco hasta la temperatura de reacción (140°C, 190°C o 240°C). Dentro del reactor se burbujea nitrógeno tanto para mantener un ambiente inerte como para un contacto mayor entre los reactivos; y con la bomba se genera una presión de vacío de 21 in Hg.
2. Luego cuando se alcanza y se estabiliza la temperatura deseada, se adiciona el Hidróxido de Sodio como catalizador a la concentración que requiera la reacción (1,2% p/p, 2,5% p/p o 5,0% p/p).
3. El tiempo de reacción se estableció en 6 horas para que el polímero obtenido tenga la fluidez necesaria para que pueda ser caracterizado fácilmente, de lo contrario llegará al punto de gel.
4. Durante el tiempo de reacción se toman muestras de 5 ml dentro de un rango entre 20 y 45 minutos cada una.

Imagen A1. Muestras de síntesis de poliglicerol.



ANEXO B. Cálculos de las relaciones propuestas del desarrollo experimental.

El procedimiento que se lleva a cabo para calcular la cantidad de catalizador para un poliglicerol de 1,2% p/p a 140°C es el siguiente:

1. Se determina la cantidad de glicerol en gramos que se adiciona al reactor. Para conocer dicho valor se pesa el recipiente que contiene el glicerol, luego se agrega al reactor y se pesa nuevamente el remanente del recipiente.

$$\text{Peso Glicerol (recipiente lleno)} = 644,72 \text{ g}$$

$$\text{Peso Glicerol (remanente)} = 39,99 \text{ g}$$

$$\text{Peso neto Glicerol} = 644,72 - 39,99 \text{ g}$$

$$\text{Peso neto Glicerol} = 604,73 \text{ g}$$

2. Se calcula la cantidad de Hidróxido de Sodio que se debe adicionar:

$$\%p/p = \frac{\text{Masa Catalizador}}{\text{Masa Catalizador} + \text{Masa reactivo}} \times 100\%$$

$$1,2\% = \frac{\text{Masa Catalizador}}{\text{Masa Catalizador} + \text{Masa reactivo}} \times 100\%$$

$$1,2 (\text{Masa Catalizador} + \text{Masa reactivo}) = 100 \times \text{Masa Catalizador}$$

$$1,2 \times \text{Masa reactivo} = 100 \times \text{Masa Catalizador} - 1,2 \times \text{Masa Catalizador}$$

$$1,2 \times \text{Masa Catalizador} = \text{Masa Catalizador} (100 - 1,2)$$

$$\text{Masa Catalizador} = \frac{1,2 \times \text{Masa reactivo}}{100 - 1,2}$$

$$\text{Masa Catalizador} = \frac{1,2 \times 604,73}{100 - 1,2} = 7,34 \text{ g NaOH}$$

Tabla B1. Cantidad de catalizador adicionado en la síntesis de poligliceroles.

| CONDICIONES DE REACCION | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|---------|---------|
| CONCENTRACION NaOH (% p/p) | TEMPERATURA (°C) | | |
| | 140 | 190 | 240 |
| 1,2 | 7,34 g | 7,31 g | 7,25 g |
| 2,5 | 15,43 g | 15,63 g | 15,29 g |
| 5 | 31,48 g | 31,55 g | 31,51 g |

ANEXO C. Protocolo para el cálculo de índice de Hidroxilo.

Para realizar el cálculo del índice de hidroxilo se basó en la norma ASTM D 4274-11, con la que se realizó el siguiente procedimiento:

1. Preparación del agente de acetilación: Se prepara el agente de acetilación mezclando 55,11 ml de piridina con 7 ml de solución de anhídrido acético.
2. Indicador: El indicador se prepara mezclando 5 ml de piridina con 0,05 g de fenolftaleína.
3. Se supone un valor de índice de hidroxilo cercano al valor de índice de hidroxilo del glicerol (1800 [mg KOH/g]) para cada una de las muestras de cada reacción. Se tomaron de cada reacción 5 muestras, la muestra inicial, la muestra final y 3 muestras intermedias.
4. Se pesan las muestras en recipientes de 200 ml aproximadamente, el peso de cada muestra se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación proporcionado por la norma:
$$\text{peso de la muestra} = \frac{561 \times 0,68}{\text{Valor índice de hidroxilo estimado} \times 3}$$

Nota: El denominador se encuentra multiplicado por tres debido a que se utilizó una reducción de la norma a un tercio debido a la capacidad limitada de los reactores.
5. Se adicionan 6,66 ml del agente de acetilación a cada botella con las muestras y también se agrega esta misma cantidad a 2 recipientes adicionales sin muestra los cuales serán los blancos de la prueba.
6. Se tapan los recipientes y se agitan hasta que el agente de acetilación se disuelva completamente con la muestra, luego se colocan todos los recipientes incluyendo los blancos de la prueba en una bolsa de tela y se dejan en un baño de agua aproximadamente a 98°C durante 2 horas.
7. Transcurridas las 2 horas, se retiran los recipientes de la bolsa de tela y se dejan enfriar a temperatura ambiente, luego se le adicionan 8,33 ml de agua

destilada a cada uno de los recipientes enjuagando la tapa y las paredes del recipiente.

8. A cada uno de los recipientes se les adiciona hielo limpio (agua destilada) picado de una capa de aproximadamente 3 centímetros, luego se adiciona 0,33 ml del indicador.
9. En este paso, se procede a titular las muestras con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,5 N, lo primero que se titula son los 2 blancos de la prueba. Por medio de una bureta se deja gotear la solución de hidróxido de sodio a cada recipiente, agitándolo hasta que la muestra se torne de un color rosado pálido. En ese momento se detiene el goteo de la solución y se mira el volumen consumido para la muestra.
10. Para calcular el valor de índice de hidroxilo, se promedian los 2 volúmenes de solución de NaOH requeridos por los blancos y de igual manera se titulan los recipientes con las muestras y de nuevo se tiene en cuenta el volumen consumido de la solución para el cálculo de índice de hidroxilo por medio de la siguiente formula:

$$\text{Numero de Hidroxilo} = \frac{(A - B)Nx56,1}{\text{Peso de la muestra}}$$

Dónde:

A= Volumen promedio consumido por los blancos de la prueba.

B= Volumen consumido de la muestra

N= La normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

Para que la prueba sea válida, el volumen consumido de solución de la muestra debe ser más del 80% del volumen promedio requerido por los blancos de la muestra, de lo contrario, se debe suponer unos nuevos valores de índice de hidroxilo y realizar nuevamente el procedimiento.

Cálculo del valor de índice de hidroxilo para la reacción a 240 °C y 5 % p/p de hidróxido de sodio:

Se preparó el agente de acetilación y el indicador, se supuso los siguientes valores de índice de hidroxilo y se calculó el peso sugerido de cada muestra:

Muestra 1 (Inicial): 1500

Muestras 2: 1450

Muestra 3: 1400

Muestra 4: 1200

Muestra 5 (Final): 1100

$$\text{Peso muestra 1} = \frac{561 \times 0,98}{1500 \times 3} = 0,1222 \text{ g}$$

$$\text{Peso muestra 2} = \frac{561 \times 0,98}{1450 \times 3} = 0,1264 \text{ g}$$

$$\text{Peso muestra 3} = \frac{561 \times 0,98}{1400 \times 3} = 0,1309 \text{ g}$$

$$\text{Peso muestra 4} = \frac{561 \times 0,98}{1200 \times 3} = 0,1527 \text{ g}$$

$$\text{Peso muestra 5} = \frac{561 \times 0,98}{1100 \times 3} = 0,1666 \text{ g}$$

Peso realmente medido:

Muestra 1 (Inicial): 0,1220 g

Muestras 2: 0,1261 g

Muestra 3: 1308 g

Muestra 4: 0,1526 g

Muestra 5 (Final): 0,1664 g

Luego de preparar los blancos, y dejarlos en el baño de agua caliente junto con los otros recipientes con las muestras durante 2 horas, se les adiciono el agua

destilada, el hielo y el indicador y procedió a la titulación obteniendo como resultado:

Volumen consumido de solución 0,5 N de NaOH:

Blanco 1: 32 ml

Blanco 2: 32,6 ml

$$\text{Volumen consumido promedio} = \frac{32 + 32,6}{2} = 32,3 \text{ ml}$$

$$\text{Volumen mínimo requerido de las muestras} = 32,3 \times 0,8 = 25,84 \text{ ml}$$

Muestra 1: 26 ml

Muestra 2: 25,9 ml

Muestra 3: 25,9 ml

Muestra 4: 25,7 ml

Muestra 5: 25,8 ml

Teniendo los volúmenes y comprobando que las muestras están en el margen de requerimiento mínimo de volumen consumido se procede a calcular los valores de índice de hidroxilo:

$$\text{Muestra 1} = \frac{(32,3 - 26) \times (0,5) \times (56,1)}{0,1220} = 1448,48$$

$$\text{Muestra 2} = \frac{(32,3 - 25,9) \times (0,5) \times (56,1)}{0,1261} = 1423,63$$

$$\text{Muestra 3} = \frac{(32,3 - 25,9) \times (0,5) \times (56,1)}{0,1308} = 1372,47$$

$$\text{Muestra 4} = \frac{(32,3 - 25,7) \times (0,5) \times (56,1)}{0,1526} = 1213,17$$

$$\text{Muestra 1} = \frac{(32,3 - 25,8) \times (0,5) \times (56,1)}{0,1664} = 1095,70$$

ANEXO D. Espectro infrarrojo de las reacciones realizadas a diferentes temperaturas y concentraciones.

Figura D1. Espectro infrarrojo 240°C y 5%p/p.

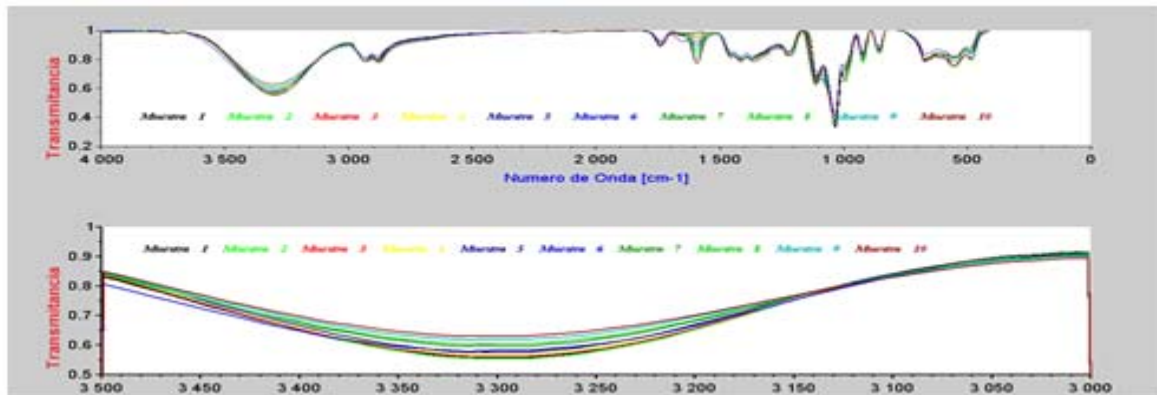
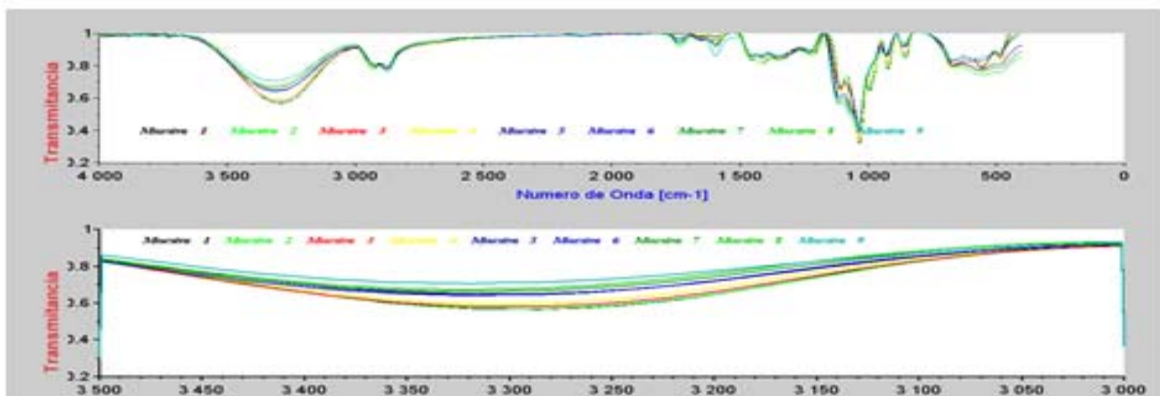


Figura D2. Espectro infrarrojo 240°C y 1.2%p/p.



Las figuras 1 y 2 corresponden al poliglicerol sintetizado a una temperatura de 240°C con una concentración de 5%p/p y 1.2%p/p, en el cual se evidencia con claridad un decrecimiento de la banda del enlace O-H como consecuencia del avance de la reacción de polimerización, disminución que se puede rectificar con el cálculo del valor de índice de hidroxilo realizado para estas reacciones.

Figura D3. Espectro infrarrojo 190°C y 5%p/p.

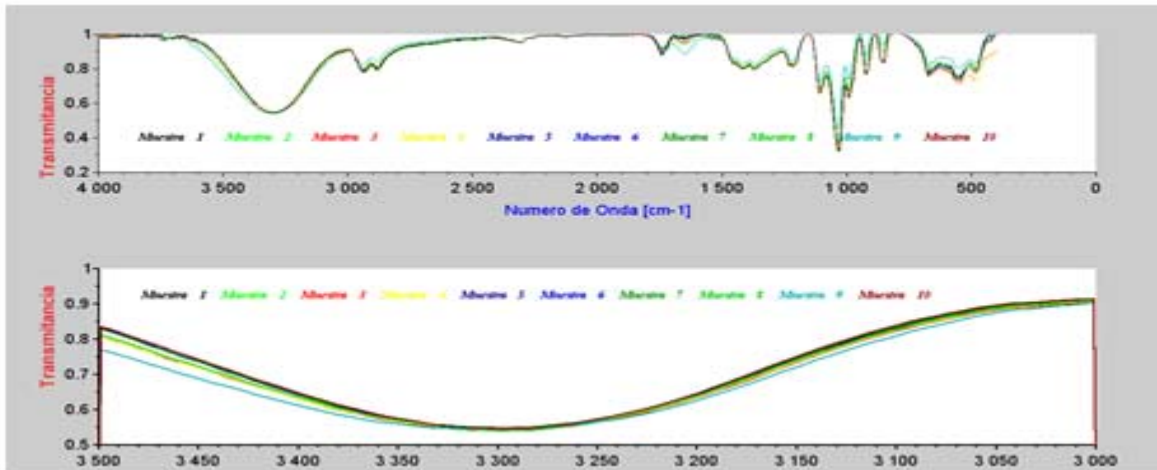


Figura D4. Espectro infrarrojo 190°C y 2.5%p/p.

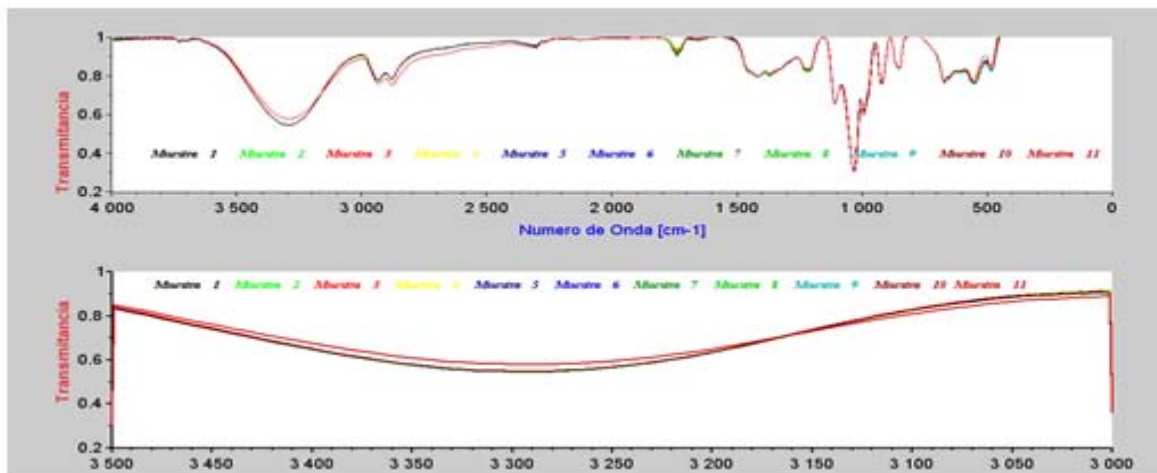
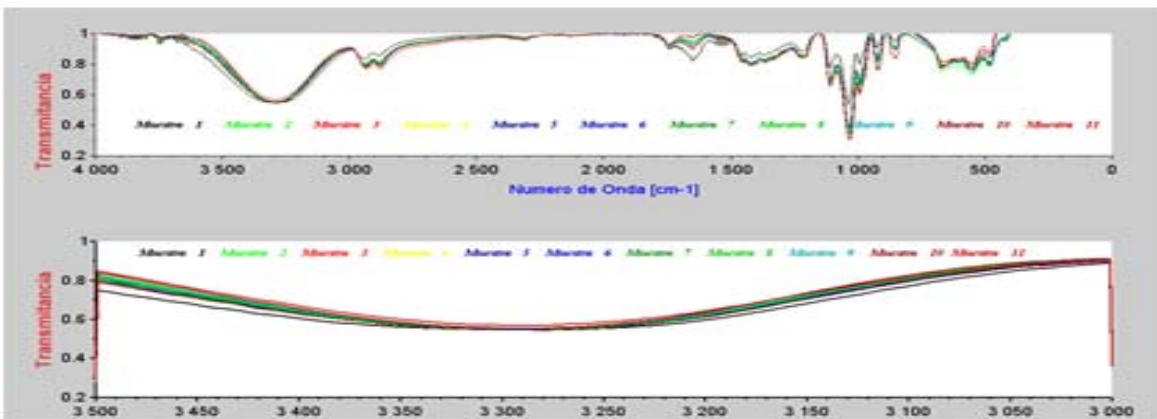


Figura D5. Espectro infrarrojo 190°C y 1.2%p/p.



Las figuras 3, 4 y 5 corresponden al poliglicerol sintetizado a 190°C con una concentración de catalizador de 5%p/p, 2.5%p/p y 1.2%p/p respectivamente. Analizando la banda del enlace O-H, que es el de más interés, se observa que las curvas están sobrepuestas, lo cual indica una baja velocidad de reacción debido a que hay poca disminución de moléculas de O-H. Solo en la figura 4 se puede observar una curva sobresaliente que corresponde a la muestra final de la reacción realizada a 2,5%p/p con lo que se puede decir que la reacción tiene un mejor comportamiento a esta condición.

Figura D6. Espectro infrarrojo 140°C y 5%p/p.

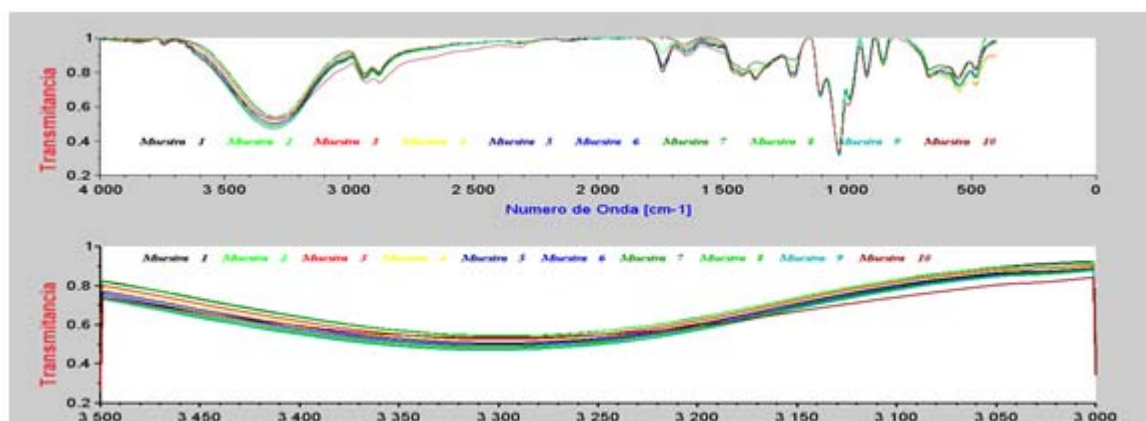


Figura D7. Espectro infrarrojo 140°C y 2,5%p/p.

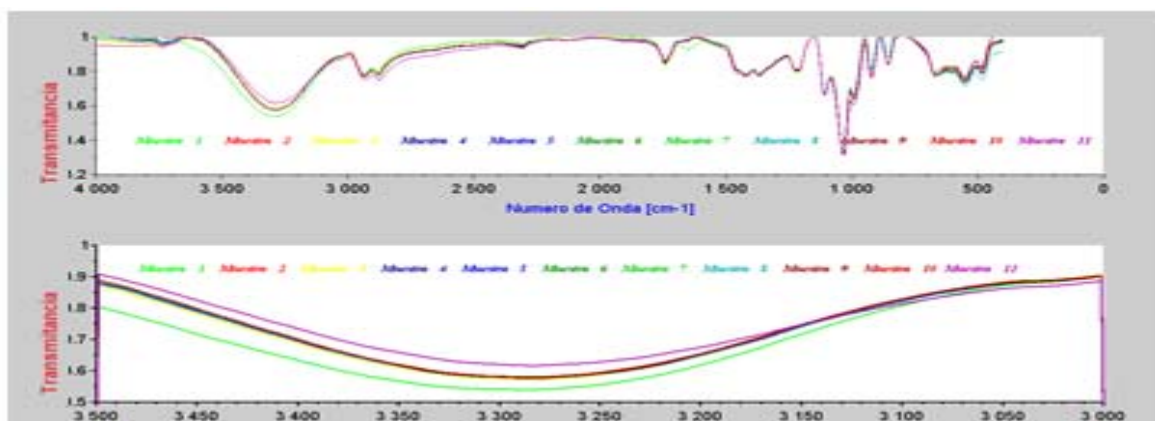
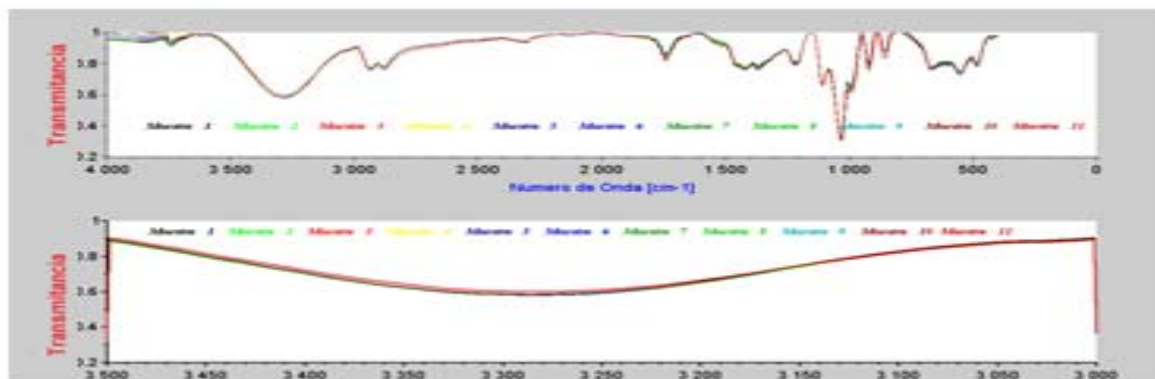


Figura D8. Espectro infrarrojo 140°C y 1,2%p/p.



Las figuras 6, 7 y 8 representan los poligliceroles sintetizados a 140°C con una concentración de catalizador de 5%p/p, 2.5%p/p y 1.2%p/p respectivamente. Se puede notar que la gráfica 7, reacción sintetizada con hidróxido de sodio a una concentración de 2.5 %p/p, presenta un mejor comportamiento que la gráfica de las otras dos reacciones, donde se puede evidenciar la disminución de la banda del enlace O-H, con lo que se concluye que su velocidad de reacción es mayor que el poliglicerol sintetizado con 5%p/p de catalizador.

ANEXO E. Prueba de índice de hidroxilo.

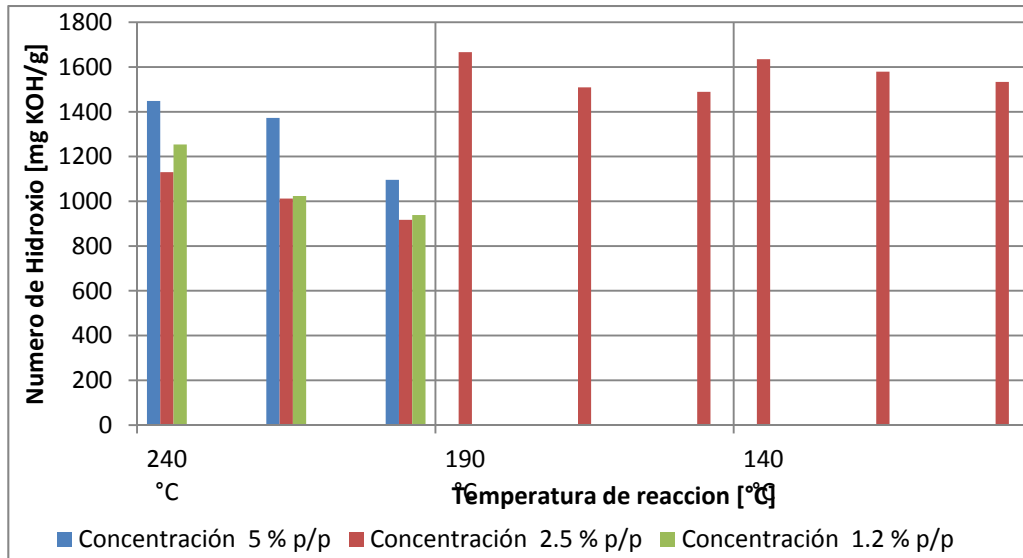
Tabla E1. Prueba de índice de hidroxilo para las muestras elegidas.

| Temperatura [°C] | Tiempo de reacción [minutos] | Índice de hidroxilo [mg KOH/g] |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 240 | 20 | 1129.85 |
| | 100 | 1011.99 |
| | 200 | 917.05 |
| 190 | 20 | 1666.2 |
| | 100 | 1509.25 |
| | 200 | 1489.07 |
| 140 | 45 | 1634.89 |
| | 225 | 1579.39 |
| | 450 | 1533.24 |

Tabla E2. Prueba de índice de hidroxilo para las muestras.

| Temperatura [°C] | Concentración [%p/p] | Índice de hidroxilo [mg KOH/g] |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 240 | 5% | 1448.48 |
| | | 1372.47 |
| | | 1095.7 |
| | 2,5% | 1129.85 |
| | | 1011.99 |
| | | 917.05 |
| | 1,2% | 1253.57 |
| | | 1023.52 |
| | | 938.32 |
| 190 | 2,5% | 1666.2 |
| | | 1509.25 |
| | | 1489.07 |
| 140 | 2,5% | 1634.89 |
| | | 1579.39 |
| | | 1533.24 |

Figura E1. Prueba de índice de hidroxilo para las muestras.



Observando los valores de índice de hidroxilo en las reacciones realizadas a 240°C, se puede deducir que la prueba que presenta una mayor velocidad de reacción es la que se realizó con un 2,5%p/p de catalizador, ya que esta reacción presenta valores menores de número de hidroxilo en cada una de las muestras, se indica un mayor avance en la reacción de polimerización implicando la pérdida de moléculas de agua en comparación con las reacciones que se realizaron a la misma temperatura pero con una concentración de catalizador de 1,2% y 5%.

ANEXO F. Tabla de datos de la prueba de viscosidad.

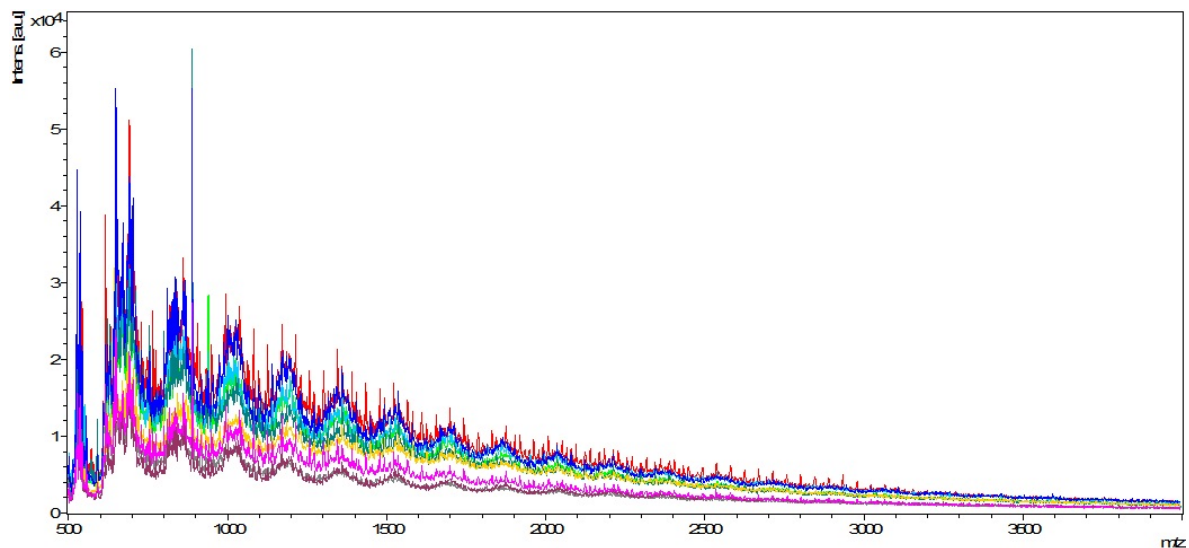
En la tabla se muestran los valores de los resultados obtenidos durante la medición de viscosidad de las muestras finales de cada reacción. Esta prueba se realizó a 80°C.

Tabla F3. Tabla de viscosidades de los poligliceroles.

| <i>Muestra</i> | <i>Viscosidad (cP)</i> | <i>Velocidad (RPM)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | <i># Aguja</i> |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 12192.00 | 80 | 80 | 16 |
| 2 | 346.80 | 80 | 80 | 18 |
| 3 | 12144 | 80 | 80 | 16 |
| 4 | 168.40 | 80 | 80 | 18 |
| 5 | 4912.00 | 80 | 80 | 34 |
| 6 | 74.00 | 80 | 80 | 18 |
| 7 | 85.20 | 80 | 80 | 18 |
| 8 | 82.80 | 80 | 80 | 18 |
| 9 | 57.60 | 80 | 80 | 18 |

ANEXO G. Prueba de Espectrometría de masas (MALDI-TOF).

Figura G1. Espectro de masas de todas las muestras.



La figura representa los espectros de las muestras obtenidas por medio de MALDI-TOF del poliglicerol sintetizado a 240°C concentración 5%p/p, del cual no se puede dar un resultado detallado debido a la variabilidad que presenta la gráfica con respecto a las unidades de masa atómica (m/z), pero se puede evidenciar el aumento de la intensidad de cada gráfica en el cual se puede ver reflejado el avance de la reacción y además como se dijo en la sección 3.3, el estudio de los picos característicos muestran la adición de moléculas de diglicerol a la cadena del polímero. El grupo de investigación está realizando estudios más detallados con el fin de encontrar y utilizar el método que mejor se ajuste a los diferentes materiales sintetizados para obtener mejores resultados.

Método para la medición de peso molecular de polímeros por maldi-tof:

Para poligliceroles:

| | |
|--------------------------------|--|
| Características del polímero | Polímero altamente polar, caracterizado por la presencia de gran número de grupos hidroxilo |
| Sal | Cloruro de litio en agua |
| Matriz | 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB) La matriz se preparó en TA30 |
| Solvente | Agua destilada |
| Concentración de polímero | 1 mg/ml |
| Relación matriz /sal /polímero | 10:5:1 |
| Observaciones | La matriz, la sal y el polímero se aplican en el target sin dejar secar las capas, procurando que haya mezclado entre los tres componentes |

Preparación de las soluciones:

MATRIZ

Nombre: 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB)

Concentración: 20 mg/ml en TA30

Solvente TA30 (30:70 [v/v] Acetonitrilo: 0.1% TFA en agua) TFA: ácido trifluoroacético

- Preparación de 2.5 ml de TFA:

$$a. 2.5 \text{ ml } (0.3) =$$

$$0.75 \text{ ml de } 0.1 \% \text{ TFA en agua}$$

$$\text{Agua} = 0.7493 \text{ ml} = 749.3 \mu\text{l}$$

$$\text{TFA} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ ml} = 0.75 \mu\text{l}$$

$$b. 2.5 \text{ ml } (0.7) =$$

$$1.75 \text{ ml} = 1750 \mu\text{l de acetonitrilo}$$

- Preparación de 2.5 ml de DHB

$$2.5 \text{ ml} \left(\frac{20 \text{ mg}}{\text{ml}} \right) = 50 \text{ mg de DHB en TA30}$$

AGENTE IONIZANTE (SAL)

Nombre: Cloruro de Litio

Concentración: 0.5 M

Solvente: Agua Destilada

Preparación de 2.5 ml de sln LiCl

$$0.5 \frac{\text{mol}}{1 \times 10^3 \text{ ml}} \left(\frac{42.394 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = \frac{0.0211 \text{ g}}{\text{ml}} \times 2.5 \text{ ml} = 0.0530 \text{ g de LiCl}$$

POLÍMEROS

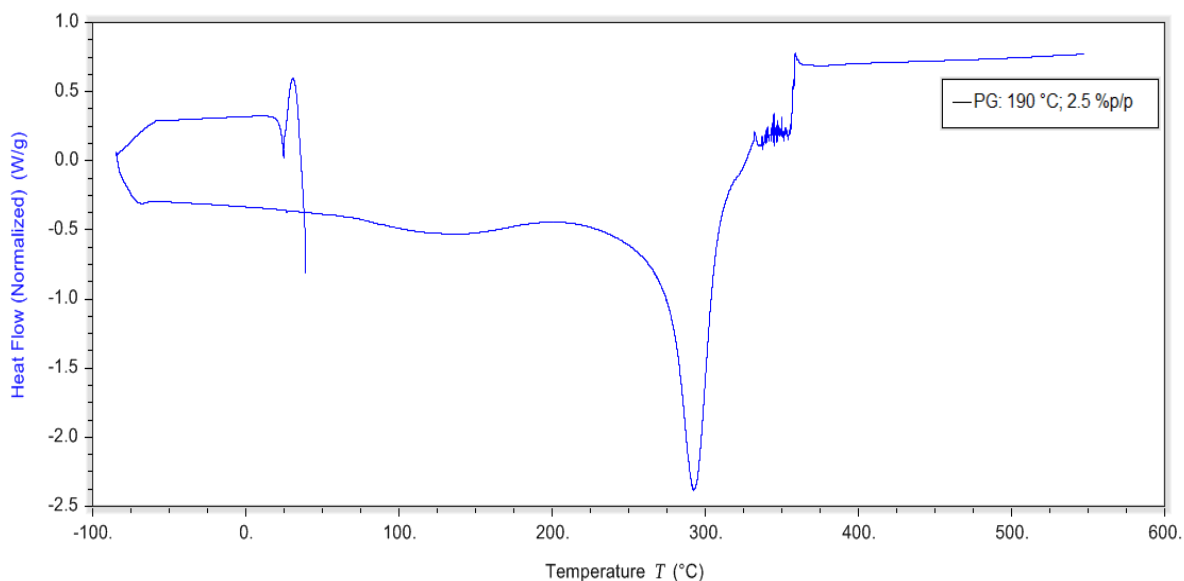
Concentración: 1 mg/ml. (Preparar de acuerdo al volumen de muestra requerido).

POLIGLICEROL

Se disponen en el target 1 μl de matriz. Sin dejar secar el solvente, adicionar 0.8 μl de LiCl y finalmente, sin dejar secar, adicionar 0.2 μl de polímero. Cuando esté totalmente seco el solvente, está lista la muestra para introducirla al equipo.

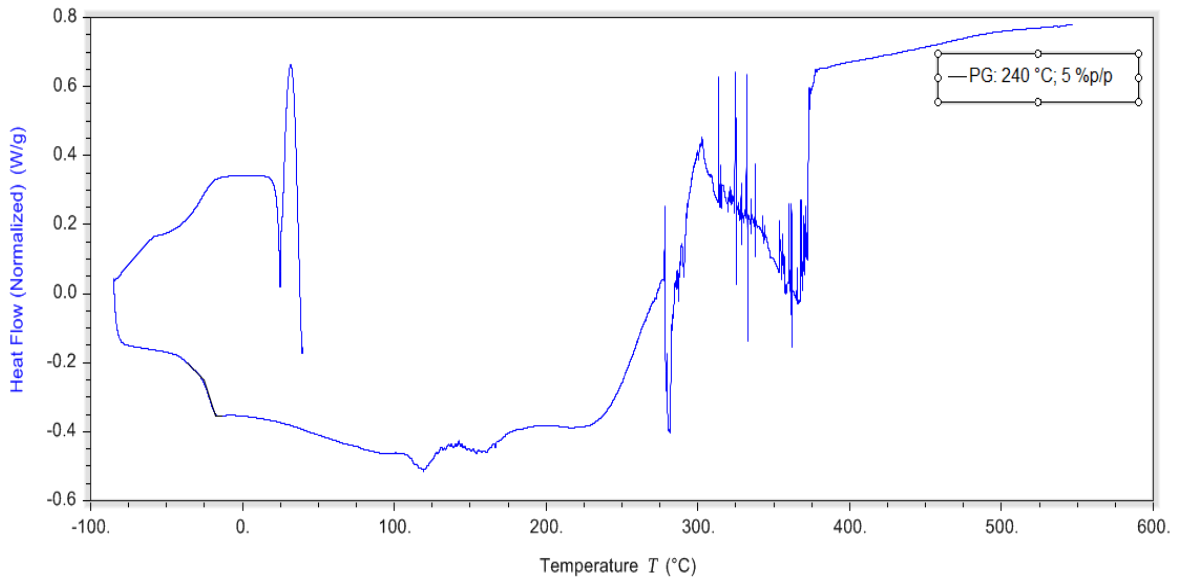
ANEXO H. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido para poligliceroles (PG1: 190 °C; 2.5 %p/p, PG2: 240 °C, 5 %p/p).

Figura H1. Termograma de calorimetría diferencial de barrido para poliglicerol 190 °C; 2.5 %p/p



El análisis de las transiciones endotérmicas y exotérmicas del poliglicerol sintetizado a una temperatura de 190°C y concentración de catalizador 2.5%p/p, revela un pico endotérmico en un rango de temperaturas de 75°C y 150°C donde se evaporizan moléculas de agua presentes, el cual demostró un comportamiento de la capacidad calorífica casi lineal hasta llegar al rango de temperaturas donde se elimina agua contenida en el polímero y al sobrepasar la temperatura a la cual se sintetizó la reacción, se observa otro pico endotérmico y el cambio drástico que presenta la curva que muestra la reacción del poliglicerol mientras sigue el suministro de calor hasta llegar a la temperatura (291,92°C), donde se detiene la reacción e inicia su proceso de degradación.

Figura H2. Termograma de calorimetría diferencial de barrido para poliglicerol 240 °C, 5 %p/p.



El termograma de las de las transiciones endotérmicas y exotérmicas del poliglicerol sintetizado a una temperatura de 240°C y concentración de catalizador 5%p/p, muestra varios picos endotérmicos, en donde el polímero presenta una temperatura de transición vítrea cercana a los -25°C, luego se presenta un comportamiento de absorción de energía como resultado de la eliminación de agua presente en el poliglicerol en el pico endotérmico que se observa justo después de los 100°C y vuelve a presentar un pequeño pico endotérmico a 157.65°C y luego se ve una curva pronunciada que comienza aproximadamente a los 225°C donde se ve que el flujo de calor empieza a equilibrarse, donde la curva empieza a mostrar posteriormente señales de ruido debido probablemente a interferencias del equipo.