

**FACTORES QUE AFECTAN LA POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL CRUDO  
PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIGLICEROL**

**JENNIFER PAOLA PINEDA MARTÍNEZ**

**JEIMMY ZULAY ROJAS CRISTANCHO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2013**

**FACTORES QUE AFECTAN LA POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL CRUDO  
PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIGLICEROL**

**JENNIFER PAOLA PINEDA MARTÍNEZ**

**JEIMMY ZULAY ROJAS CRISTANCHO**

**Trabajo presentado como requisito  
Para optar al título de Ingeniero Químico.**

**Director:**

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA, Ph.D.**

**Co Directores:**

**CAROLINA ARDILA SUÁREZ, Ingeniera Química**

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2013**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química que nos ofrecieron las herramientas y conocimientos para formarnos como profesionales integrales.

A la Ingeniera Carolina Ardila Suárez por compartirnos su conocimiento, dedicación, tiempo y brindarnos su apoyo, orientación y absoluta entrega a lo largo de este proyecto.

A los Doctores Álvaro Ramírez García y Gustavo Emilio Ramírez por permitirnos hacer parte del grupo de polímeros de la Escuela de Ingeniería Química y llevar a cabo el proyecto de Investigación.

A la química Nathalia Bedoya Carvajal por los conocimientos impartidos, su paciencia y colaboración para el entendimiento y desarrollo del proyecto de investigación.

A la química Mónica Hernández por su orientación y disposición en cada una de las etapas del proyecto.

Al Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (CICTA) de la Universidad Industrial de Santander y a la Coordinación de Inspección de Calidad de Ecopetrol S.A. por los servicios prestados.

A los técnicos Wilson Carreño y Eduardo Carreño por su colaboración y asistencia en el laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química.

Al Ingeniero Guillermo Aceros del laboratorio del Centro Integrado de Laboratorios de Ingeniería Química (CLIQ), por su especial colaboración.

*Dedicado,*

*A Dios*

*Por darme la fé, inteligencia, sabiduría, paciencia y entendimiento para culminar satisfactoriamente esta meta trazada.*

*A mi madre Alicia Cristancho Salamanca*

*Por darme a lo largo de estos años su inmenso amor, comprensión y consejos que me han permitido ser la persona que soy, gracias infinitas.*

*A mi padre Noé Rojas Gutiérrez*

*Por ser mi fuente de inspiración, porque me ha enseñado día a día que con perseverancia y esfuerzo todo se logra. Agradezco por su apoyo y su amor.*

*A mi hermano Cristhian Fernando Rojas*

*Quien llegó en el momento adecuado para darme la compañía y fuerza necesaria para seguir adelante, sin el este logro no sería posible. Gracias a mi manito por no dejarme desfallecer.*

*A mis hermanos Santiago y Camilo Rojas*

*Por su ternura y por dejar que sea su ejemplo a seguir. Los amo.*

*A mi segunda familia Luz marina González, Teófila Cristancho, Belarmino González*

*Por darme el ánimo y fuerzas necesarias para seguir mis sueños a pesar de las circunstancias, por acompañarme en el primer paso para hacer realidad esta meta .Muchas gracias.*

*A mis amigas*

*Por sus consejos, compañía y amistad incondicional. Las llevo en mi corazón.*

*A Carolina Ardila Suárez*

*Por compartir sus conocimientos y estar de principio a fin brindándome su apoyo, amistad y motivación para hacer realidad este proyecto de grado. Gracias Carito.*

*A todas aquellas personas que directa o indirectamente hicieron parte de este proceso.*

**Jeímmy.**

*Dedicado,*

*A Dios por demostrarme que todo lo que se quiere en la vida se puede lograr.*

*A mi familia por ser mi motor.*

*A mi papi por siempre creer en mí, por su continuo e inagotable esfuerzo para el logro de mis sueños.*

*A mi mami por depositar su entera confianza en mí, por no dejarme desfallecer nunca con sus palabras de aliento y sus oraciones.*

*A mis hermanas Melissa y Karen por lograr siempre sacarme una sonrisa incluso en los momentos difíciles por ser las mejores amigas y cómplices que se pueda tener, por escuchar mis largas y aburridas historias, por estar a mi lado.*

*A mi abuelita Mechitas que aunque ya no nos acompaña tengo la plena certeza que se siente orgullosa de este triunfo.*

*¡Es por ellos que soy lo que soy ahora. Los amo con mi vida!*

*A todas aquellas personas que me brindaron su sincera amistad los llevo en mi corazón.*

*Siempre sueña y apunta más alto de lo que sabes que puedes lograr.*

*(William Faulkner)*

*Paola P.*

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	18
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	20
1.1 GLICEROL CRUDO.....	20
1.1.1 Aplicaciones del glicerol crudo.....	20
1.2 EL POLIGLICEROL .....	21
2. METODOLOGÍA .....	24
2.1 MUESTRA .....	24
2.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL GLICEROL CRUDO .....	24
2.2.1 pH .....	24
2.2.2 Densidad.....	24
2.2.3 Humedad .....	25
2.2.4 Jabones .....	25
2.2.5 Metales.....	25
2.2.6 Cenizas .....	25
2.2.7 Glicerol.....	25
2.2.8 Metanol .....	25
2.2.9 Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).....	26
2.2.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	26
2.2.11 Análisis termo gravimétrico (TGA) .....	26
2.3 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR.....	26
2.3.1 Viscosidad .....	27
2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	27
2.4.1 Polimerización del glicerol. ....	28
2.5 CARACTERIZACIÓN DEL POLIMERO OBTENIDO.....	30
2.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	30
2.5.2 Índice de acidez.....	30
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	31

3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL GLICEROL CRUDO .....	31
3.1.1 pH .....	31
3.1.2 Densidad.....	31
3.1.3 Humedad .....	31
3.1.4 Jabones .....	31
3.1.5 Metales.....	32
3.1.6 Cenizas .....	32
3.1.7 Glicerol.....	32
3.1.8 Metanol .....	32
3.1.9 Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).....	33
3.1.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.1.10 Análisis termo gravimétrico (TGA). .....	34
3.2 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR.....	34
3.2.1 Viscosidad. ....	34
3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	35
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL OBTENIDO.....	37
3.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.4.2 Índice de acidez.....	39
CONCLUSIONES.....	41
RECOMENDACIONES .....	42
REFERENCIAS .....	43
ANEXOS.....	49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Síntesis del poliglicerol a partir de polimerización por etapas [6].....	22
Figura 2. Metodología utilizada en el desarrollo de la investigación. ....	24
Figura 3 Montaje utilizado para la polimerización de glicerol.....	29
Figura 4. Espectro infrarrojo, glicerol puro y glicerol crudo. ....	33
Figura 5. Curva TGA para el glicerol Crudo.....	34
Figura 6. Espectros infrarrojos diseño factorial.....	38
Figura 7. Resultados del índice de acidez .....	39

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones del diseño factorial $2^3$ .....	27
Tabla 2. Experimentos. ....	28
Tabla 3. Metales encontrados en el glicerol crudo.....	32
Tabla 4. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) .....	33
Tabla 6. Resultados de viscosidad experimentación preliminar.....	35
Tabla 7. Variable de respuesta, número de hidroxilo.....	35
Tabla 8. Estimación de los efectos de los factores. ....	36

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLO DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE HIDROXILO MEDIANTE INFRARROJO MEDIO .....	49
ANEXO B. DETERMINACIÓN SULFATO DE SODIO .....	50

## RESUMEN

**TITULO:** FACTORES QUE AFECTAN LA POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL CRUDO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIGLICEROL\*.

**AUTORES:**

Jennifer Paola Pineda Martínez  
Jeimmy Zulay Rojas Cristancho\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Glicerol Crudo, Número de hidroxilo, Poliglicerol, Polimerización por etapas, Ácidos Grasos Libres.

**Descripción:**

Debido a la alta producción de biodiesel en el mundo, hay una sobreoferta de glicerol crudo que genera efectos adversos que impactan al medio ambiente y al precio del glicerol crudo al convertirse en un residuo industrial. Una alternativa para transformar el glicerol crudo a productos de valor agregado para minimizar el exceso de glicerol y lograr que la producción de biodiesel sea económicamente rentable es la generación de nuevos materiales y compuestos poliméricos como el poliglicerol. Sin embargo, el glicerol crudo no polimeriza bajo las mismas condiciones del glicerol puro, por tal motivo se realizó una investigación experimental para determinar los factores que afectan la obtención de poliglicerol a partir de glicerol crudo mediante polimerización por etapas.

La investigación se desarrolló de acuerdo a la siguiente metodología experimental: caracterización fisicoquímica del glicerol crudo, experimentación preliminar (Polimerización directa del glicerol crudo), diseño de experimentos (Adición sistemática de los factores al glicerol puro) y caracterización del polímero obtenido. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor semi-batch. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de 150°C, presión de 0.334 atm y tiempo de reacción de 3 horas para aquellos experimentos que no llegaban al punto de gel. Los factores tenidos en cuenta para el diseño experimental fueron: ácido sulfúrico como catalizador, jabones y metales. Los resultados indican que de acuerdo al análisis estadístico y al análisis FTIR (espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier), los metales y la interacción metales-catalizador son los factores que tienen un efecto adverso en el número de hidroxilo además, el factor que afecta la producción de poliglicerol mediante la polimerización por etapas del glicerol crudo es el jabón.

---

**\*Proyecto de Grado**

**\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Álvaro Ramírez García. Codirector Ing. Carolina Ardila Suárez, PhD. Gustavo Emilio Ramírez García.**

## ABSTRACT

**TITLE:** THE FACTORS THAT AFFECT THE CRUDE GLYCEROL POLYMERIZATION FOR THE PRODUCTION OF POLYGLYCEROL\*.

**AUTHORS:**

Jennifer Paola Pineda Martínez  
Jeimmy Zulay Rojas Cristancho\*\*

**KEYWORDS:** Crude Glycerol, Hydroxyl number, Polyglycerol, Polymerization in stages, Free Fatty Acids.

**Description:**

Due to the high production of biodiesel in the world, there is an oversupply of crude glycerol that generates opposite effects that impact the environment and the crude glycerol's price to become an industrial waste. An alternative to transform crude glycerol to value-added products to minimize glycerol's excess and make biodiesel production economically viable is the generation of new materials and polymeric compounds such as polyglycerol. However, crude glycerol does not polymerize under the same conditions that pure glycerol, for this reason was necessary to do an experimental research to determine the factors that affect the polyglycerol's production from crude glycerol by polymerization in stages.

The research was developed according to the following experimental methodology: physicochemical characterization of crude glycerol, preliminary experiments (direct polymerization of crude glycerol), experimental design (systematic addition factors to pure glycerol) and the polymer's obtained characterization. The experiments were carried out in a semi-batch reactor. The reaction conditions were: temperature 150 ° C, pressure 0.334 atm and reaction time 3 hours for experiments that did not reach the gel point. The factors taken into account to the experimental design were: sulfuric acid as a catalyst, soaps and metals. The results shows that according to the statistical analysis and FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), metals and metal-catalyst interaction are the factors which have an adverse effect on the hydroxyl number, also the factor affecting polyglycerol production by polymerization in stages of crude glycerol is soap.

---

\*Thesis

\*\*Faculty of Engineering Physicochemica. School of Chemical Engineering . Director PhD. Álvaro Ramírez García. Codirector Ing. Carolina Ardila Suárez, PhD. Gustavo Emilio Ramírez García.

## NOMENCLATURA

**AGL** Ácidos Grasos Libres

**FAME** Fatty Acid Methyl Ester (Ésteres metílicos de los ácidos grasos)

**FID** Flame Ionization Detector (Detector de Ionización de llama)

**GC** Glicerol Crudo

**GC3H** Glicerol Crudo en reacción durante 3 horas

**GCCat** Glicerol Crudo, Catalizador 4,8% en peso

**GC1%Cat** Glicerol Crudo, Catalizador 1% en peso

**GP** Glicerol Puro

**GPCat** Glicerol Puro, Catalizador

**GPJ10** Glicerol Puro, Jabón 10%

**GPJ14** Glicerol Puro, Jabón 14%

**GPJ10Cat** Glicerol Puro, Jabón 10%, Catalizador

**GPJ14Cat** Glicerol Puro, Jabón 14%, Catalizador

**GPJ10M** Glicerol Puro, Jabón 10%, Metales

**GPJ14M** Glicerol Puro, Jabón 14%, Metales

**GPJ10MCat** Glicerol Puro, Jabón 10%, Metales, Catalizador

**GPJ14MCat** Glicerol Puro, Jabón 14%, Metales, Catalizador

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha intensificado la búsqueda de fuentes de energía a partir de recursos renovables. Tal es el caso de la producción de biodiesel a partir de grasas animales o aceites vegetales con un alcohol de cadena corta [1] mediante el proceso de transesterificación, por medio de catálisis ácida o alcalina. En la producción de biodiesel se obtiene como co-producto el glicerol en una relación másica biodiesel-glicerol de 1:10 [2]. El subproducto obtenido no es glicerol puro si no una mezcla de compuestos en la que prima el glicerol y recibe el nombre de glicerol crudo [3].

Como consecuencia de la alta producción de biodiesel en el mundo, hay una sobreoferta de glicerol crudo que genera efectos adversos que impactan al medio ambiente, el precio del glicerol y la industria del biodiesel [4]. Como solución se ha planteado en diferentes escenarios industriales y académicos desarrollar productos de alto valor a partir del glicerol [5]. Este trabajo de investigación busca contribuir al desarrollo de productos de alto valor agregado a partir del glicerol crudo como es el caso del poliglicerol.

En trabajos de investigación reportados en la literatura y actualmente en desarrollo se ha sintetizado poliglicerol a partir del glicerol puro [6]. Sin embargo, el glicerol crudo no polimeriza bajo las mismas condiciones. Debido a que obtener glicerol puro a partir de glicerol crudo es una alternativa costosa en términos de energía [7], se plantea entonces como propósito de investigación encontrar los factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para obtener poliglicerol. Si se conocieran los factores que impiden la polimerización del glicerol crudo, se podría, en posteriores trabajos de investigación, desarrollar procesos en los que se afecte el glicerol crudo para retirar los factores que impiden la polimerización y de esa manera obtener finalmente el poliglicerol.

Las preguntas de esta investigación se refieren a la determinación de la composición básica del glicerol crudo y una vez conocida la composición, la

determinación de los factores que afectan la polimerización. Para resolver las preguntas de investigación se procedió a realizar la caracterización fisicoquímica que permitiera establecer la composición de la mezcla, el pH y otras propiedades fisicoquímicas. Mediante el diseño factorial de experimentos se determinó el efecto relativo de cada uno de los componentes, de las interacciones entre los factores y las condiciones de reacción. En la ejecución del diseño experimental se partió de muestras de glicerol puro, a las que se añadieron sistemáticamente los componentes que conforman el glicerol crudo.

## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1 GLICEROL CRUDO

A diferencia del glicerol puro, el glicerol crudo contiene varias impurezas como: residuos de catalizador, residuos de metanol y subproductos que se forman durante la reacción de formación de biodiesel como: agua, jabones, ácidos grasos libres y sales [3]. La variación y cuantificación de las impurezas depende del tipo de aceite utilizado, las condiciones a las cuales se realiza el proceso y las condiciones de separación del biodiesel y el glicerol [8]. Los ácidos grasos libres (AGL) presentes en el glicerol crudo se producen por la hidrólisis de los triglicéridos; los jabones por otro lado, son producto de la saponificación de los AGL. En la síntesis tradicional de biodiesel, se utiliza metanol como reactivo en exceso y la cantidad de cenizas presentes en el glicerol crudo es variable y está compuesta principalmente por sales inorgánicas provenientes del catalizador generalmente de sodio o potasio [9]. El contenido de agua en el glicerol crudo se debe a la reacción que ocurre entre el catalizador y del alcohol que reaccionan formando metóxido de sodio y agua [10].

**1.1.1 Aplicaciones del glicerol crudo.** Tradicionalmente el glicerol crudo se purifica mediante destilación con alto vacío, proceso de alta demanda energética. Sin embargo, para algunas aplicaciones en la industria no es necesario purificar el glicerol [11]. Varios estudios han abordado la identificación de posibles usos para el glicerol crudo: producción de 1,2 - propanodiol [12], poliésteres, ácido láctico, síntesis de hidrógeno [3, 13,14], metanol, etanol, gas de síntesis [14], acroleína [15], alimentos para animales, codigestión, co-gasificación, y tratamiento de residuos [7]; el glicerol crudo también fue descrito como un aditivo de excelente calidad para la preparación del hormigón [16].

Echeverri *et al.* [17] emplean el glicerol crudo proveniente de la producción de biodiesel para la síntesis de mono y diglicéridos. La eterificación de glicerol es un proceso que convierte glicerol a mono, di, tri-éter de glicerol, útiles como aditivos de combustibles debido a sus buenas propiedades de mezcla y a sus altos números de cetano [3]. Los aditivos oxigenados para combustibles como triacetina [18] y cetales [19] también han sido estudiados. Asimismo, Frusteri *et al.* [20] investigaron la esterificación catalítica de glicerol con isobutileno para producir biocombustible.

Dada la naturaleza reducida de las cadenas de carbono del glicerol, muchos microorganismos pueden utilizarlo como única fuente de carbono y energía [21]. El glicerol ha sido empleado en procesos biotecnológicos para la síntesis de productos químicos valiosos a partir del glicerol crudo tales como la dihidroxiacetona, el ácido succínico, el ácido propiónico, el ácido cítrico, el polihidroxiálcanoato y biosurfactantes [22, 23]. El ácido eicosapentaenoico es un ácido graso poliinsaturado que se utiliza en la medicina, fue sintetizado por medio de un proceso con microhongos [24]. Chi *et al.* [25] estudiaron la producción de ácido docosahexaenoico por medio de un proceso de fermentación de microalgas; además, diferentes autores han estudiado la producción de plásticos como el PHB (poli (3-hidroxibutirato)) por fermentación bacteriana a partir del glicerol crudo, [11,12,16].

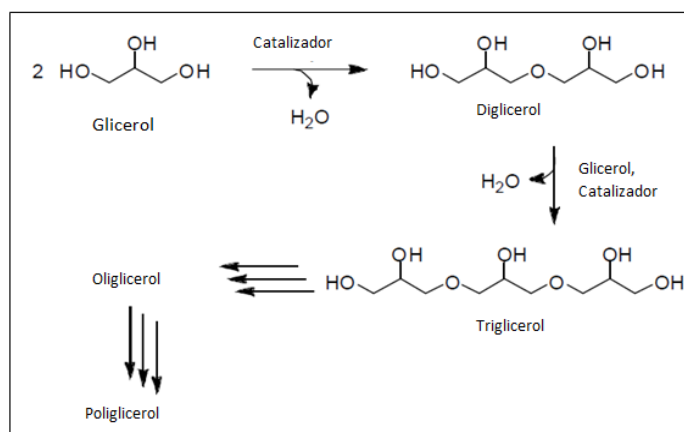
## **1.2 EL POLIGLICEROL**

El poliglicerol es biodegradable y biocompatible [26], contiene grupos hidroxilo unidos por un enlace éter. El poliglicerol es una mezcla compleja de oligómeros lineales, ramificados y cíclicos, la distribución de estructura y tamaño varía de acuerdo al método de producción [27].

La polimerización de glicerol ha sido ampliamente utilizada en la industria con un creciente interés debido a su biocompatibilidad y a la gran variedad de derivados dentro de los que se encuentran: surfactantes biodegradables, lubricantes, cosméticos y aditivos alimenticios, entre otros [28]. Los polímeros son materiales muy versátiles estos se adaptan a diferentes condiciones según el monómero y las condiciones a las cuales se obtenga.

Industrialmente, es producido mediante apertura de anillo del glicidol [29], obteniéndose polímeros de altos pesos moleculares y estrecha distribución de tamaños. No obstante, la producción de glicidol se realiza mediante métodos poco amigables con el medio ambiente. El poliglicerol además es producido a partir del carbonato de glicerol, que es un monómero no tóxico; sin embargo, los pesos moleculares de éstos monómeros son menores a los obtenidos en los poligliceroles provenientes del glicidol [30].

**Figura 1. Síntesis del poliglicerol a partir de polimerización por etapas [6]**



Por otro lado, el poliglicerol puede ser producido mediante polimerización por etapas del glicerol empleando catalizadores ácidos o básicos [27]. Esta reacción provoca la condensación o la deshidratación de dos moléculas de grupos alfa-hidroxi glicerol que resulta en un enlace éter entre las moléculas de glicerol y la liberación de agua [31] (Figura 1). Cuando la reacción ocurre entre los grupos

hidroxilo primarios se forma un producto lineal y si reaccionan los grupos hidroxilo secundarios se obtienen moléculas ramificadas.

Clacens *et al.* [28] estudiaron la eterificación directa de glicerol de poligliceroles con un bajo grado de polimerización (di-triglicerol) en presencia de catalizadores sólidos mesoporosos y en general, sólo oligómeros son sintetizados a partir del glicerol. Recientemente, Salehpour [6] estudió la polimerización de glicerol por etapas y logró obtener poligliceroles de alto peso molecular. Empleó diferentes catalizadores y concluyó que el ácido sulfúrico es el catalizador que muestra mejores resultados para obtener poliglicerol a partir del glicerol puro presentando mayores conversiones y mayores pesos moleculares. No obstante, la polimerización catalizada con ácido produce un poliglicerol de color oscuro [31]. Por otro lado, Seng *et al.* [32] estudiaron la polimerización de glicerol crudo usando microondas en presencia de los jabones que contiene el glicerol crudo como catalizador.

Los estudios nombrados anteriormente de manera complementaria contribuyen a al presente trabajo de investigación, el cual propone sintetizar poliglicerol a partir de glicerol crudo por medio de polimerización por etapas. Las variables que afectan el proceso de polimerización y la caracterización del polímero obtenido son objeto de estudio.

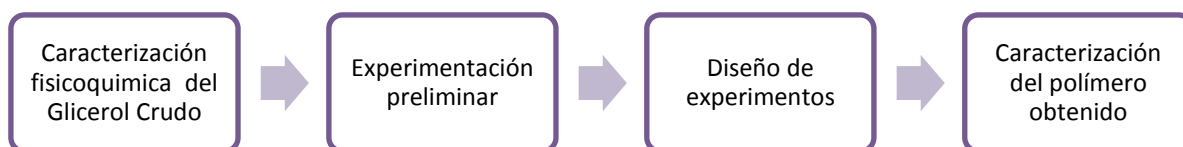
## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 MUESTRA

La muestra de glicerol crudo estudiada proviene de la planta BioSC S.A (Biocombustibles Sostenibles del Caribe). Este glicerol presenta consistencia viscosa, olor suave, color ambarino transparente y naturaleza homogénea.

Con el fin de caracterizar y analizar los factores que afectan la obtención de poliglicerol a partir de glicerol crudo mediante polimerización en masa, se desarrolló la metodología presentada en la Figura 2.

**Figura 2. Metodología utilizada en el desarrollo de la investigación.**



### 2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL GLICEROL CRUDO

Como punto de partida se determinó la composición del glicerol crudo.

**2.2.1 pH.** La determinación de pH se realizó por medio de un pHmetro *HANDYLAB* 1. Se tomaron 10 ml de muestra de glicerol crudo en un vaso de precipitado (Beaker) de 50 ml donde se introdujo el electrodo esperando un tiempo promedio de 5 minutos hasta conseguir la estabilidad del valor de pH, finalmente se realizó la medición.

**2.2.2 Densidad.** La medida de la densidad se llevó a cabo por medio de un picnómetro de 2 ml teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$\rho = \frac{W_{sustancia}}{W_{H_2O}} \quad (1)$$

$W_{sus}$ : Peso de la muestra de glicerol crudo

$W_{H_2O}$ : Peso del agua

**2.2.3 Humedad.** El porcentaje de humedad presente en el glicerol crudo se determinó con el titulador potenciométrico *Karl Fisher 870 KF Titrino plus de Metrohm*. Se tomó una alícuota del glicerol crudo y se tituló hasta el punto final usando el reactivo Karl Fisher. Este análisis se realizó en colaboración de la coordinación de inspección de calidad de *Ecopetrol S.A.*

**2.2.4 Jabones.** La determinación de jabones se llevó a cabo mediante la versión modificada del método AOC Cs 17-79 [33].

**2.2.5 Metales.** Se determinó mediante espectrometría de absorción atómica por plasma acoplado inducido, la presencia de Ca, K, Mg, y Na proveniente de la producción de biodiesel debido al catalizador utilizado y a posible contaminación durante el proceso. La medición se realizó en un espectrómetro *Perkin Elmer 5300 DV*, obteniendo los respectivos valores en [mg/kg] de cada metal de interés. Este análisis se realizó en colaboración de la coordinación de inspección de calidad de *Ecopetrol S.A.*

**2.2.6 Cenizas.** El porcentaje de cenizas se efectuó siguiendo la norma ISO 2098-1972.

**2.2.7 Glicerol.** El glicerol se cuantificó por medio del método yodométrico-ácido per-iódico AACC 58.

**2.2.8 Metanol.** La determinación de metanol en la muestra se realizó mediante la norma EN14110, en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 6890N* equipado con una columna capilar DBI (Longitud de 30 m, diámetro interno 0,32mm), un inyector automático; el metanol se detectó mediante un detector de ionización de llama (FID), la cantidad de metanol fue calculada por calibración externa. Este análisis se realizó en colaboración de la coordinación de inspección de calidad de *Ecopetrol S.A.*

**2.2.9 Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).** Para confirmar la presencia de AGL, se realizó la preparación de la muestra para la identificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos, la cual se pasó por un cromatógrafo *Agilent Technologies 6890 series GC System*, acoplado a un detector de ionización en llama FID y una columna DB23 Agilent con un patrón SUPELCO 38 FAMES. Este análisis se realizó en colaboración con el *Centro de Investigación y Tecnología de Alimentos (CICTA)*.

- Otras caracterizaciones:

**2.2.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** La espectroscopia infrarroja se utilizó para detectar las vibraciones características de grupos funcionales en el glicerol crudo, en un espectrómetro *Shimadzu 8400s* en modo transmitancia en un rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

**2.2.11 Análisis termo gravimétrico (TGA).** El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un analizador termo gravimétrico *Ta2050* con el fin de estudiar la estabilidad térmica y la temperatura final de descomposición del glicerol crudo. La programación de la temperatura fue de 20 a 300 °C a una velocidad constante de 5°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno (50 ml / min), con el fin evitar la degradación termo oxidativa.

## **2.3 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR**

Como experimentación preliminar se realizaron pruebas de polimerización directa al Glicerol crudo teniendo en cuenta la presencia de catalizador a diferentes porcentajes y sin catalizador, con el fin de estudiar la obtención de poliglicerol a partir de glicerol crudo.

**2.3.1 Viscosidad.** La medición de la viscosidad se realizó según norma ASTM D4878-08 a una temperatura de 25 °C en un viscosímetro *Brookfield MOD-DVIII+Rheometer*.

## 2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

De acuerdo a los resultados obtenidos en la experimentación preliminar se pudo concluir que el glicerol crudo no polimeriza bajo las mismas condiciones del glicerol puro por lo tanto se decidió llevar a cabo un diseño de experimentos de acuerdo con un diseño factorial  $2^3$  (Tabla 1) para estudiar los factores que afectan la polimerización del glicerol crudo, se realizó una réplica para cada análisis con el fin de asegurar la reproducibilidad, quedando entonces un total de 16 experimentos (Tabla 2), los cuales se realizaron de manera aleatoria para darle objetividad al estudio. Para esta investigación se seleccionaron como variables: el porcentaje de catalizador, el porcentaje de jabones y la cantidad de metales.

**Tabla 1. Condiciones del diseño factorial  $2^3$ .**

Parámetro	Nivel	
	Inferior(-)	Superior (+)
%Catalizador	0	4,8
Metales	0	22850 mg/Kg
% Jabones	10	14

La variable de respuesta para el diseño de experimentos fue el número de hidroxilos, se determinó mediante una curva de calibración de la forma  $y=mx+b$ , donde se correlacionaron el área bajo la curva en el rango de longitud ( $\text{cm}^{-1}$ ) representativo de OH y el número de hidroxilos, a partir del espectro de infrarrojo de patrones de polioliol y sustancias químicas con número de hidroxilo reportado en la literatura [34] (Anexo A). El equipo utilizado fue un espectrómetro de infrarrojo *Bruker* y la ecuación de calibración obtenida fue:  $Y = -41,4914 + 22,11944X$  (1).

**Tabla 2. Experimentos.**

Nombre	Metales(mg/kg)	Jabones	Catalizador
		(%p)	(%p)
GPJ10	X	10	X
GPJ14	X	14	X
GPJ10Cat	X	10	4,8
GPJ14Cat	X	14	4,8
GPJ10MCat	22850	10	4,8
GPJ14MCat	22850	14	4,8
GPJ10M	22850	10	X
GPJ14M	22850	14	X

**2.4.1 Polimerización del glicerol.** Para el desarrollo de la metodología se realizó la reacción de polimerización (Figura 3) adicionando sistemáticamente las impurezas de acuerdo al diseño de experimentos (Tabla 1), de esta forma se obtuvo en cada uno de los experimentos un glicerol pseudo crudo. Para la reacción de polimerización por etapas se utilizaron 30 ml de glicerol 85 % (Merck) y ácido sulfúrico al 95% (Merck). El jabón se preparó a partir de aceite de palma y los metales se adicionaron a partir de hidróxido de sodio (Merck) neutralizado con ácido sulfúrico.

Las muestras de glicerol crudo se llevaron a condiciones de polimerización del glicerol puro; el tiempo de reacción para cada experimento fue de 3 horas, excepto para las reacciones que llegaban al punto de gel, la temperatura de reacción fue de 150 °C y la presión de vacío de 10 inHg (0,33421 atm), la entrada de nitrógeno hace que la reacción se de en una atmosfera inerte.

**Figura 3. Montaje utilizado para la polimerización de glicerol. 1. Termocupla; 2. Entrada de nitrógeno; 3. Termómetro; 4. Entrada de catalizador; 5. Reactor; 6. Baño de aceite mineral; 7. Plancha de calentamiento; 8. Condensador; 9. Bomba.**



La polimerización se realizó de acuerdo al siguiente protocolo

- Inicialmente se pone el baño de aceite mineral y se calienta hasta que llegue a una temperatura de 180 °C.
- Se mide 30 ml de glicerol seco y se adiciona al reactor. En este mismo punto se agregan sistemáticamente las impurezas de acuerdo al diseño de experimentos y se realiza el montaje (figura 3).
- Se abre la válvula de nitrógeno y se enciende la bomba a una presión constante de 10 inHg (0.33421 atm).
- Cuando la temperatura del proceso llega a 150 °C se adiciona el catalizador 4,8% en peso de ácido sulfúrico (para los experimentos que lo requieran). Esta relación de catalizador se eligió ya que según la literatura con ácido sulfúrico al 4,8 %p se obtienen altos pesos moleculares de poliglicerol [6].
- Se esperan 3 horas en caso de que no se llegue al punto de gel.
- Se apaga la bomba, se cierra la válvula de nitrógeno y se apaga la plancha de calentamiento.
- Se realiza el desmontaje y se recupera el polímero obtenido.

## **2.5 CARACTERIZACIÓN DEL POLIMERO OBTENIDO**

**2.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** El espectro infrarrojo se utilizó para identificar la presencia de grupos funcionales en los polímeros obtenidos. El espectro se obtuvo en modo transmitancia en un rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , la muestra de polímero fue pasada por un espectrómetro *Shimadzu 8400s* obteniendo de esta manera el espectro con el que se puede identificar las características de cada polímero obtenido.

**2.5.2 Índice de acidez** Esta medición se realizó mediante la norma ASTM D4662-08 con el fin de estudiar el comportamiento del ácido sulfúrico como catalizador y complementar los resultados arrojados por el diseño factorial anteriormente descrito.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los análisis y la discusión de los resultados de la metodología empleada para el desarrollo de la investigación.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL GLICEROL CRUDO

**3.1.1 pH.** La medición de pH se realizó por cuadruplicado donde se obtuvo un valor de  $6,135 \pm 0,05$ .

**3.1.2 Densidad.** Se encontró una densidad de  $1,275 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ , esta determinación se efectuó a partir de duplicados de la muestra de glicerol crudo y su valor está cercano al valor teórico del glicerol  $1,262 \text{ g/cm}^3$  [35], evidenciándose una cantidad significativa de glicerol por volumen de muestra.

**3.1.3 Humedad.** Se determinó el porcentaje de humedad en el titulador potenciométrico *Karl Fisher 870 KF Titrino plus de Metrohm* la prueba se realizó por duplicado donde se obtuvo un resultado de  $10,52 \pm 0,01\%$  el contenido de agua presente en el glicerol se debe a que este presenta características higroscópicas y a las reacciones colaterales en la producción de biodiesel [10].

**3.1.4 Jabones.** El porcentaje de jabón presente en la muestra de glicerol crudo resultado de la reacción colateral de catalizador alcalino NaOH con los AGL de acuerdo a la reacción (2) durante el proceso de transesterificación es de  $13,9 \pm 0,05 \%$ , resultado obtenido mediante el duplicado de la modificación del método AOC Cs 17-79.



**3.1.5 Metales.** Se determinó la cantidad de metales por duplicado mediante espectrometría de absorción atómica por plasma acoplado inducido. Los resultados muestran que el sodio está notablemente en mayor proporción con respecto a los otros metales cuyos valores no son significativos en comparación con el sodio (Na). Esto podría deberse a que la reacción de transesterificación fue catalizada con hidróxido ó metóxido de sodio. Por esta razón, el metal utilizado para realizar el ensuciamiento del glicerol fue el sodio. Los valores resultantes se listan en la Tabla 3.

**Tabla 3. Metales encontrados en el glicerol crudo.**

<b>Metal</b>	<b>Cantidad mg/Kg</b>
Sodio (Na)	22850±3860,800
Potasio (K)	46,705±3,542
Calcio (Ca)	17,09±1,782
Magnesio (Mg)	8.616±0,684

**3.1.6 Cenizas.** Las cenizas son residuos de catalizador básico utilizado en el proceso de producción de biodiesel y minerales alojados en la matriz del aceite de palma [36]. El porcentaje de cenizas encontrado fue de 3,489±0,424%p.

**3.1.7 Glicerol.** La titulación colorimétrica para la cuantificación del glicerol crudo se realizó por duplicado. El glicerol obtenido fue de 75±1,414%p, este valor se encuentra en el rango de glicerol contenido en muestras de glicerol crudo de acuerdo con lo reportado en la literatura [49].

**3.1.8 Metanol.** La determinación de metanol en la muestra se realizó mediante la norma EN14110, este método es aplicable para un rango de concentraciones de metanol comprendido entre el 0,01%p y 0,5 % p. La prueba se realizó por duplicado por lo tanto se tomó un valor promedio de los resultados. La cantidad de metanol presente en el glicerol crudo es de 0,025±0,08%p, el bajo contenido de metanol se debe a que este es recuperado en el proceso.

**3.1.9 Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).** El análisis del perfil de AGL arrojó que el glicerol crudo presenta un alto contenido de ácido palmítico 63,28%p

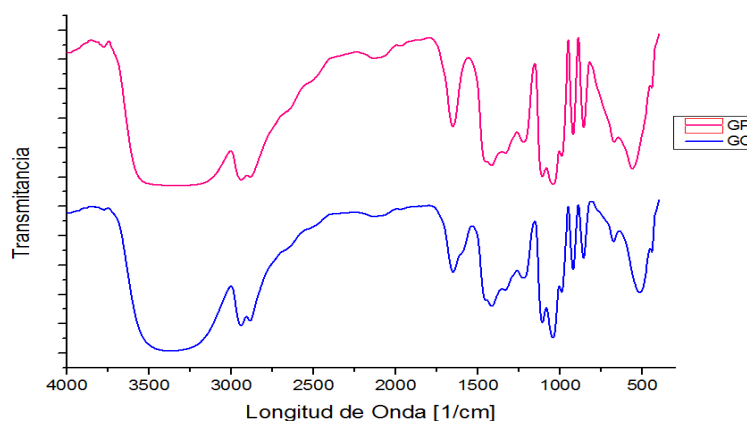
**Tabla 4. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME)**

Muestra	Ácido palmítico (%p)	Ácido esteárico (p%)	Ácido oleico (%p)	Ácido linoleico (%p)	Otros (%p)
GC	63,28	5,58	29,58	1,56	0

**3.1.10 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** El espectro infrarrojo del glicerol crudo y glicerol puro (Figura 4) fue analizado por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR); los espectros muestran que las señales características de ambos se dan en:  $3400\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a estiramiento OH esto se debe a la presencia de grupos hidroxilo de agua y moléculas de glicerol por consecuencia de su carácter higroscópico [37].

En  $2947$  y  $2883\text{ cm}^{-1}$  se observa estiramientos -CH- alcano, la señal en  $2100\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-O, la señal en  $1643\text{ cm}^{-1}$  ratifica la presencia de agua en el GC y el GP. El glicerol crudo tiene una señal en  $1560\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la presencia del grupo funcional COO- lo que se confirmó por medio del método AOC Cs 17-79 enunciado en 2.2.4.

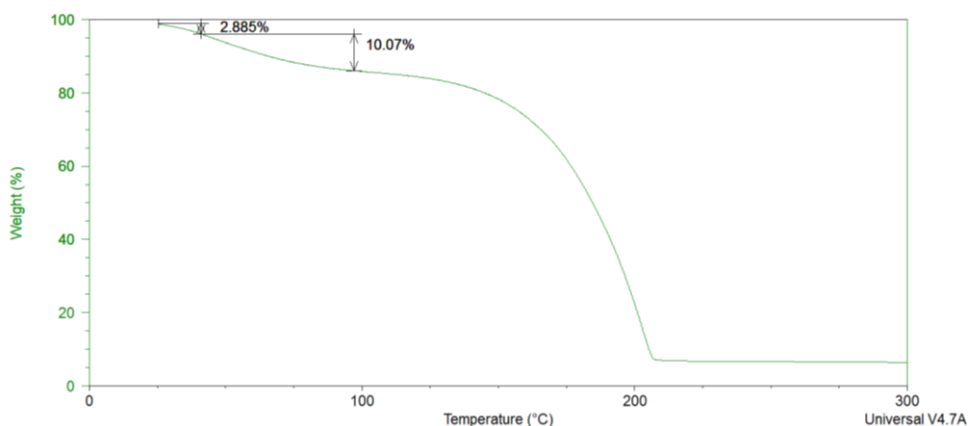
**Figura 4. Espectro infrarrojo, glicerol puro y glicerol crudo.**



**3.1.10 Análisis termo gravimétrico (TGA).** La curva del TGA para el glicerol crudo (Figura 5) muestra una pérdida de peso inicial de 2,885%p que corresponde a material volátil presente en el glicerol. Dentro de esta pérdida se encuentra el metanol y otros volátiles no identificados; la pérdida de peso de 10,07%p está asociada a la evaporación de agua desde aproximadamente 50 °C hasta 100 °C.

La mayor pérdida de peso del análisis termogravimétrico se presenta en el rango de temperatura de 100 a 200 °C debido a la degradación térmica del glicerol, principal componente de la mezcla cruda coproducto de la industria del biodiesel. Sin embargo, no se observa una pérdida de peso total, por lo que el residuo de masa constante al final del proceso se debe a la presencia de otros componentes tales como ácidos grasos y sales inorgánicas [38].

**Figura 5. Curva TGA para el glicerol Crudo.**



## 3.2 EXPERIMENTACIÓN PRELIMINAR

**3.2.1 Viscosidad.** Se realizó la polimerización directa del glicerol crudo donde se concluyó que ninguna de las muestras alcanzó el punto de gel, sin embargo el aumento de la viscosidad (Tabla 6) en las muestras GCCat (Glicerol crudo, 4,8 %

Catalizador), GC1Cat (Glicerol crudo, 1 % Catalizador), GC3H (Glicerol crudo sin catalizador) respecto al GC, notándose el efecto de la reacción de oligomerización.

El aumento en la viscosidad del GC3H podría afirmar la reacción de oligomerización a partir de los jabones como catalizador [32], además este valor puede contribuirse a la evaporación de los volátiles y del agua de la muestra en la reacción [8].

**Tabla 5. Resultados de viscosidad experimentación preliminar.**

MUESTRA	GC	GCCat	GC3H	GC1%Cat
VISCOSIDAD Pa*s	0,2794	1,5667	1,6281	0,3959

### 3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Como variable de respuesta para el análisis estadístico se escogió el número de hidroxilos (Tabla 7) debido a que el peso molecular de un producto polimérico con terminaciones hidroxilo, está inversamente relacionado con el número de hidroxilo de una cantidad dada de producto [39]. Para la determinación de la significancia estadística en el número de hidroxilos de cada una de las variables utilizadas en el proceso de polimerización, se escogió el análisis de varianza (ANOVA) y se empleó el software *Statgraphics centurión XV*.

**Tabla 6. Variable de respuesta, número de hidroxilo**

MUESTRAS	NÚMERO DE HIDROXILO [mg KOH/g]
GPJ14M	1622,2728±36,0624
GPJ10Cat	510,2934±22,5415
GPJ14	1535,9816±5,4581
GPJ14Cat	501,3542±8,3594
GPJ14MCat	1753,2986±25,3660
GPJ10	1521,3457±6,4110
GPJ10M	1622,1910±12,7141
GPJ10MCat	1741,7265±13,0427

Para el análisis de varianza (ANOVA) se escogió un nivel de significancia de 5% y la suma de cuadrados tipo III. De esta forma, se midió la contribución individual de cada variable eliminando los efectos de las demás.

En la Tabla 8 se puede observar la estimación de los efectos de los factores del diseño factorial, donde los factores con los valores más grandes de igual orden de magnitud son los que tiene efecto significativo sobre la variable de respuesta estos son: los metales, la interacción metales- catalizador y el catalizador. Los jabones y las demás interacciones tienen un efecto pequeño comparado con los tres efectos principales.

El efecto del catalizador es negativo, esto sugiere que al aumentar su cantidad se reduce la variable de respuesta, mientras que el signo positivo sugiere que al elevar los factores del nivel bajo al nivel alto se inhibe la variable de respuesta.

**Tabla 7. Estimación de los efectos de los factores.**

FACTORES	ESTIMACIÓN DEL EFECTO DE CADA FACTOR
Metales	679,6764875
Catalizador	-443,0516125
Jabones	8,3049625
Metales*catalizador	564,6667125
Metales*jabones	10,1337875
Catalizador*jabones	-7,6457125
Metales*jabones*catalizador	9,4929125

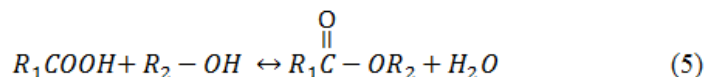
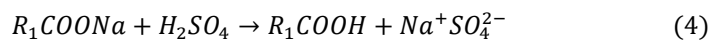
La ecuación (3) corresponde al modelo polinomial ajustado con las variables más significativas en el número de hidroxilo.

***Número de hidroxilo***

$$= 2884,9035 + 0,005 * \text{Metales} - 209,941275 * \text{Catalizador} + 0,0103 * \text{Metales} * \text{Catalizador} \quad (3)$$

Por lo tanto los metales y la interacción metales-catalizador son los factores que tienen un efecto adverso en la variable de respuesta ya que inhiben la disminución del número de hidroxilo. Mientras que el catalizador es la variable más significativa para la disminución del número de OH, sin embargo está disminución

puede deberse a dos reacciones la esterificación y la polimerización del glicerol por lo tanto se hace necesario un análisis infrarrojo. La reacción de esterificación se debe probablemente a que parte del catalizador reaccionó con los jabones para formar AGL (Ecuación 4) y estos a su vez reaccionaron con el glicerol en presencia del ácido sulfúrico para formar ésteres (Ecuación 5).

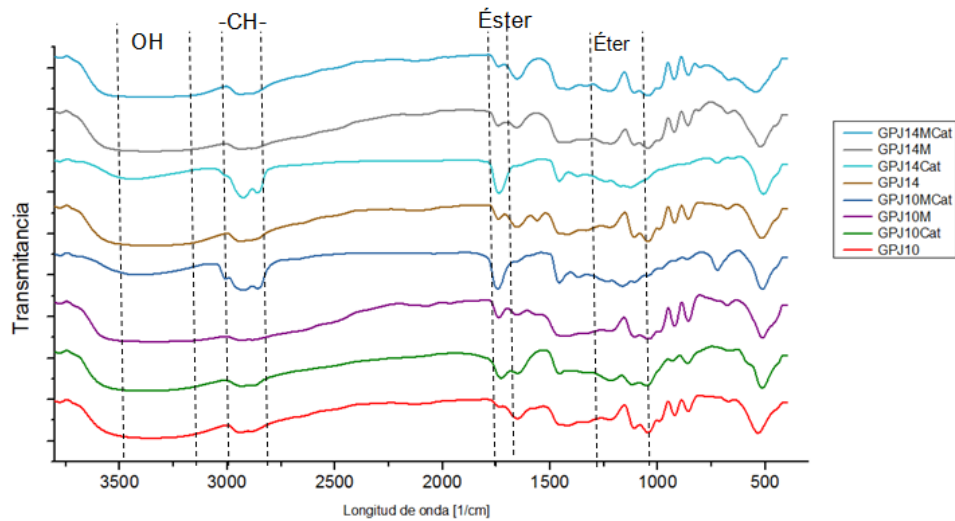


Por lo tanto se decidió realizar una prueba adicional para estudiar la reacción de polimerización sin la presencia de jabón; esta reacción alcanzó el punto de gel por lo tanto se concluyó que la presencia de jabones afecta la polimerización del glicerol crudo en la medida que favorece las reacciones colaterales.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL OBTENIDO

**3.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** Para todos los espectros infrarrojos obtenidos del diseño factorial  $2^3$ , (Figura 6) se observan señales características en:  $3350\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a estiramiento OH, en la región de  $2850$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  se observan 2 bandas que corresponden estiramientos -CH- alcano. Además, la señal en  $1450\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C-O que indica la presencia de un alcohol primario mientras que el estiramiento C-O en  $1100\text{ cm}^{-1}$  refleja la presencia de un alcohol secundario. Por otro lado la señal en  $1560\text{ cm}^{-1}$  característica del grupo funcional  $\text{COO}^-$  indica la presencia de jabones de sodio y se encuentra presente en las muestras que no contiene catalizador (GPJ10, GPJ14, GPJ10M, GPJ14M). Los espectros de los experimentos GPJ10CAT y GPJ14CAT muestran una señal intensa en la región  $1735$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  que refleja la presencia de ésteres.

Figura 6. Espectros infrarrojos diseño factorial.



Lo anterior podría deberse a que el catalizador reacciona con los jabones presentes en la muestra para convertirlos en AGL y sulfato de sodio [40] como muestra la ecuación (4). Por otro lado los AGL reaccionan con el glicerol en presencia de ácido sulfúrico para formar ésteres [41] de acuerdo a la ecuación (5).

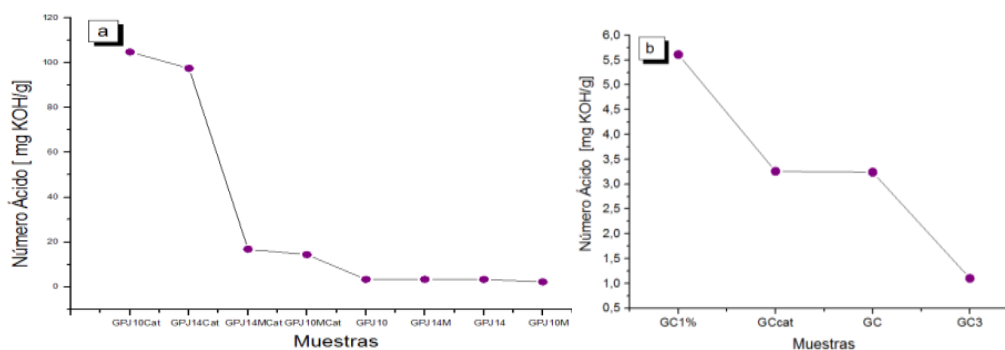
Los principales picos asociados a la estructura del poliglicerol aparecen en la región de  $1290$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a estiramiento del enlace éter C-O-C este pico se puede observar en los experimentos que no contienen catalizador (GPJ10, GPJ14, GPJ10M, GPJ14M) la posible razón para la formación de poliglicerol en estos experimentos es que los jabones hayan actuado como catalizador lo cual está acorde con los estudios realizados por Seng *et al.* [32]. Los experimentos GPJ10Cat, GPJ14Cat muestran picos en esta misma región pero con menor intensidad. Los experimentos GPJ10MCat y GPJ14MCat muestran un comportamiento similar, en los dos espectros aparece el pico correspondiente al enlace éter y al enlace éster esto corresponde a la posible poliesterificación [8].

Las vibraciones de estiramiento del enlace H-O-H en el políglicerol se muestran en la región 3600 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  en este caso también se observa en la señal de 1642  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la eliminación de agua intermolecular.

### 3.4.2 Índice de acidez

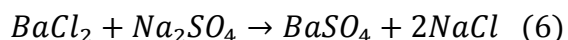
La figura 7 muestra la variación del índice de acidez en las muestras resultantes del diseño factorial y la experimentación preliminar.

**Figura 7. Resultados del índice de acidez de: 7a. Muestras del diseño de experimentos 2<sup>3</sup>; 7b. Muestras experimentación preliminar.**



Es claro que las muestras GPJ10Cat y GPJ14Cat presentan valores elevados del índice de acidez comparadas con las demás muestras. De acuerdo a los resultados del diseño, estas dos muestras fueron las únicas que alcanzaron el punto de gel y como se mostró en los resultados de espectrometría infrarroja, presentan enlaces característicos éster. En estas dos muestras entonces, el índice de acidez final fortalece lo dicho anteriormente en cuanto que ocurrió un proceso de esterificación catalizado con ácido sulfúrico. Por otro lado, las muestras que no contienen catalizador (GP10, GP14, GPJ10M y GPJ14M) presentan números ácidos muy bajos, resultado acorde con el hecho que a estas muestras no fue adicionado ácido sulfúrico. Ahora bien, las muestras GPJ14MCat y GPJ10MCat presentan números ácidos de 16,79 y 14,37 mg KOH/g respectivamente. Estos valores son muy bajos teniendo en cuenta que las muestras presentan ácido sulfúrico cuyo propósito era catalizar la reacción de polimerización. Según lo

anterior, el ácido sulfúrico se estaría consumiendo en una reacción de acidificación del jabón presente en las muestras formando AGL y el índice de acidez de estas dos muestras es el reflejo de los AGL formados, de acuerdo con la ecuación (4) que muestra la transformación de los jabones en AGL y una sal inorgánica ( $\text{NaSO}_4$ ). Como el ácido sulfúrico es el ácido fuerte que reaccionó con los jabones, se espera que la sal inorgánica sea sulfato de sodio y su presencia en las muestras se ratificó al realizar la siguiente reacción:



Al estar presente sulfato de sodio en la muestra, éste reacciona con el cloruro de bario formando cloruro de sodio y un precipitado de sulfato de bario. La metodología empleada para la obtención del precipitado del sulfato de bario y los resultados de espectrometría infrarroja con las bandas características presentes en las muestras se reportan en el Anexo B.

La Figura 7.b muestra que el glicerol crudo presenta un índice de acidez de 3,23 mg KOH/g lo que va acorde con la presencia de AGL en el glicerol subproducto de la industria del biodiesel. El apenas leve aumento del índice de acidez en la muestra de glicerol crudo que fue catalizada con ácido sulfúrico sugiere también que ocurrió un proceso de acidificación de los jabones presentes en el glicerol crudo formando AGL. Al comparar el índice de acidez de las muestras GCCat y GC1% se observa que la variación en la cantidad de ácido sulfúrico inicial no refleja un cambio significativo en el índice de acidez final de las muestras y además, son valores cercanos al índice de acidez del glicerol crudo.

## **CONCLUSIONES**

Los factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para la producción de poliglicerol son: los metales, la interacción metales-catalizador debido a que inhiben la producción de poliglicerol y el jabón debido a que favorece la formación de reacciones colaterales.

## RECOMENDACIONES

- Explorar posibles aplicaciones de los ésteres de glicerol crudo en futuros estudios.
- Estudiar el efecto de catalizadores básicos y heterogéneos en la polimerización de glicerol crudo.

## REFERENCIAS

- [1] Y. C. Sharma, B. Singh, and S. N. Upadhyay, "Advancements in development and characterization of biodiesel: A review," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2355–2373, Sep. 2008.
- [2] J. M. Naranjo, J. A. Posada, J. C. Higueta, and C. A. Cardona, "Biorefinería a partir de glicerol: una oportunidad en la producción de energía y materiales," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [3] M. Gupta and N. Kumar, "Scope and opportunities of using glycerol as an energy source," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7, pp. 4551–4556, Sep. 2012.
- [4] B. Katryniok, S. Paul, and B.-B. Virginie, "Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol," *Green chemistry*, no. 12, p. 2010, 2010.
- [5] J. A. Posada-duque and C. A. Cardona-alzate, "Validation of Glycerin Refining Obtained as a by-product of Biodiesel Production," Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [6] S. Salehpour, "Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol," University of Ottawa, 2012.
- [7] A. B. Leoneti, V. Aragão-Leoneti, and S. V. W. B. de Oliveira, "Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol," *Renewable Energy*, vol. 45, pp. 138–145, Sep. 2012.
- [8] X. Luo, S. Hu, X. Zhang, and Y. Li, "Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams.," *Bioresource technology*, vol. 139, pp. 323–329, Jul. 2013.

- [9] J. C. Thompson and B. B. He, *Characterization of crude glycerol biodiesel production from multiple feedstocks*, vol. 22, no. 2. 2006, pp. 261–265.
- [10] J. Van Gerpen and G. Knothe, “Biodiesel Production Basics of the Transesterification Reaction,” in *The biodiesel Handbook*, 2005, pp. 1–36.
- [11] F. Cardeño, L. J. Gallego, and L. a Rios, “Refinación de la Fase Glicerina del Biodiesel de Aceite de Palma empleando Ácidos Minerales,” *Información tecnológica*, vol. 22, no. 6, pp. 15–24, 2011.
- [12] J. a Posada, L. E. Rincón, and C. A. Cardona, “Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: addressing the glycerol problem.,” *Bioresource technology*, vol. 111, pp. 282–293, May 2012.
- [13] K. S. Avasthi, R. N. Reddy, and S. Patel, “Challenges in the Production of Hydrogen from Glycerol – A Biodiesel Byproduct Via Steam Reforming Process,” *Procedia Engineering*, vol. 51, pp. 423–429, Jan. 2013.
- [14] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, and F. Lindner, “Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol,” *Green chemistry*, vol. 10, no. 1, pp. 13–30, 2008.
- [15] C. Mota and C. da Silva, “Gliceroquímica: Novos productos processos a partir da glicerina de producao de biodiesel,” *Quim. Nova*, vol. 32, no. 3, pp. 639–648, 2013.
- [16] M. Ayoub and A. Z. Abdullah, “Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, pp. 2671–2686, Jun. 2012.

- [17] D. a. Echeverri, F. Cardeño, and L. a. Rios, "Glycerolysis of Soybean Oil with Crude Glycerol Containing Residual Alkaline Catalysts from Biodiesel Production," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 88, no. 4, pp. 551–557, Oct. 2010.
- [18] R. Luque, V. Budarin, J. Clark, and D. Macquarrie, "Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 82, no. 4, pp. 157–162, 2008.
- [19] S. Y. Giraldo, L. A. Ríos, and A. Franco, "Síntesis de Aditivos para Biodiesel a partir de Modificaciones Químicas de la Glicerina Synthesis of Additives for Biodiesel through Chemical Modifications of Glycerol," *Información tecnológica*, vol. 20, no. 6, pp. 75–84, 2009.
- [20] F. Frusteri, L. Frusteri, C. Cannilla, and G. Bonura, "Catalytic etherification of glycerol to produce biofuels over novel spherical silica supported Hyflon® catalysts.," *Bioresource technology*, vol. 118, pp. 350–358, Aug. 2012.
- [21] S. Tang, L. Boehme, H. Lam, and Z. Zhang, "Pichia pastoris fermentation for phytase production using crude glycerol from biodiesel production as the sole carbon source," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 43, no. 2, pp. 157–162, Feb. 2009.
- [22] S. Gp, M. Mack, and J. Contiero, "Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology," *Biotechnology Advances*, vol. 27, no. 1, pp. 30–39, 2009.
- [23] P. Amaral, T. Ferreira, G. Fontes, and M. Coelho, "Glycerol valorization: new biotechnological routes," *Food and Bioproducts Processing*, vol. 87, no. 3, pp. 179–186, 2009.

- [24] S. K. Athalye, "Production of Eicosapentaenoic acid from biodiesel derived crude glycerol using fungal culture . Production of Eicosapentaenoic acid from biodiesel derived crude glycerol using fungal culture .," Virginia Polytechnic Institute and State University, 2008.
- [25] Z. Chi, D. Pyle, Z. Wen, C. Frear, and S. Chen, "A laboratory study of producing docosaheptaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation.," *Process Biochemistry*, vol. 42, no. 11, pp. 1537–1545, 2007.
- [26] D. Wilms, S.-E. Stiriba, and H. Frey, "Hyperbranched polyglycerols: from the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications.," *Accounts of chemical research*, vol. 43, no. 1, pp. 129–141, Jan. 2010.
- [27] D. Wayne, "Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters," US006620904B2 ,2003.
- [28] J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, and J. Barrault, "Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 227, no. 1–2, pp. 181–190, Mar. 2002.
- [29] A. Sunder, H. Türk, R. Haag, and H. Frey, "Copolymers of Glycidol and Glycidyl Ethers: Design of Branched Polyether Polyols by Combination of Latent Cyclic AB 2 and ABR Monomers," *Macromolecules*, vol. 33, no. 21, pp. 7682–7692, Oct. 2000.
- [30] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, and M. Sobiecki, "Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate," *Green Chemistry*, vol. 7, no. 7, pp. 529–539, 2005.

- [31] M. Ionescu, Z. Petrovic, and I. Javni, "Polyglycerol based polyols and polyurethane and methods for producing polyols and polyurethanes.," US20090082483A1 ,2009.
- [32] S. Hoong and Abu, "Process of producing polyglycerol from crude glycerol," US20110118508A1 ,2011.
- [33] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, and D. Clements, "Biodiesel Analytical Methods," Colorado U.S.A, 2004.
- [34] K. . Bunding Lee, R. Chylla, and T. Janota, "Determination of Hydroxyl Number in Polymers by Infrared Spectroscopy: Comparison of Near-IR and Mid-IR," *Society for Applied Spectroscopy*, vol. 47, no. 1, pp. 94–97, 1993.
- [35] S. S. Chadwick, "Encyclopedia of Industrial Chemistry," in in *Ullmann's*, 2002, pp. 1–15.
- [36] J. R. Gómez Rueda and J. F. Cancino Ortiz, "Caracterización de los productos obtenidos a partir de la fermentación de glicerol crudo con microorganismos nativos," Universidad Industrial de Santander, 2011.
- [37] K. . Yong, W. Yunus, T. . Ooi, K. Dzulkefly, and A. . Hazimah, "Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation," *Journal of Oil Palm Research*, vol. 13, no. 2, p. 2001, 2001.
- [38] B. Dou, V. Dupont, P. T. Williams, H. Chen, and Y. Ding, "Thermogravimetric kinetics of crude glycerol.," *Bioresource technology*, vol. 100, no. 9, pp. 2613–2620, May 2009.
- [39] E. Marengo, M. Bobba, E. Robotti, and M. Lenti, "Hydroxyl and acid number prediction in polyester resins by near infrared spectroscopy and artificial

neural networks,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 511, no. 2, pp. 313–322, May 2004.

- [40] S. Kongjao, S. Damronglerd, and M. Hunsom, “Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 3, pp. 944–949, Mar. 2010.
- [41] M. B. Boucher, S. a. Unker, K. R. Hawley, B. a. Wilhite, J. D. Stuart, and R. S. Parnas, “Variables affecting homogeneous acid catalyst recoverability and reuse after esterification of concentrated omega-9 polyunsaturated fatty acids in vegetable oil triglycerides,” *Green Chemistry*, vol. 10, no. 12, p. 1331, 2008.

## **ANEXOS**

### **ANEXO A. PROTOCOLO DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE HIDROXILO MEDIANTE INFRARROJO MEDIO**

#### **Procedimiento**

1. Se realizó una búsqueda de patrones (polioles y sustancias químicas cuyo número de hidroxilo estuviera reportado en la literatura).
2. Se tomó el espectro infrarrojo de cada uno de los patrones por duplicado realizando un Smooth de 25 (eliminación del ruido), con el fin de obtener

espectros más claros. El equipo empleado fue el *Espectrofotómetro Infrarrojo Bruker*.

3. Se guardaron los espectros en archivos .txt para poder abrirlos y trabajarlos en Origin Pro 9 software.
4. Mediante la herramienta de *peak and baseline analysis* se determinó el área bajo la curva dentro del rango de 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a una banda característica de OH.
5. Se correlacionaron los datos de área con el número de hidroxilo de cada uno de los patrones. Se obtuvo una curva de la forma  $Y=b+aX$ .
6. Se determinó el número de hidroxilo de cada una de las muestras.

## ANEXO B. DETERMINACIÓN SULFATO DE SODIO

Con el fin de determinar la presencia de sulfato de sodio en las muestras resultantes de los diseños de experimentos, se realizó experimentalmente la siguiente reacción:



### Procedimiento

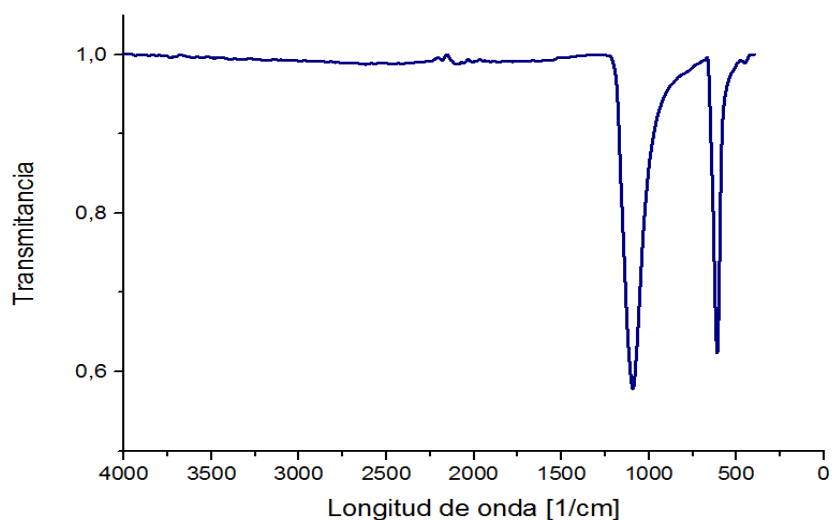
1. Se partió de la base que todo el ácido sulfúrico fue consumido en la reacción de formación de sulfato de sodio.
2. Conociendo la concentración de ácido sulfúrico 4,8% en peso y los gramos de ácido sulfúrico, que posteriormente se convierten a moles se encontró una concentración de 0,6 M de sulfato de sodio.

3. De acuerdo a la estequiometría de la reacción de producción de sulfato de sodio, las moles consumidas de ácido sulfúrico son iguales a las moles producidas de sulfato de sodio, por lo que se asumió una concentración de sulfato de sodio de 0,6 M en las muestras estudiadas.
4. Se preparó una solución acuosa de cloruro de bario de igual concentración, 0.6 M.
5. Se mezclaron volúmenes iguales de la muestra y de la solución acuosa de cloruro de bario. Se agitó vigorosamente y se observó la formación de un precipitado (sulfato de bario).
6. La mezcla anterior se centrifugó; se separó y se secó el precipitado en un horno a 80 °C por 30 minutos para su posterior análisis por espectrometría de infrarrojo.
7. Se realizó el mismo procedimiento anterior, a partir de la siguiente reacción:



Con el fin de comparar los espectros infrarrojos de los precipitados obtenidos.

**Figura 1. Espectro infrarrojo sulfato de Bario**



La banda centrada entre 1073- 1108  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a una vibración simétrica del  $\text{SO}_4^{-2}$ . El pico en 600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de la flexión fuera del plano del  $\text{SO}_4^{-2}$  (Figura 1).

En los espectros infrarrojos de los precipitados de las muestras GCCat y GPJ14Mcat se observan los picos característicos del sulfato de Bario, además de otras bandas que pueden ser causadas por impurezas contenidas en los precipitados y humedad (Figura 2).

**Figura 2. Espectros infrarrojos de los precipitados.**

