

SÍNTESIS DE POLIGLICEROL CATIÓNICO

Síntesis de poliglicerol funcionalizado con el agente cationizante cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio a partir de glicerol vía microondas

Juan David Monroy Avila

Trabajo de investigación para optar el título de Magíster en Ingeniería Química

Director:

Viatcheslav Kafarov

Ph.D en Ingeniería Química

Codirectores:

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Ph.D en Ciencia de los Materiales e Ingeniería

Andrea Juliana Garzón Sanabria

Ph.D En Ingeniería Agro-biológica

Universidad Industrial De Santander

Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela De Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

A mi maestra y Madre Amanda, por su apoyo incondicional y guía por la vida

*Al Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía (CIDES)
por el apoyo financiero para desarrollar el proyecto*

Al codir Luis Carlos Fonseca por su grata amistad, paciencia y valiosa colaboración.

A los compañeros del CIDES por su apoyo y compañerismo

*A Sergio Pico y don Luis Carlos del laboratorio de alimentos CICTA, por su valioso
apoyo con las pruebas Kjeldahl*

A Joaquín y don Guillermo por su atención y apoyo en el laboratorio de Ing. Química

Al Laboratorio de Polímeros por permitirme realizar la experimentación

Al Laboratorio CICAT por la disponibilidad del FTIR-ATR

¡Gracias totales!

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos	19
2. Capítulo I: Configuración del sistema de microondas convencional para la síntesis de poliglicerol	20
2.1. Materiales y Métodos.....	26
2.1.1. Reactivo.....	26
2.1.2. Equipo y variables de operación.....	26
2.1.3. Configuración reactor de vidrio pyrex.	26
2.1.4. Limitaciones de operación.....	27
2.1.5. Metodología experimental.....	27
2.1.6. Ubicación del reactor.....	28
2.1.7. Calibración Sensor infrarrojo.	28
2.1.8. Pruebas de calentamiento de Glicerol.	28
2.1.9. Pretratamiento estándar.	28
2.2. Caracterización	29
2.2.1. Espectroscopía ATR-FTIR.....	29
2.3. Resultados.....	29

2.4. Conclusiones.....	33
3. Capítulo II: Síntesis de Poliglicerol Vía microondas	33
3.1. Materiales y Métodos.....	38
3.1.1. Reactivos	38
3.1.2. Diseño experimental.....	41
3.2. Caracterización	42
3.2.1. Espectroscopía ATR-FTIR.....	42
3.2.2. Cromatografía líquida (HPLC-GPC).....	42
3.2.3. Índice de Hidroxilo (IH).....	43
3.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	44
3.3. Resultados y discusión.....	44
3.4. Conclusiones.....	56
4. Capítulo III: Síntesis de Poliglicerol Funcionalizado	57
4.1. Materiales y Métodos.....	60
4.1.1. Reactivos.	60
4.1.2. Metodología experimental.....	60
4.2. Caracterización	65
4.2.1. Espectroscopía ATR-FTIR.....	65
4.2.2. Cromatografía líquida (HPLC-GPC).....	66
4.2.3. Determinación de Nitrógeno total por Método Kjeldahl.....	66

4.2.4. Determinación de cloro (Cl^-) por Método Mohr.	67
4.2.5. Análisis Termogravimétrico (TGA).	68
4.3. Resultados y discusión.....	68
4.3.1. Volumen de medio de reacción.	70
4.3.2. Número de ciclos de calentamiento.....	71
4.3.3. Concentración de catalizador.	71
4.4. Conclusiones.....	83
5. Capítulo IV: Poliglicerol Funcionalizado como Agente Floculante	84
5.1. Aplicación potencial de los PG-funcionalizados	84
5.2. Materiales y Métodos.....	86
5.2.1. Reactivos.	86
5.2.2. Equipos.....	86
5.2.3. Agente floculante polimérico.	86
5.2.4. Procedimiento experimental.....	87
5.3. Resultados y discusión.....	88
5.4. Conclusiones.....	90
Referencias Bibliográficas	91
Apéndices.....	98

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Eterificación de Glicerol en la producción a poliglicerol vía microondas ¹	37
Tabla 2. Diseño factorial 2 ³ – Eterificación glicerol.....	41
Tabla 3. Tiempos de reacción para el diseño experimental.	47
Tabla 4. Resumen de la distribución de pesos moleculares: peso molecular promedio en número (<i>Mn</i>), peso (<i>Mw</i>) e índice de polidispersidad (PDI).....	51
Tabla 5. Resumen de la distribución de pesos moleculares de experimentos adicionales: peso molecular promedio en número (<i>Mn</i>), peso (<i>Mw</i>) e índice de polidispersidad (PDI).	54
Tabla 6. Diseño experimental	65
Tabla 7. Porcentaje promedio de Q188 reaccionado a diferentes condiciones de reacción.	76
Tabla 8. ANOVA, con $\alpha=0.05$	76
Tabla 9. Resumen de la distribución de pesos moleculares: peso molecular promedio en número (<i>Mn</i>), peso (<i>Mw</i>) e índice de polidispersidad (PDI).....	82
Tabla 10. Nitrógeno total Kjeldahl, concentración equivalente de Q188 en las fases descartadas.	83
Tabla 11. Porcentaje de funcionalización de los polímeros obtenidos	83
Tabla 12. Resumen de caracterización de polímeros funcionalizados	87

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Espectro electromagnético - Microondas	21
Figura 2. Diferencias en el perfil de temperatura después de 1 min entre irradiación por microondas (izquierda) Vs tratamiento convencional (derecha)	23
Figura 3. Reactor de microondas a) Modo de onda múltiple: 1. Magnetron; 2. reflector; 3. Cavity de MW; 4. Reactor; A. forma no regular de las ondas por superposición. b) Reactor de microondas unimodal: 1 Magnetron; 2. Antena (guía); 3. Cavity de MW mono modal; 4. Reactor	25
<i>Figura 4. Configuración Microondas-reactor para la producción de éteres de poliglicerol a partir de glicerol.</i>	<i>27</i>
Figura 5. Comparación en las lecturas de temperatura entre el sensor infrarrojo Fluke & Termocupa digital a diferentes emisividades.....	30
Figura 6. Estabilización de temperatura a diferentes niveles de potencia.	31
Figura 7. Espectro infrarrojo de glicerol irradiado a diferentes niveles de potencia de calentamiento microondas	32
Figura 8. Esterificación de glicerol a diglicerol.....	34
Figura 9. Reacción de polimerización de glicerol. a) Mecanismo de reacción. b) Poliglicerol: Octaglicerol lineal. (c) Poliglicerol: Octaglicerol ramificado.....	35
Figura 10. Esterificación con catalizador ácido, SN_2	37
Figura 11. Esterificación con catalizador Base	38

Figura 12. Procedimiento experimental de obtención de poliglicerol y caracterización	39
Figura 13. Espectro infrarrojo de Poliglicerol, picos característicos.	45
Figura 14. Evolución de la temperatura de reacción a diferentes niveles de potencia.	47
Figura 15. Espectro FTIR-ATR, avance de la polimerización con catalizador ácido	48
Figura 16. Espectro FTIR-ATR, avance de la polimerización con catalizador básico.....	49
Figura 17. Cromatogramas HPLC-GPC, pesos moleculares de poliglicerol.....	50
Figura 18. Espectro FTIR-ATR, polimerización con niveles adicionales de catalizador básico..	52
Figura 19. Cromatogramas HPLC-GPC, pesos moleculares de experimentos adicionales.....	53
Figura 20. TGA Poliglicerol – Fase Liviana.....	54
Figura 21. TGA Poliglicerol - Fase Cristalina.....	55
Figura 22. Caracterización de índice de hidroxilo de las muestras obtenidas	56
Figura 23. Mecanismo de reacción de Williamson.....	58
Figura 24. Procedimiento experimental de obtención de poliglicerol funcionalizado, caracterización y separación producto final.....	61
Figura 25. Fases resultantes del proceso de separación de PGQ. a) de izquierda a derecha: fase pesada, cristal y fase liviana. b) fase pesada después de la centrifugación.	64
Figura 26. Picos característicos de reacciones secundarias	69
Figura 27. Picos característicos de reacción deseada.....	70
Figura 28. Espectro FTIR-ATR, reacciones secundarias.....	72
Figura 29. Espectro FTIR-ATR, comparación de concentraciones de catalizador NaOH	73
Figura 30. Espectro FTIR-ATR, Avance de la reacción en 15 ciclos.....	74
Figura 31. Espectro FTIR-ATR, diseño experimental.....	75
Figura 32. Efectos de Interacción	77

Figura 33. Comparación de la descomposición térmica, poliglicerol funcionalizado (fase liviana) y precursores.	78
Figura 34. Comparación de la descomposición térmica, poliglicerol funcionalizado (fase pesada) y precursores.	79
Figura 35. Comparación de la descomposición térmica, poliglicerol funcionalizado (fase cristalina) y precursores.	80
Figura 36. Cromatogramas HPLC-GPC, pesos moleculares de poliglicerol funcionalizado.	81
Figura 37. Desempeño de los polímeros en la floculación de caolinita a diferentes concentraciones.	88
Figura 38. Porcentaje de remoción en el tiempo, comparación de diferentes agentes a 30 ppm..	89

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Potencia de trabajo - Microondas.....	98
Apéndice B. Curva de calibración: columnas HPLC-GPC.....	99
Apéndice C. Integración completa de cromatogramas HPLC-GPC poliglicerol.....	101
Apéndice D. Integración completa de cromatogramas HPLC-GPC poliglicerol funcionalizado	103
Apéndice E. Titulación de precipitación – Método Mohr	105
Apéndice F. Configuración montaje para la síntesis de éteres de poliglicerol	106
Apéndice G. Fotos - Método Kjeldahl	107
Apéndice H. Fotos - Floculación de caolinita.....	108

Resumen

Título: Síntesis de poliglicerol funcionalizado con el agente cationizante cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio a partir de glicerol vía microondas*

Autor: Juan David Monroy Avila **

Palabras clave: Poliglicerol, eterificación, microondas, chptac.

Descripción:

El glicerol es una materia prima renovable y versátil, obtenida como un subproducto de la producción de biodiesel. Debido al continuo crecimiento de la industria del biodiesel durante la última década, logró una sobre oferta y la caída de los precios de glicerol, y de esta manera, se incentivó el desarrollo de aplicaciones específicas para su valorización. En este trabajo se plantea una forma de obtener poliglicerol funcionalizado con el agente catiónico cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (CHPTAC) encaminado a su aplicación como agente floculante.

Se estudió la producción de poliglicerol funcionalizado, inicialmente mediante la obtención de poliglicerol a partir de glicerol, utilizando catalizador ácido (H_2SO_4) y catalizador básico (NaOH), y luego la funcionalización del poliglicerol con el agente catiónico CHPTAC mediante calentamiento por microondas. Se determinó la influencia en la polimerización del glicerol, buscando condiciones de alto peso molecular, bajo el estudio de dos tipos de catalizador H_2SO_4 y NaOH; diferentes % de catalizador; y temperaturas de reacción ($^{\circ}C$). Luego se realizó la funcionalización del poliglicerol de mejores propiedades y el agente catiónico CHPTAC. Para esta segunda parte se estudió el efecto de la temperatura, % catalizador básico y limitación/exceso del agente catiónico. Los polímeros fueron analizados mediante Espectroscopía infrarroja FTIR-ATR, cromatografía líquida HPLC-GPC, análisis termogravimétrico TGA, nitrógeno Kjeldahl, titulación de cloro para cuantificar el avance de la funcionalización e índice de hidroxilo para determinar la disponibilidad de grupos hidroxilo en el poliglicerol. Finalmente se efectuaron pruebas generales de floculación con tres polímeros funcionalizados sintetizados (PGQ-1, PGQ-3 y PGQ-5) en una suspensión modelo de agua con arcilla caolín, logrando hasta un 97% de remoción, determinada por absorbancia UV-Vis.

*Trabajo de investigación para obtener el título de Magister en Ingeniería Química

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov, PhD. Codirector: Gustavo Ramírez Caballero PhD. Codirectora: Andrea Juliana Garzón Sanabria, PhD.

Abstract

Title: synthesis of polyglycerol functionalized with cationic agent (3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride from glycerol via microwave irradiation*

Author: Juan David Monroy Avila **

Keywords: polyglycerol, etherification, microwave, chptac

Description:

Glycerol is a versatile and renewable raw material, it is obtained as by-product during biodiesel production. Biodiesel industry has grown dramatically over the last decade, consequently, glycerol has reached surplus and price drops; due to this, new develop applications for glycerol valorization has been incentivized. In this study, a route to obtain cationic polyglycerol and its application as flocculant agent is proposed.

Polymerization of glycerol influenced by two different catalysts (H_2SO_4 and NaOH) at different concentration and reaction temperature, in order to obtain a high molecular weight polymer, was studied. Synthesized polyglycerol was later functionalized using a cationic agent (CHPTAC) at different conditions of catalyst concentration (NaOH), molar ratio and temperature; all reactions were carried out via microwave irradiation. Synthesized products were analyzed by infrared spectroscopy FTIR-ATR, liquid chromatography HPLC-GPC, thermogravimetric analysis TGA, Kjeldahl method for nitrogen content determination, chlorine titration for functionalization reaction quantification and hydroxyl index for polyglycerol OH availability determination. Three polymers were selected to be evaluated in flocculation, employing a model suspension of kaolin clay in water, achieving up to 97% removal, determined by UV-Vis absorbance.

*Thesis to obtain the degree of Magister in Chemical Engineering

** Faculty of Physicochemical Engineering, Chemical Engineering School. Advisor: Viatcheslav Kafarov, PhD. Advisor: Gustavo Ramírez Caballero PhD. Advisor: Andrea Juliana Garzón Sanabria, PhD.

Introducción

El auge de la conciencia ambiental en el mundo ha planteado un cambio significativo de los procesos industriales, originando alternativas para el diseño y la síntesis de productos químicos. Por lo tanto, es ahora cuando la ciencia y la ingeniería deben reemplazar materias primas debido a sus características tóxicas o no “amigables” con el medio ambiente, por materias primas abundantes y renovables (Mathers & Meier, 2011) y así mismo, considerar métodos de síntesis de productos amigables, mayor ahorro energético, con baja emisión de CO₂ y mejor calidad de productos (A. Stankiewicz, 2015).

El glicerol es una materia prima renovable y versátil, obtenida en gran medida como un subproducto de la producción de biodiesel por transesterificación de triglicéridos a partir de aceites vegetales, grasas animales (Pagliaro & Rossi, 2008), aceites de cocina usados, o lípidos de microalgas (Satyanarayana, Mariano, A.B., & Vargas, 2011). Debido al dramático crecimiento de la industria del biodiesel durante la última década alcanzó al 2015 cerca de 3Mt a nivel mundial y 51kt de glicerol en Colombia, superando la demanda, estableciendo una sobre oferta, y por tanto la caída de los precios de glicerol (Khayoon & Hameed, 2011), que incentivó el desarrollo de aplicaciones específicas para su valorización.

Una de las formas para darle valor agregado al glicerol es la polimerización o eterificación directa, en donde reaccionan los grupos hidroxilo (-OH) de forma intermolecular formando enlaces éter (C-O-C) y H₂O, logrando oligómeros como diglicerol o triglicerol, y en casos de mayor grado obteniendo poliglicerol (PG). Se ha encontrado que al usar calentamiento convencional, el grado de polimerización depende del tipo de catalizador utilizado (Sivaiah, Robles Manuel, Valange, & Barrault, 2012)(Sánchez, Hernández, Moreno, Mondragón, & Fernández, 2011)(Richter, Krisnandi, Eckelt, & Martin, 2008). En presencia de catalizadores básicos y heterogéneos,

predominan los oligómeros di, tri y tetra-glicerol, empleando altas temperaturas (270 °C) y tiempos de reacción ≥ 3 horas con selectividad a diglicerol y triglicerol; en presencia de catalizadores heterogéneos los tiempos incrementan entre 12 y 24 horas. Por otro lado, al utilizar H_2SO_4 como catalizador ácido, la polimerización a PG se realiza en 4 horas a temperatura de 140°C, alcanzando un peso molecular promedio de 3600 Da (Salehpour & Dubé, 2011), pero de manera poco selectiva (Sivaiah et al., 2012).

La combinación química de polímeros produce nuevos materiales que podrían tener propiedades deseables como resistencia a la degradación, biodegradabilidad, flexibilidad (Ram Prakash Singh, 1995). Entre ellos, los floculantes orgánicos biodegradables han sido estudiados recientemente y comprenden el desarrollo de polímeros como cadena base o principal, y su posterior funcionalización con otro polímero u molécula (químicamente diferente) con carácter iónico. Polímeros naturales biodegradables tales como polisacáridos (goma guar, xantano, semilla de tamarindo, almidón, elote, quitosano y dextrano entre otros), han sido funcionalizados con poliacrilamida, quitosano y compuestos CHPAAC¹, de grupos funcionales amida (RCONH_2), amina (R-NH_2) y amina cuaternaria (NR_4^+) respectivamente, obteniendo polímeros de carácter iónico (PCI) (Ghimici & Nichifor, 2010)(Yang et al., 2012). Sin embargo, por presentan bajos porcentajes de funcionalización (%F), presencia de iniciadores de reacción, extensos tiempo de reacción y presencia de catalizadores que afectan la integridad del medio (e.g. las microalgas), se buscó formas alternativas de síntesis como el uso de microondas (Wiesbrock, Hoogenboom, & Schubert, 2004) (Gautam, Ranvijay, S., & Sagar, 2009)(A. Stankiewicz, 2015).

¹ CHPAAC: cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil)-alquil-dimetilamonio; 188 alquil=metil; 342: alquil=Lauril; 360: alquil=Cocoalquil

La polimerización asistida por microondas (MW) ofrece ventajas como, calentamiento rápido y homogéneo, generación limitada de subproductos, y altos rendimientos de producto final (Hoogenboom & Schubert, 2007). Además, la polimerización por radicales libres asistida por la irradiación de microondas está emergiendo como una nueva técnica en el campo de la ciencia de los polímeros para obtener biomateriales injertados con o sin uso de catalizador (Hoogenboom & Schubert, 2007). Es por ello que al comparar los %F, tiempos de reacción y uso de catalizadores en la formación de PCI utilizando poliacrilamida (Vandana Singh, Tiwari, Tripathi, & Sanghi, 2004a)(Kumar, Singh, & Ahuja, 2009)(Gautam et al., 2009), quitosano (Vandana Singh, Tiwari, Tripathi, & Sanghi, 2006)(Duan, Chen, Jiang, & Li, 2008) y compuestos CHPAAC (Nichifor, Stanciu, & Simionescu, 2010)(R. P. Singh, Pal, & Mal, 2006) (Hansel, Guy Riefler, & Stuart, 2014)(Pang, Ding, Chen, & Gong, 2013), se pudo concluir que el proceso mejora, al incrementar los %F, así como reducir los tiempos de reacción, incrementar velocidades de calentamiento (V. Singh, Kumar, & Sanghi, 2012) y lograr disminuir en gran medida o en su totalidad la utilización de iniciadores y/o catalizadores (Gautam et al., 2009)(Schubert & Hoogenboom, 2007).

Al igual que en los estudios realizados para la obtención de polímeros orgánicos (base polisacáridos), se ha experimentado con irradiación de microondas en la obtención de Poliglicerol y comparando la síntesis de PG por calentamiento convencional y vía microondas, se observó una considerable mejoría en la preparación de oligómeros di-, tri-glicerol con catalizador básico con tiempos de reacción de una hora, con conversión de 90%, y selectividades a bajo peso molecular (Bookong & Boonyarattanakalin, 2015)(Bookong, Ruchirawat, & Boonyarattanakalin, 2015)(Bookong & Boonyarattanakalin, 2015)(Hoong, Bakar, Hazimah, & Yeong, 2011).

Una de las razones más importantes de interés en la química de poliglicerol es la biocompatibilidad (Salehpour & Dubé, 2011). Por ejemplo con el polietilenglicol (PEG) y

polisacáridos, por similitudes estructurales (OH periféricos) (Kainthan, Muliawan, Hatzikiriakos, & Brooks, 2006), que pueden llegar a sustituir (Corma Canos, Iborra, & Velty, 2007). Un ejemplo de ello, es la funcionalización de PG con compuestos CHPAAC catiónicos, mostrados en la creación de humectantes por la Patente N° US 2012/0093753, en donde se utilizó decaglicerol (analítico) funcionalizado con CHPTAC (Q188)² y se obtuvo un porcentaje de funcionalización de DGL-Q188 del 100% en 2 experimentos a diferentes relaciones molares DGL:Q188 (1:1,3 y 1:3), a una temperatura de 80°C, 5 horas de reacción, calentamiento convencional y en presencia de catalizador NaOH (Fevola, Mead, Sun, & York, 2012).

² Q188 o CHPTAC: cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio

1. Objetivos

El presente trabajo busca estudiar las condiciones de síntesis por calentamiento microondas sobre las propiedades finales del poliglicerol, y a su vez, estudiar las condiciones de funcionalización del poliglicerol con Q188, en busca del posible desarrollo de un agente floculante.

Parte 1. Configurar un microondas doméstico con reactor de vidrio para realizar síntesis de poliglicerol utilizando microondas como método de calentamiento.

Para alcanzar el objetivo, se adecuó un microondas convencional domestico con salidas en la parte superior para línea de nitrógeno y línea a presión de vacío; a su vez se configuró un reactor en vidrio pyrex adecuado para la experimentación.

Parte 2. Estudiar el efecto de la temperatura, tipo y porcentaje de catalizador en la síntesis de poliglicerol (PG) vía calentamiento por microondas.

Para cumplir el objetivo, se realizó un estudio en la detección de polimerización de glicerol a diferentes niveles de potencia. La polimerización fue realizada utilizando un catalizador ácido (H_2SO_4) y un catalizador básico (NaOH) a diferentes condiciones experimentales. Los resultados obtenidos sirven como guía para la producción de poliglicerol, resaltando que, la síntesis de poliglicerol de alto peso molecular, a partir de un monómero verde (glicerol) y utilizando microondas como método de calentamiento, nunca se ha hecho antes.

Parte 3. Estudiar el efecto de la relación molar del agente Q188, % de catalizador básico (NaOH) y temperatura, en la funcionalización del polímero base PG.

Para el desarrollo del objetivo, se realizó un estudio de las condiciones de reacción en solución acuosa, con variaciones en la relación molar de Q188/(-OH), relación molar de catalizador y dos temperaturas, para determinar la factibilidad de la funcionalización. Los resultados obtenidos

sirven como guía para la producción de poliglicerol funcionalizado, resaltando que este tipo de síntesis nunca se ha realizado por microondas.

Este documento se divide en 4 capítulos, y fue diseñado para cumplir con los objetivos descritos anteriormente. Dado que esta información se divide en capítulos, el lector puede esperar encontrar información similar en la metodología.

Capítulo I. Configuración del sistema de microondas convencional para la síntesis de poliglicerol.

Capítulo II. Síntesis de Poliglicerol Vía microondas.

Capítulo III. Síntesis de Poliglicerol Funcionalizado Vía microondas.

Capítulo IV. Poliglicerol Funcionalizado como Agente Floculante (objetivo adicional).

2. Capítulo I: Configuración del sistema de microondas convencional para la síntesis de poliglicerol

Las microondas comprenden la radiación electromagnética en el rango de frecuencias de 300 MHz a 300 GHz. El espectro de las microondas (Figura 1) se encuentra entre las frecuencias de infrarrojos y de radio. Hornos microondas domésticos "de cocina" y reactores de microondas dedicados a la síntesis química comercialmente disponibles actualmente, operan a una frecuencia de $2,4 \times 10^9$ s o 2,45 GHz (correspondiente a una longitud de onda de 12,25 cm) (Kappe & Stadler, 2006).

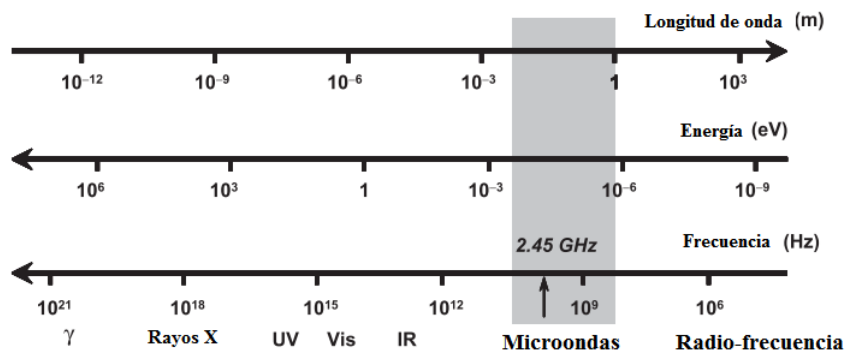


Figura 1. Espectro electromagnético - Microondas

Existen otras asignaciones de frecuencia para aplicaciones de calefacción por microondas (frecuencias ISM, industrial y uso médico), pero éstas no se emplean generalmente en reactores dedicados a la química sintética. De hecho, síntesis orgánicas realizadas con calentamiento por microondas a frecuencias distintas de 2,45 GHz son extremadamente raras (Kappe, 2004)(Kappe & Stadler, 2006).

La química por microondas se basa en el calentamiento eficiente de los materiales por un "calentamiento dieléctrico por microondas". Este fenómeno depende de la capacidad de un material específico (disolvente o reactivo) para absorber la energía de microondas y convertirla en calor. La energía de campo se transfiere al medio y la energía eléctrica es convertida en energía cinética o térmica y finalmente en calor. Este calentamiento, es una consecuencia de la pérdida dieléctrica en el medio irradiado resultando en un calentamiento homogéneo casi instantáneo de los materiales de una manera selectiva que da lugar a velocidades de calentamiento mayores y un incremento en la selectividad de producto (V. Singh et al., 2012).

La irradiación por microondas tiene un efecto en la reducción de la energía libre de Gibbs (Gautam et al., 2009)(Sosnik, Gotelli, & Abraham, 2011)(V. Singh, Kumari, Tiwari, & Pandey, 2010) y en vista de los anteriores efectos, se propuso un mecanismo plausible de radicales libres

para la funcionalización de polímeros bajo la irradiación de microondas (Vandana Singh, Tripathi, Tiwari, & Sanghi, 2006).

Cuando las pequeñas moléculas polares como el H_2O se irradian con microondas, se traduce en la rotación de las moléculas, que implica vibración y una rápida transferencia de energía de estos grupos polares a las moléculas vecinas, dando lugar al calentamiento sin producir ningún radical libre como tal. Sin embargo, cuando moléculas más grandes o macromoléculas están presentes, la rotación de toda la molécula no es posible. En ese caso, las microondas son absorbidas por los grupos polares presentes (grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}$) que, al estar unidos a la molécula o macromolécula de comportamiento inmóvil, generan una rotación localizada que conduce eventualmente a la separación de estos enlaces. Esto resulta en la creación de sitios o radicales en los átomos de oxígeno y nitrógeno ($\text{H}^\bullet$, $-\text{CO}^\bullet$; $\text{H}^\bullet$, $-\text{N}^\bullet$) (Gautam et al., 2009), en donde N-H tiene mayor posibilidad de formación de radical libre, de acuerdo a que su energía de enlace es inferior a la energía de enlace (O-H) (Vandana Singh, Tripathi, et al., 2006).

Tradicionalmente, la síntesis orgánica se lleva a cabo mediante calentamiento conductivo con una fuente de calor externa (por ejemplo, un baño de aceite). Este es un método comparativamente lento e ineficaz para transferir energía al sistema, ya que depende de la conductividad térmica de los diversos materiales que deben penetrarse y da como resultado no solo que la temperatura del recipiente de reacción sea más alta que la de la mezcla de reacción (Kappe, 2004) sino también la creación de puntos calientes en el recipiente y que genera a su vez reacciones secundarias (V. Singh et al., 2012). La irradiación de microondas es muy atractiva para aplicaciones químicas y se ha convertido en una fuente de energía no convencional ampliamente aceptada para realizar síntesis orgánica y ha tenido un crecimiento exponencial los últimos años, resultando en un mayor

número de publicaciones (V. Singh et al., 2012)(Hoogenboom & Schubert, 2007)(Teng, Ngoh, Yusoff, & Aroua, 2016).

La irradiación por microondas produce un calentamiento interno eficiente (calentamiento volumétrico) mediante una fijación directa de la energía de microondas con las moléculas que están presentes en la mezcla de reacción. Es por ello que la síntesis orgánica asistida por microondas destaca por las altas velocidades de calentamiento, tiempos cortos de reacción y por ser muy efectiva en transformaciones químicas (Teng et al., 2016).

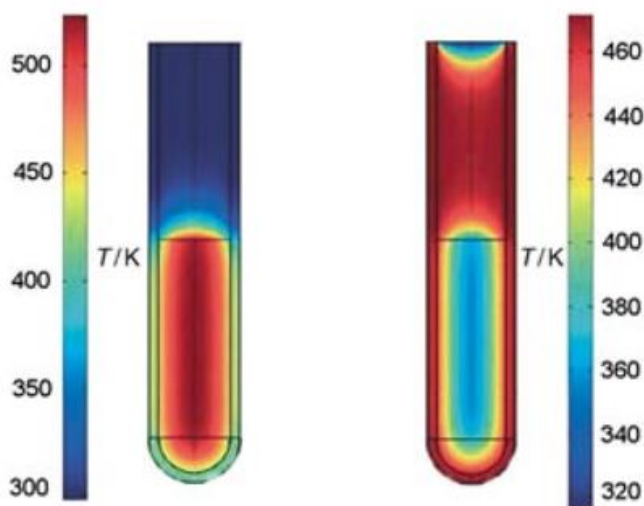


Figura 2. Diferencias en el perfil de temperatura después de 1 min entre irradiación por microondas (izquierda) Vs tratamiento convencional (derecha)

Fuente: (Kappe, 2004)

En la Figura 2, se compara la síntesis orgánica vía microondas y el calentamiento convencional en un reactor tubular (Vidrio de borosilicato). La transferencia de calor por microondas (izquierda) es más eficiente, sin calentar las paredes del tubo y alcanzando al mismo tiempo temperaturas de aproximadamente 500K (227°C) en 1 minuto, mientras que mediante el calentamiento convencional (por baño en aceite) se alcanza una temperatura de aproximadamente 360K (87°C) en 1 min.

Así mismo, la irradiación con microondas presenta muchas ventajas, por ejemplo, la reducción significativa de solventes tóxicos, garantizar altos rendimientos, mejor selectividad de producto, formación de productos limpios y preservar el catalizador de la descomposición y aumentar su eficiencia. No obstante, las microondas pueden penetrar las sustancias del mismo orden de grosor que su longitud de onda (12.25cm) y siendo la sustancia un medio absorbente, la microonda enfrenta una pérdida de absorbancia para la cual la intensidad del haz disminuye a medida que atraviesa dando como resultado un gradiente potencial de energía de microondas (V. Singh et al., 2012) que puede afectar la reacción.

En los 80's, la mayoría de las transformaciones químicas se llevaron a cabo utilizando hornos de microondas domésticos no modificados (populares debido a su facilidad de acceso y bajo costo) en los que la potencia de irradiación era generalmente controlada únicamente por ciclos de encendido/apagado del magnetrón (Kappe & Stadler, 2006). Sin embargo, tenían un control insuficiente sobre la temperatura y la presión de reacción. Para superar estos problemas, se hicieron varias modificaciones a los hornos microondas domésticos incluyendo sensores de infrarrojos para el control directo de la temperatura de la mezcla de reacción y sistemas para el control preciso de la presión, lo que conduce a una mejor reproducibilidad de los resultados (Kappe & Stadler, 2006)(Luque, Balu, & Macquarrie, 2006) (Kuhnert, 2002).

Un Microondas de multimodo tiene la forma de una caja metálica rectangular o cavidad, que puede alojar el material de estudio. Mientras que las microondas se aplican a la cavidad del reactor las microondas se someten a múltiples reflexiones por las paredes. Las ondas reflejadas interfieren y al hacerlo su superposición establece una distribución de intensidades de campo eléctrico, que dentro de la banda de frecuencias cubiertas por un magnetrón corresponde a diferentes modos posibles de oscilación (Figura 3a). Por esto se denomina un microondas de multimodo.

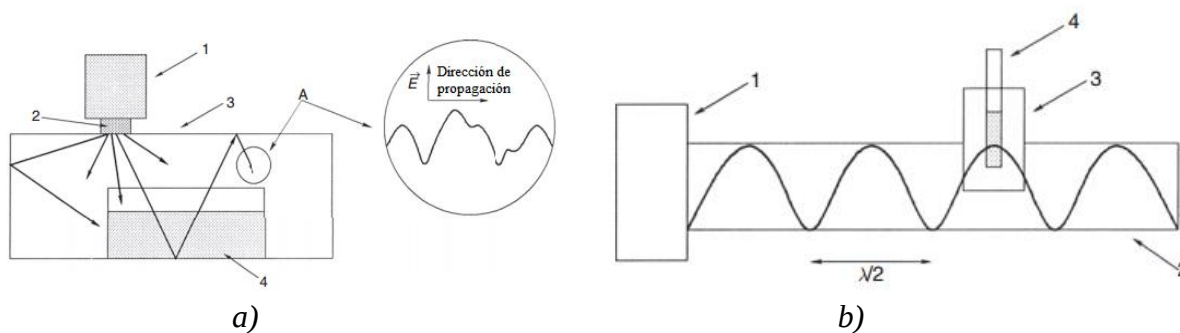


Figura 3. Reactor de microondas a) Modo de onda múltiple: 1. Magnetron; 2. reflector; 3. Cavity de MW; 4. Reactor; A. forma no regular de las ondas por superposición. b) Reactor de microondas unimodal: 1 Magnetron; 2. Antena (guía); 3. Cavity de MW mono modal; 4. Reactor

Fuente: (Bogdal, 2012)

En la Figura 3b, se muestra un reactor de microondas de modo simple muy eficiente, usado particularmente para síntesis a pequeña escala (≤ 50 ml), en el que sólo se permite un modo de propagación de microondas y, por lo tanto, el patrón de campo está bien definido (Bogdal, 2012).

Reacciones como la funcionalización de acrilonitrilo, acrilamida y metilmetacrilato en quitosano se han realizado en ausencia de cualquier sistema de iniciación redox en condiciones acuosas y vía microondas. Por ejemplo, se obtuvo una muestra óptima de copolímero que tenía 170 % F (relación peso de agente catiónico y peso del polímero) y 49,4 %E en el injerto iniciado por microondas de quitosano con poliacrilonitrilo a una potencia de 80% de microondas (960 W) en tiempos cortos de reacción (1,5 minutos) (V. Singh et al., 2012). En estos estudios, las reacciones se realizaron en condiciones homogéneas en recipientes de vidrio abiertos utilizando hornos de microondas domésticos.

El calentamiento por microondas es una técnica muy atractiva para aplicaciones químicas y se ha convertido en una fuente de energía no convencional ampliamente aceptada para la realización de la síntesis orgánica. Además, ofrece un entorno alternativo amigable, limpio y mayor reproducibilidad del porcentaje de injertos o funcionalización en el polímero final. Un creciente

interés en los aspectos básicos de la síntesis de polímeros por microondas, ha sido evidente durante la última década (Sosnik et al., 2011), mostrando producción comercial en masa y aplicaciones a escala comercial, como es el caso de la polimerización de polimetil-metacrilato (PMMA), polimetacrilato (PMA), y poliestireno (PS) (A. Stankiewicz, 2015).

2.1. Materiales y Métodos

Los materiales, reactivos, métodos utilizados para la síntesis de poliglicerol funcionalizado y equipos para la caracterización se describen a continuación:

2.1.1. Reactivo. Se utilizó como reactivos glicerol analítico al 98.0 % de pureza de Laboratorios León S.A y nitrógeno (N_2) grado 5.0 proporcionado por Linde.

2.1.2. Equipo y variables de operación. Para la reacción de eterificación se utilizó un microondas domestico Electrolux, modelo EMDN31G3MLS, con una potencia de salida de 1100 W, 10 niveles de potencia (NP) por pulsos ajustables en un tiempo de 29 segundos/ciclo y una potencia de 0.3056 W*s. Para el censo de temperatura, se usó un sensor infrarrojo láser Fluke 62 Max con lectura de -30 a 500 °C $\pm$ 1.0°C (ver Apéndice A).

2.1.3. Configuración reactor de vidrio pyrex. Para llevar a cabo la reacción de polimerización, se configuró un reactor de 3 bocas de vidrio pyrex y fondo plano acondicionando un reactor de 50 mL. Como se muestra en la Figura 4, se acopló en ellas una línea de nitrógeno para propiciar una atmosfera inerte durante la reacción. Un segundo acople se realizó para la línea de toma muestra y de succión por presión de vacío entre 10 y 15 in Hg, generado por medio de una bomba Welch Vacuum, modelo 2585-B (ver Apéndice F), con el fin de eliminar los vapores producto de la reacción de condensación (H_2O) y prever incrementos de presión por el drástico aumento de la temperatura (ver Apéndice F).

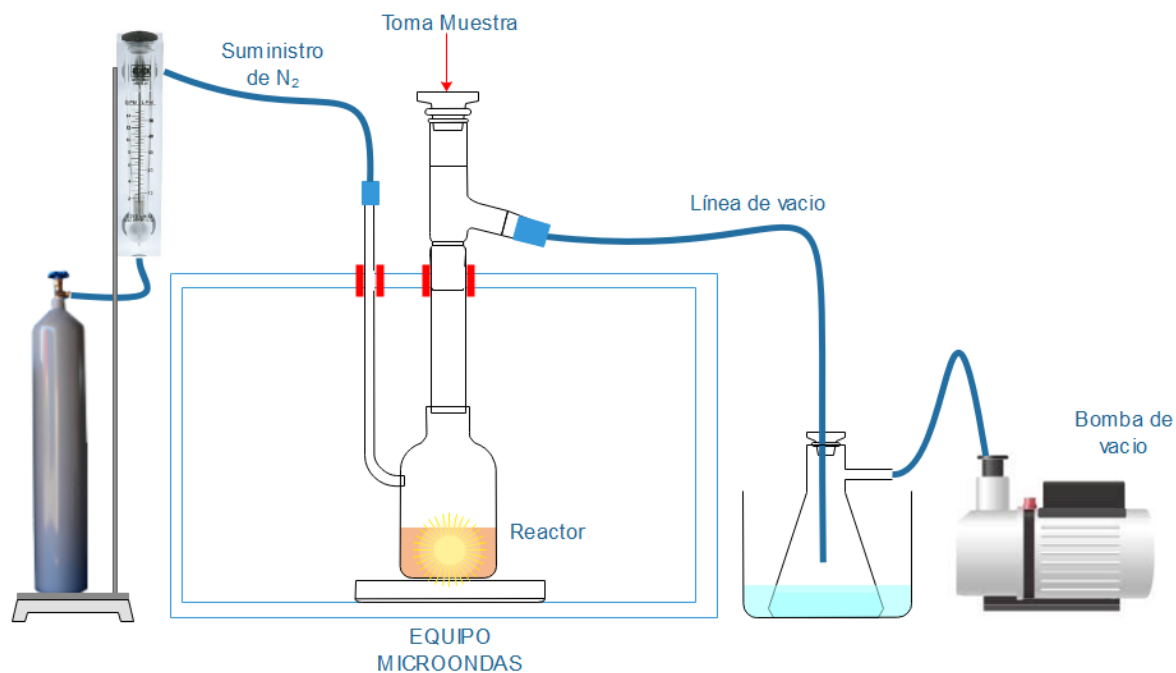


Figura 4. Configuración Microondas-reactor para la producción de éteres de poliglicerol a partir de glicerol.

2.1.4. Limitaciones de operación Por seguridad en la operación, se descartó utilizar agitación magnética y/o mecánica en la configuración del microondas, durante la reacción, debido a inestabilidad de la temperatura de reacción por posibles distorsiones en el campo electromagnético causadas por el material de fabricación del agitador (metal recubierto con PTFE).

Se descartó ubicar el sensor de temperatura en la parte lateral del microondas a través de una ventana, teniendo en cuenta la posible filtración de microondas e interferencia con el circuito de control del equipo y ocasionar el apagado o mal funcionamiento de este.

2.1.5. Metodología experimental. Se describirá la metodología, condiciones y equipos utilizados durante el desarrollo de este estudio.

2.1.6. Ubicación del reactor. El reactor se ubicó dentro del horno microondas en posición tal que el magnetrón apuntara al reactor, sin utilizar disco giratorio y de manera que la mezcla reaccionante recibiera irradiación directa antes que reflexión lo que garantiza mayor eficiencia en el calentamiento (Anaya Vega, 2004; Durán García, 2010). Se realizó la configuración de las líneas de nitrógeno y línea toma muestra & vacío, en la carcasa y pared del microondas y no se modificó la ubicación del reactor al interior del microondas durante los experimentos realizados.

2.1.7. Calibración Sensor infrarrojo. Para estimar las desviaciones del método de toma de temperatura durante las reacciones de polimerización utilizando el equipo de microondas, se realizó una serie de experimentos con glicerol a diferentes niveles de potencia, en donde se monitoreó la temperatura utilizando un termo-pozo llenado con aceite mineral y acoplado a un termopar digital Heidolph, y un sensor de temperatura infrarrojo láser FLUKE 62 MAX para censar la temperatura interna del reactor de manera simultánea cada 5 minutos.

2.1.8. Pruebas de calentamiento de Glicerol. Con el fin de establecer las condiciones de potencia en la síntesis y operatividad del equipo, se realizaron pruebas de calentamiento con muestras de glicerol a diferentes niveles de potencia (desde 110 a 550W) de irradiación. Así mismo, se estudió la posible polimerización del glicerol vía microondas en ausencia de catalizador.

2.1.9. Pretratamiento estándar. Con el fin utilizar el reactivo glicerol a las mismas condiciones en cada experimento y reducir errores al ser altamente higroscópico, se realizó una etapa de pretratamiento al glicerol por medio del roto-evaporador (Hei-VAP Precisión, HEIDOLPH) utilizando 500 mL del reactivo a condiciones de 80 °C, 80 rpm, 24.67 in Hg de presión de vacío, por un tiempo de 2.25 h.

2.2. Caracterización

Se empleó la técnica espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada o FTIR-ATR para identificar grupos funcionales.

2.2.1. Espectroscopía ATR-FTIR. El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con modulo ATR, se realizó por medio del espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS-50 con espectro infrarrojo medio de entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Las muestras se homogenizaron, se situaron sobre el cristal ATR y dispusieron usando la pinza de presión incorporada que garantiza la reproducibilidad de las mediciones. Se tomaron 32 barridos para el blanco y 32 barridos para cada muestra, estos datos se procesaron en el software OMNIC, propio del equipo, y fueron analizados en porcentaje de transmitancia. En todas las muestras analizadas la razón señal-ruido fue lo suficientemente grande para identificar los picos característicos, según Salehpour y Dubé (2012) una resolución de 4 cm^{-1} es suficiente picos finos con una alta razón señal-ruido en este tipo de muestras.

2.3. Resultados

Se realizó una calibración en las lecturas de temperatura a diferentes potencias, configurando las emisividades de entre 0.8 y 0.82 en el sensor infrarrojo utilizado. Según los resultados reportados en la Figura 5, se consideró que el sensor tiene el mejor ajuste acorde a la termocupla digital, al estar calibrado en 0.81 de emisividad para vidrio pyrex (material del reactor) con geometría cóncava.

Teniendo en cuenta que el dispositivo cuenta con un sistema de enfriamiento y 2 protecciones térmicas (150°C), una ubicada en el magnetrón y otra en la cavidad de reacción, se realizó experimentación con glicerol hasta falla controlada, en la que la protección térmica finalizó el

calentamiento en 240 min a una potencia NP2 (220W). por tanto, el tiempo máximo de operación del microondas, se debe ajustar asumiendo un tiempo límite de operación en 210 minutos por jornada de síntesis.

Dada la estabilidad en la temperatura de reacción, el tiempo recomendado para el monitoreo de la reacción, se estableció en 15 minutos y así evitar exposición frecuente del operador a la irradiación por microondas.

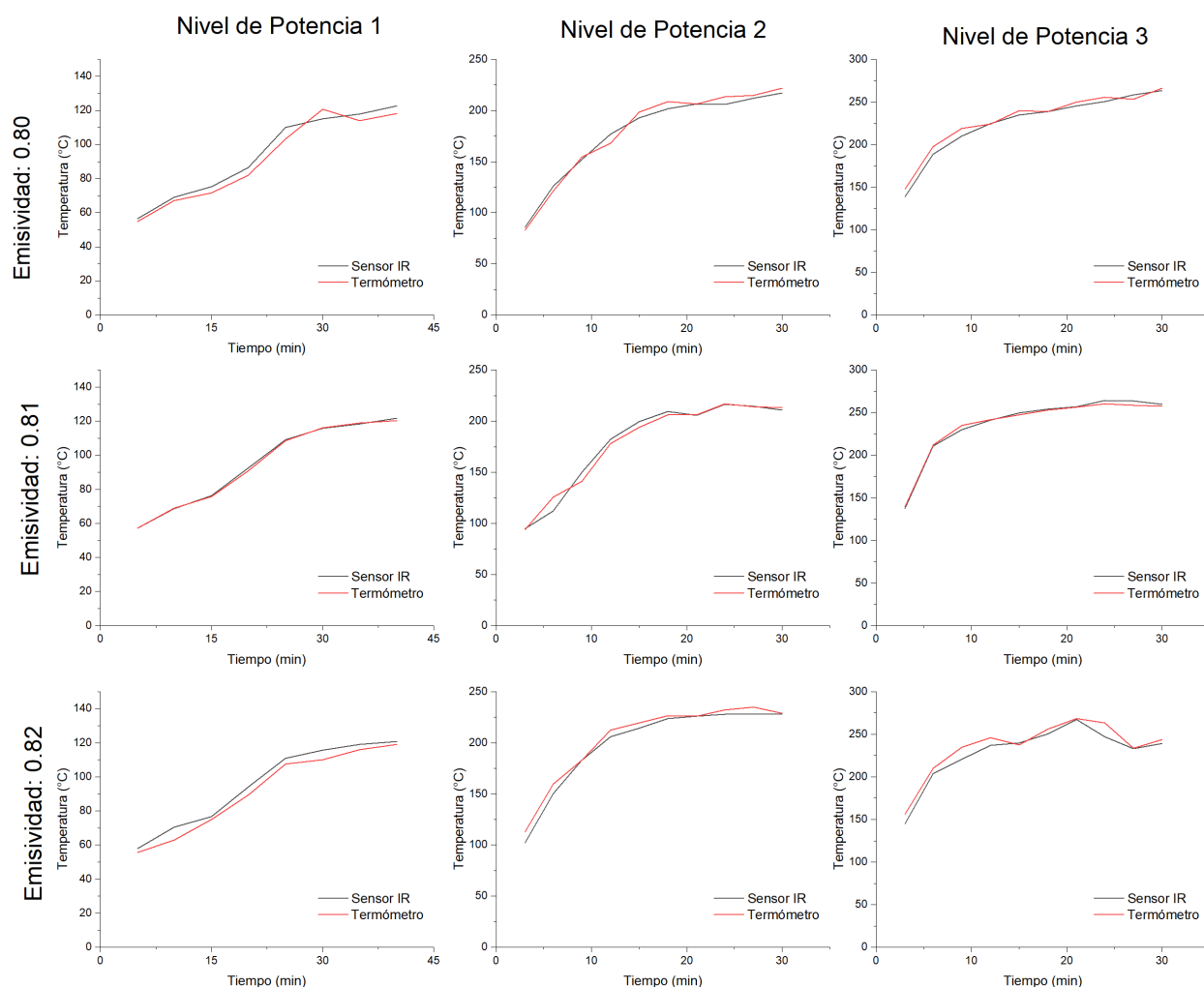


Figura 5. Comparación en las lecturas de temperatura entre el sensor infrarrojo Fluke & Termocupla digital a diferentes emisividades.

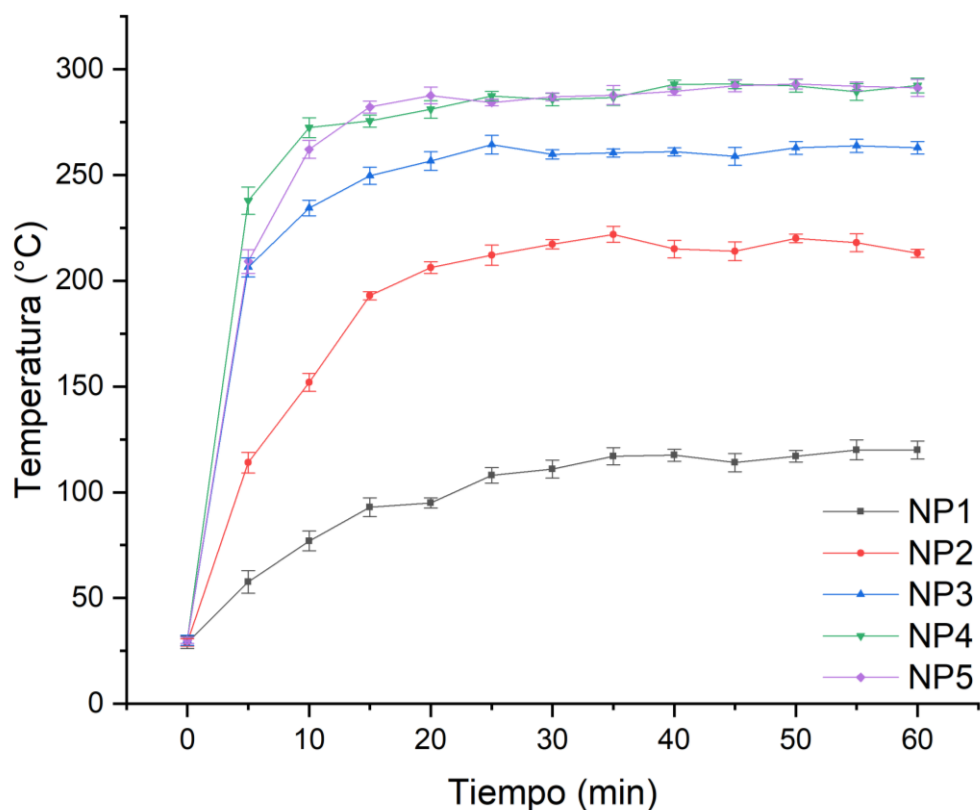


Figura 6. Estabilización de temperatura a diferentes niveles de potencia.

Se realizó calentamiento vía microondas al glicerol en ausencia de catalizador para examinar la posible reacción de polimerización asociada a solo la irradiación de microondas (V. Singh et al., 2012). En la Figura 6 se aprecian las diferentes temperaturas que logra el glicerol a diferentes niveles de potencia. Sin embargo, en la Figura 7 se aprecia que, aunque se trabajó a diferentes niveles de potencia entre 110W (120°C) y 550W (290°C), no hay cambios significativos en el porcentaje de transmitancia de las bandas de grupos funcionales en estudio, principalmente la banda 3300 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de enlaces -OH y el estiramiento del enlace C-O en $1290\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ asociados a grupos éter (Pretsch, Bühlmann, & Badertscher, 2009; (Socrates, 2004), según los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja.

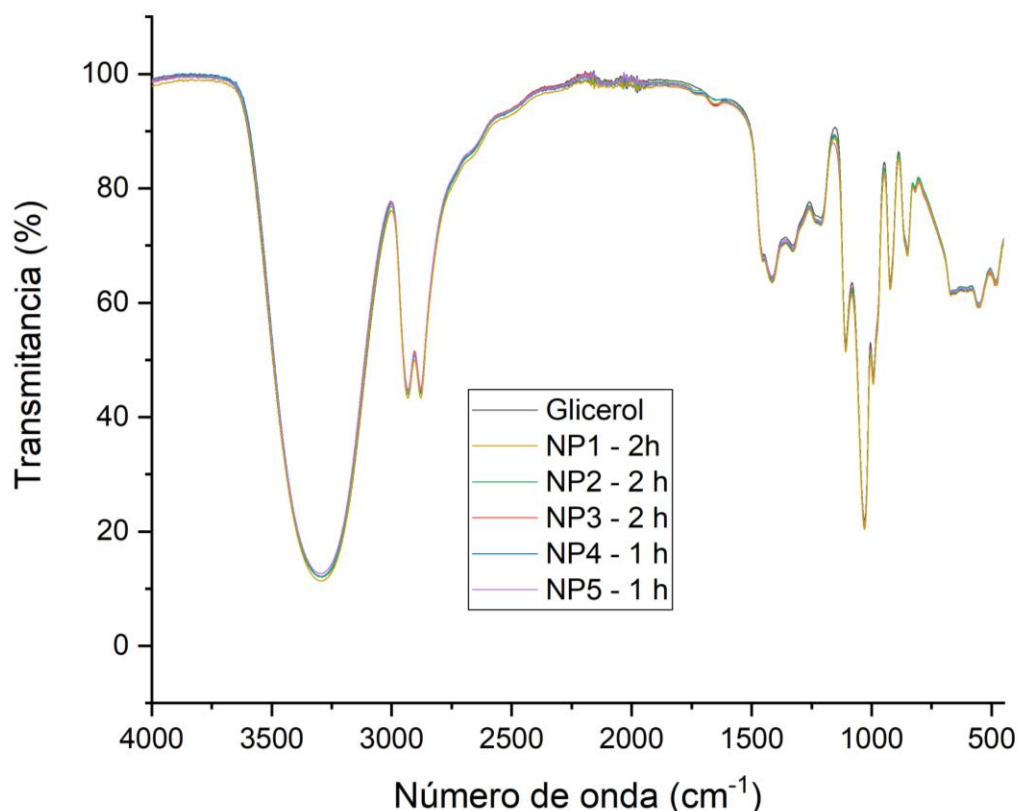


Figura 7. Espectro infrarrojo de glicerol irradiado a diferentes niveles de potencia de calentamiento microondas

Cabe resaltar que al trabajar con las potencias NP4 (440W) y NP5 (550W) (ver Figura 6), el glicerol logró temperatura de ebullición, lo que evidenció una estabilización a 290°C por calor latente de vaporización y una reducción considerable del volumen de control de 5.3 mL (18%) y 10.2 mL (34%) a NP4 y NP5 respectivamente. La experimentación finalizó a los 60 minutos por seguridad, calentamiento excesivo y desestabilización del sistema. Finalmente, el glicerol bajo potencias NP4 y NP5 a una hora no reportó cambios significativos respecto al glicerol, al comparar sus espectros infrarrojos en las bandas de grupos funcionales de estudio. Por tanto, se fijó el nivel de potencia máximo a utilizar en la polimerización vía microondas, en NP3.

2.4. Conclusiones

El equipo y montaje configurados presentan las características necesarias para llevar a cabo reacciones con calentamiento por microondas, con posibilidad de toma de muestra; manipulación de variables de operación como succión de vacío, el flujo de nitrógeno como atmosfera inerte, temperatura y monitoreo de estas.

Cada nivel de potencia permite la estabilidad de la temperatura de reacción en un valor específico, con rampas de calentamiento rápidas y bien definidas; el monitoreo de la temperatura se llevó a cabo con un sensor infrarrojo láser y la emisividad que ofreció el mejor ajuste para los reactores de vidrio Pyrex con superficie de lectura convexa fue de 0.81.

Luego de dos horas, la irradiación de microondas no fue suficiente para iniciar el proceso de polimerización en ausencia de catalizador; en los niveles de potencia superiores a 4 se alcanzó el punto de ebullición del glicerol con evaporación significativa, por tato se define el nivel de potencia máximo en NP3.

3. Capítulo II: Síntesis de Poliglicerol Vía microondas

El glicerol ($C_3H_8O_3$) es una molécula que contiene tres grupos hidroxilo alcohólicos hidrofílicos, que son responsables de su solubilidad en agua y su naturaleza higroscópica. Es una molécula altamente flexible, que forma enlaces de hidrógeno tanto intra como intermoleculares.

Muchas aplicaciones del glicerol han sido evaluadas en los últimos años (Pagliaro & Rossi, 2008)(Corma Canos et al., 2007)(Luo, Ge, Cui, & Li, 2016)(Kong et al., 2016). Entre ellas, el poliglicerol (PG), que puede ser obtenido a través de diferentes estrategias de síntesis que implican éteres alílicos, glicidol, o epiclorhidrina “cancerígenos” (Ardila Suárez, Rojas-Avellaneda, &

Ramirez-Caballero, 2015). Sin embargo, la reacción de único paso o eterificación directa (Bookong & Boonyarattanakalin, 2015), es muy atractiva debido a las preocupaciones ambientales (Sivaiah et al., 2012). En la polimerización o eterificación directa del glicerol (Figura 8), reaccionan los grupos hidroxilo (-OH) de forma intra-intermolecular, para formar enlaces éter (C-O-C) y H_2O , logrando polimerizaciones de tipo diglicerol, triglicerol (Figura 9a), o de mayor grado de polimerización de formas lineales, ramificadas o cíclicas como el poliglicerol (Figura 9b, 9c).

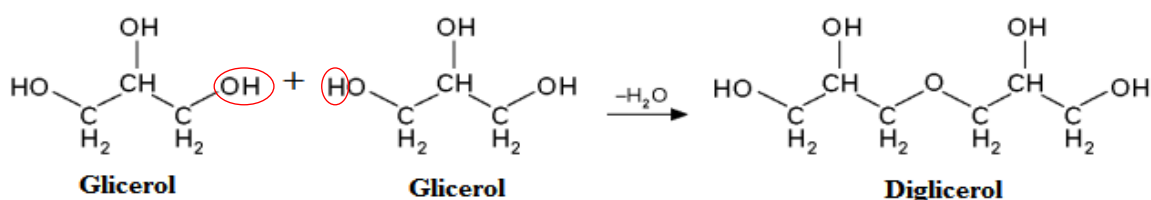


Figura 8. Esterificación de glicerol a diglicerol

En las reacciones de polimerización un número n de monómeros reaccionan entre sí para formar una cadena polimérica, el índice $n-1$ se conoce como el grado de polimerización (GP) que especifica la longitud de la cadena (Ebewe, 1985). Según la Figura 9, para el caso de la polimerización del glicerol, se tiene una unidad repetitiva ($n-1$) acompañada de un grupo final ($C_3H_7O_2$) + (OH) o, en otras palabras, una molécula de glicerol ($C_3H_8O_3$) y se produce por las reacciones secuenciales de los glicerol, lo que significa que se produce una serie sucesiva de reacciones a medida que las unidades repetitivas se unen entre sí. Esto puede proceder por la reacción de glicerol para formar un diglicerol, que a su vez reacciona con otro monómero para formar un triglicerol y así sucesivamente hasta un PG. Por ejemplo, para el caso del octaglicerol, este puede ser lineal (Figura 9b) en donde los grupos hidroxilo primarios son los que reaccionan.

Entre los derivados del glicerol con mayor importancia industrial se encuentran monoglicéridos, poliglicerol y ésteres de poliglicerol, donde, los poliglicerol, se producen porque presentan algunas de las características del glicerol, como alta biodegradabilidad e inocuidad y son

funcionalmente empleados en productos para el cuidado personal como humectantes y como aditivos en formulaciones para alimentos (Knothe, Van Gerpen, Krah, & Gerpen, 2005). Por último, los ésteres de poliglicerol, usados ampliamente en la industria de alimentos, como suplemento dietario y agentes de actividad superficial, y en la industria cosmética, como dispersantes, controladores y estabilizantes (Corma Canos et al., 2007).

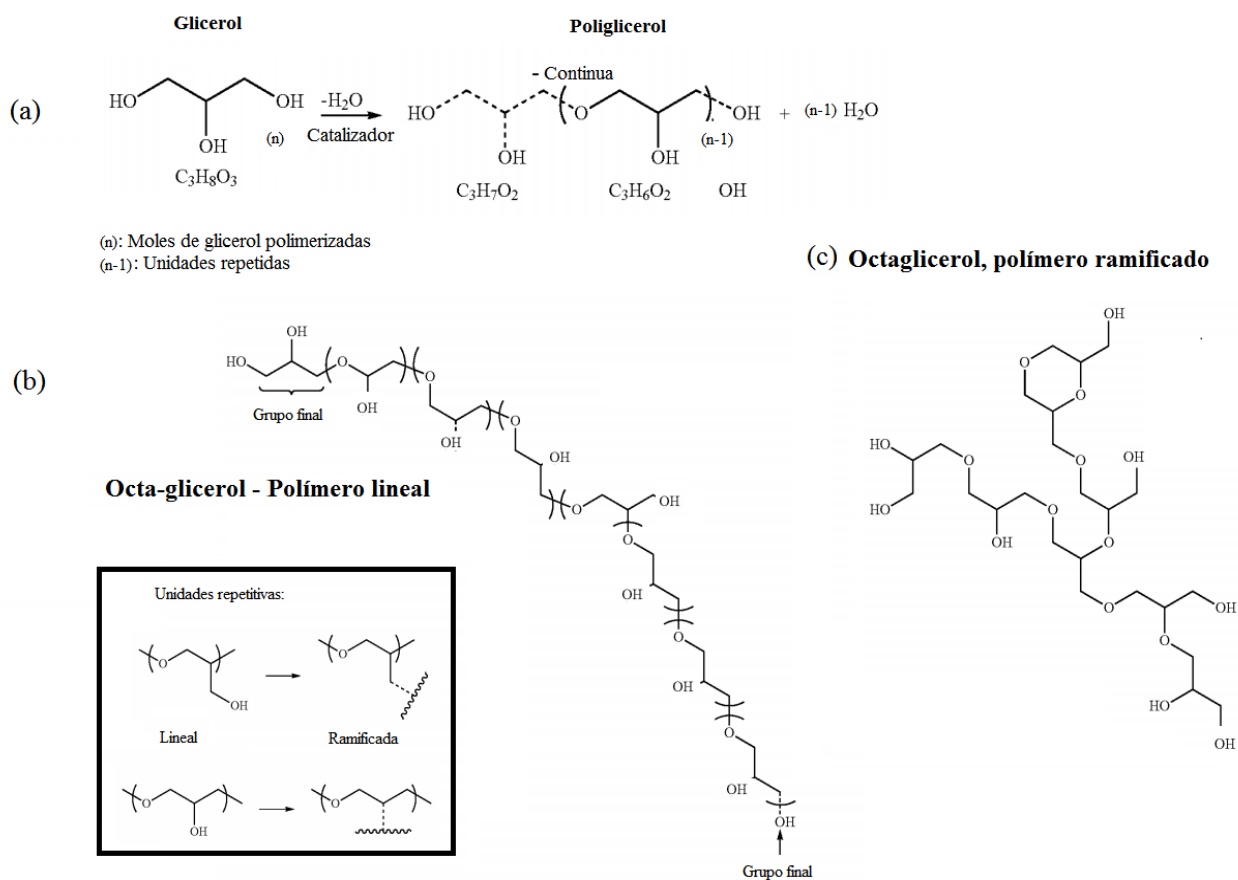


Figura 9. Reacción de polimerización de glicerol. a) Mecanismo de reacción. b) Poliglicerol: Octaglicerol lineal. (c) Poliglicerol: Octaglicerol ramificado.

Fuente: Adaptación (Fevola et al., 2012)

El control de la polimerización de glicerol con el objetivo de producir selectivamente un oligómero deseado sigue siendo un importante reto científico que depende varios factores como temperatura y tiempo de reacción. Sin embargo, es de vital importancia las propiedades del

catalizador. Por lo tanto, varios estudios en la eterificación y esterificación de glicerol se han realizado, utilizando catalizadores tanto homogéneos, como heterogéneos mediante métodos de calentamiento convencional (Sivaiah et al., 2012)(Sánchez et al., 2011)(Richter et al., 2008). Entre los catalizadores básicos, los carbonatos son más activos que los hidróxidos, a pesar del carácter de base más débil de los primeros, atribuido a la mayor solubilidad de los carbonatos en glicerol (Márquez-Alvarez, Sastre, & Pérez-Pariente, 2004). No obstante, basado las tasas de polimerización, es mayor para los hidróxidos (Salehpour & Dubé, 2011).

Utilizando ácido catalizador ácido, la polimerización a PG se realiza en 4 horas, ramificado y con peso molecular promedio de 3600 kDa, en comparación con los obtenidos en condiciones similares con los otros catalizadores solubles (Salehpour & Dubé, 2011). Sin embargo, el uso de catalizador ácido conlleva a poliglicerol con menor selectividad (Sivaiah et al., 2012). Por otro lado, en presencia de catalizadores heterogéneos las selectividades son del 60%S (di-, tri-glicerol). No obstante, los tiempos incrementan entre 12-24 horas. En presencia de catalizadores básicos, predominan los di-, tri-, tetra-gliceroles, altas temperaturas y tiempos de reacción ≥ 3 horas; reprime la formación de acroleína y de formación de oligómeros cíclicos (Barrault, Clacens, & Pouilloux, 2004) y promueve la formación de cadenas poliméricas lineales (Salehpour & Dubé, 2011).

La polimerización de Glicerol utilizando catalizadores básicos y heterogéneos requiere alta temperatura, aproximadamente 270°C y tiempos extensos de reacción entre 3 y 24 horas. Por otro lado, la preparación de PG de relativo alto peso molecular (poco selectivo) se lleva a cabo mediante síntesis convencional a un tiempo de reacción entre 4 y 10 horas a condiciones como 140°C, catalizador ácido y presión de vacío de 7,9 in Hg (Salehpour & Dubé, 2011).

Según estudios recientes (ver tabla 1), se han desarrollado oligómeros (di-, triglicerol) utilizando la síntesis por microondas, como método para acelerar la auto-polimerización del glicerol y así, mejorar el rendimiento de la reacción que resulta en una reducción notable en el tiempo de reacción, menor consumo de energía y uso reducido de catalizadores.

Tabla 1. Eterificación de Glicerol en la producción a poliglicerol vía microondas¹.

Autores	Catalizador	% p/p	Método síntesis	T °C	presión	% conversión	Tiempo (h)
(Salehpour & Dubé, 2011)	H ₂ SO ₄	4.8	convencional	140	<atm	72	4
(Bookong & Boonyarattanakalin, 2015)	Na ₂ CO ₃	3	CEM y Horno domestico	230-270	atm	84	1.5
(Bookong et al., 2015)	Na ₂ CO ₃	3	Microondas	270	atm	93	1

¹ selectividad a oligómeros di-, tri-gliceroles (bajos pesos moleculares)

Para el caso en que se utiliza catalizador ácido (Figura 10), ocurre la protonación del hidroxilo primario del glicerol, convirtiéndolo en un buen grupo saliente. Luego, por reacción de sustitución nucleofílica biomolecular (S_N2), el grupo hidroxilo del glicerol B, ataca al carbón del hidroxilo protonado (⁺H₂O-C) del glicerol A, dando lugar a la formación de un enlace éter (Salehpour & Dubé, 2011).

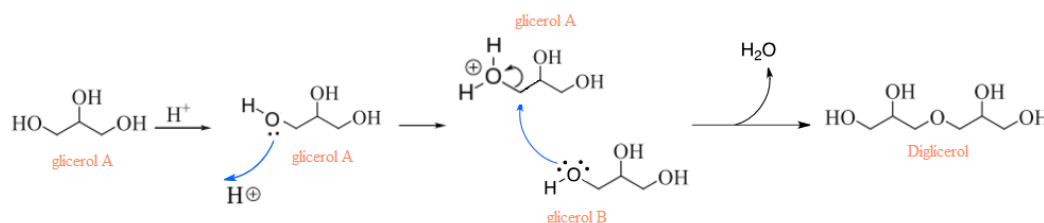


Figura 10. Eterificación con catalizador ácido, S_N2

Para el caso de catalizador básico el mecanismo comienza con la base. Se extrae el protón de un alcohol del glicerol transformándolo en un mejor nucleófilo para luego formar un alcóxido

intermedio y agua (Figura 11). El alcóxido ataca entonces al carbón del grupo hidroxilo primario del glicerol B por reacción (S_N2) dando lugar a la formación de un éter (Salehpour & Dubé, 2011).

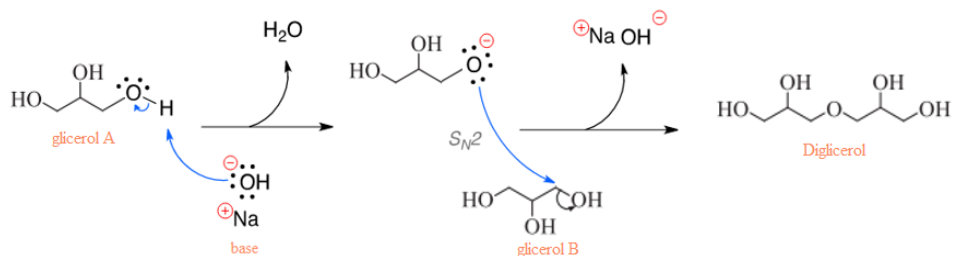


Figura 11. Eterificación con catalizador Base

La velocidad de reacción por catálisis básica es más lenta que la efectuada en presencia de ácido. Esto es una consecuencia de la barrera de energía más alta asociada con la etapa de ruptura del enlace C-O. Por lo tanto, con el fin de lograr mayores tasas de reacción, las polimerizaciones deben llevarse a cabo a temperaturas más altas con catalizadores básicos (Bookong et al., 2015).

3.1. Materiales y Métodos

Los materiales, reactivos, métodos y equipos utilizados para la síntesis y caracterización de poliglicerol se describen a continuación:

3.1.1. Reactivos. Se utilizó como reactivos glicerol analítico al 98.0 % de pureza (Laboratorios León S.A), ácido sulfúrico (H₂SO₄) analítico de 95-98 % de pureza (Merck), hidróxido de sodio (NaOH) al 99 % de pureza (Merck) como catalizador básico, Etanol analítico al 99% pureza (Merck), nitrógeno (N₂) grado 5.0 proporcionado por Linde. Para la etapa de neutralización se utilizó una solución 2M de ácido clorhídrico (HCl) al 37% de Merck y una solución 2M de hidróxido de sodio. Para la determinación de índice de hidroxilo se utilizó anhídrido acético >99% y piridina >99% proporcionados por Merck,

3.1.1.1. Metodología experimental. Se describirá la metodología, condiciones y equipos utilizados durante el desarrollo de este estudio mediante el diagrama de la Figura 12.

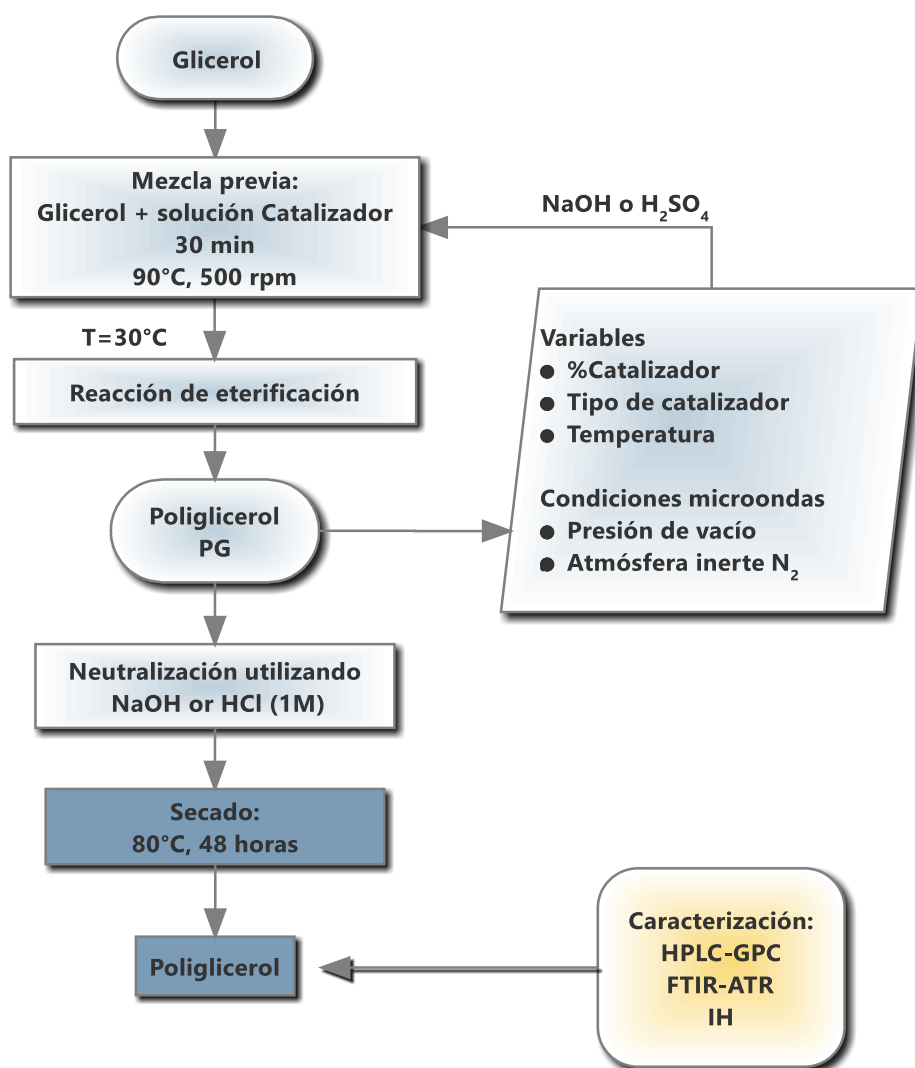


Figura 12. Procedimiento experimental de obtención de poliglicerol y caracterización

3.1.1.2. Equipo y variables de operación. Para la reacción de eterificación se utilizó un microondas domestico Electrolux, modelo EMDN31G3MLS; Se configuró un reactor de 3 bocas de vidrio pyrex y fondo plano de 50 mL; y se acopló una línea de nitrógeno a caudal STD de 100 mL/min mediante un rotámetro marca Cole-Parmer, para propiciar una atmosfera inerte durante la

reacción. Un segundo acople se realizó para la toma muestra; y la tercera boca se empleó para la succión con presión de vacío entre 10 y 15 in Hg, generada por medio de una bomba de vacío Welch, modelo 2585-B, con el fin de eliminar los vapores de la reacción (vapor de agua) y contrarrestando incrementos de presión por el drástico aumento de la temperatura. Finalmente, la concentración de catalizador se definió como porcentaje másico de glicerol.

3.1.1.3. Pretratamiento estándar. Con el fin utilizar el reactivo glicerol a las mismas condiciones en cada experimento y reducir errores al ser altamente higroscópico, se realizó una etapa de pretratamiento al glicerol por medio del roto-evaporador (Hei-VAP Precisión, HEIDOLPH) utilizando 500 mL del reactivo a condiciones de 80 °C, 80 rpm, 24.67 in Hg de presión de vacío, por un tiempo de 2.25 h. Además, para mejorar la aplicación del catalizador básico (NaOH) en glicerol, se realizó mezclado previo a 150 rpm de NaOH con un volumen de 2 mL de H₂O tipo 1 milli-Q (equivalente al 2.5%v/v de glicerol) para obtener la solución de Catalizador básico homogénea.

3.1.1.4. Procedimiento experimental. Se efectuó el mezclado y calentamiento de 40 mL (50.4 g) de glicerol y del catalizador escogido directamente en el reactor de vidrio pyrex de 3 bocas de fondo plano, por medio de una plancha de agitación (MR Hei-Tec, HEIDOLPH) a una temperatura de 90 °C, 500 rpm y un tiempo de 30 minutos, con el fin de homogenizar la mezcla y reducir el porcentaje de humedad añadido en la fase preliminar. Paso seguido, se dejó enfriar a 30 °C y se instaló el reactor en el microondas acoplando la línea de nitrógeno a un flujo de STD 100 mL/min y la línea de vacío a una presión especificada. Se realizó la reacción de eterificación por microondas, se llevó a temperatura ambiente a neutralización de acuerdo con el catalizador utilizado, empleando una solución acuosa 1 M y por último se secó por 48 horas a 80°C.

3.1.1.5. Separación de sales producto de la neutralización. El poliglicerol seleccionado después del proceso de secado se llevó a temperatura ambiente por 48 horas para formación de cristales (NaCl). Se separó la fase cristalina mediante filtración, utilizando un sistema al vacío con papel de filtro de 0.22 μm con 40 mL de etanol para obtener la muestra final de cristales.

De la separación por filtración en presencia de alcohol se obtuvo 2 fases: una fase cristalina soluble en agua e insoluble en etanol y una fase soluble en agua y en etanol. A la fase cristalina se le realizó análisis TGA. La fase liviana se caracterizó por TGA, HPLC-GPC y FTIR-ATR para confirmar la presencia de las características de interés.

3.1.2. Diseño experimental. Para evaluar el efecto de la temperatura, tipo y concentración de catalizador sobre las propiedades finales del poliglicerol con irradiación de microondas, se empleó un diseño experimental factorial 2^3 con cada experimento por duplicado, teniendo como variable respuesta el peso molecular promedio y el índice de polidispersidad. Es preciso señalar que algunas de las variables anteriormente mencionadas se fijaron como resultado de los experimentos exploratorios (Sección 2.3)

Tabla 2. Diseño factorial 2^3 – Eterificación glicerol

Experimento	Catalizador	% Catalizador	Temperatura [°C]
PG-1	H ₂ SO ₄	1	120
PG-2	H ₂ SO ₄	3	125
PG-3	H ₂ SO ₄	1	185
PG-4	H ₂ SO ₄	3	185
PG-5	NaOH	1	275
PG-6	NaOH	3	265
PG-7	NaOH	1	250
PG-8	NaOH	3	250

3.2. Caracterización

Se emplearon técnicas que midieran las propiedades de interés, específicamente peso molecular y grupos funcionales. Las pruebas escogidas fueron: cromatografía líquida por exclusión de tamaño en permeación de gel (HPLC-GPC), para medir el peso molecular y su distribución; y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada o FTIR-ATR para identificar grupos funcionales.

3.2.1. Espectroscopía ATR-FTIR. El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con modulo ATR, se realizó por medio del espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS-50 con espectro infrarrojo medio de entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Las muestras se homogenizaron, se situaron sobre el cristal ATR y dispusieron usando la pinza de presión incorporada que garantiza la reproducibilidad de las mediciones. Se tomaron 32 barridos para el blanco y 32 barridos para cada muestra, estos datos se procesaron en el software OMNIC, propio del equipo, y fueron analizados en porcentaje de transmitancia. En todas las muestras analizadas la razón señal-ruido fue lo suficientemente grande para identificar los picos característicos, según Salehpour y Dubé (2012) una resolución de 4 cm^{-1} es suficiente picos finos con una alta razón señal-ruido en este tipo de muestras.

3.2.2. Cromatografía líquida (HPLC-GPC). Se estableció la distribución de pesos moleculares por medio de un sistema de cromatografía líquida por permeación de gel (GPC), utilizando dos columnas de exclusión de tamaño TOSOH TSKGel de lecho poroso de polimetacrilato hidrofílico, que exhiben un rango de separación de pesos moleculares (Pm) de 0.1-40 kDa y 4-1000 kDa.

3.2.2.1. Calibración HPLC. Utilizando el cromatógrafo de líquidos SHIMADZU Prominence, se realizó la calibración de las columnas TSKGel G3000PW_{XL} y G5000PW_{XL} utilizando etilenglicol (62 Da), glicerol (98 Da) y 2 Kits de calibración (20 estándares c/u) con polietilenglicol (PEG) y óxidos de polietileno (PEO), que comprenden pesos moleculares entre 106 Da y 1000 kDa. Estos datos fueron utilizados para crear la curva de calibración y determinar los tiempos de elución de las muestras de poliglicerol (Apéndice B).

3.2.2.2. Muestreo y procedimiento HPLC. Una vez preparadas las muestras, se filtraron utilizando sistema jeringa-filtro de 0.22 µm a viales de 1.5 mL. La corrida se ejecutó usando agua tipo 1 milli-Q como fase móvil a razón de 0.5 mL/min, a una temperatura de 30 °C, un volumen de inyección de 5 µL, flujo isocrático, tiempo de análisis de 60 min y utilizando las columnas en serie en orden TSKgel3000PW_{XL} y TSKgel5000PW_{XL}, con el fin de mostrar una mejora en la resolución de los cromatogramas (Campbell, Roe, & Way, 2007; Gilbert, 1987); para finalmente pasar por el detector de índice de refracción. Cabe resaltar que se hizo pasar un volumen de columna de fase móvil entre muestras para evitar cruce de muestras y contaminación.

3.2.3. Índice de Hidroxilo (IH). Se realizó una medición del número de hidroxilos (-OH) de cada muestra mediante titulación según especificaciones de la norma ASTM E222–17 (Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation) El cual indicó en forma cuantitativa los grupos hidroxilo libres presentes en las muestras analizadas, indicando su funcionalidad. El cálculo del Índice Hidroxilo por titulación se hizo siguiendo la ecuación Eq-1:

$$IH = \frac{[(B - A)N * 56.1]}{W} \quad Eq- 1$$

Donde, B es la solución NaOH requerida para la titulación del blanco en mL, A es la solución NaOH requerida para la titulación de la muestra en mL), W es el peso de la muestra en g, N es la

normalidad del NaOH, 56.1 es el peso molecular de KOH e IH es el Índice de hidroxilo en mgKOH/g polioli. El cálculo de la concentración de hidroxilos (moles -OH) se hace siguiendo la ecuación Eq-2:

$$\frac{\text{moles (OH)}}{W} = \frac{56.1 * 1000}{\#HI} \quad \text{Eq- 2}$$

3.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA). Se realizó un análisis por TGA utilizando el equipo Discovery Serie 5500 (TA Instruments) para estudiar la descomposición, estabilidad térmica, determinación de pureza y humedad de los polímeros. Esta técnica está basada en la medición de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura bajo una atmosfera controlada. Para las mediciones se utilizó atmosfera de aire a razón de 50 ml/min, realizando un calentamiento desde 35°C a 600°C con una velocidad constante de 10°C/min.

3.3. Resultados y discusión

El avance en la reacción de polimerización de glicerol se determinó cualitativamente por medio de espectroscopía FTIR-ATR. Para esto fue necesario identificar los picos característicos del poliglicerol en comparación con la literatura disponible; en la Figura 13 se puede apreciar la identificación de éstos.

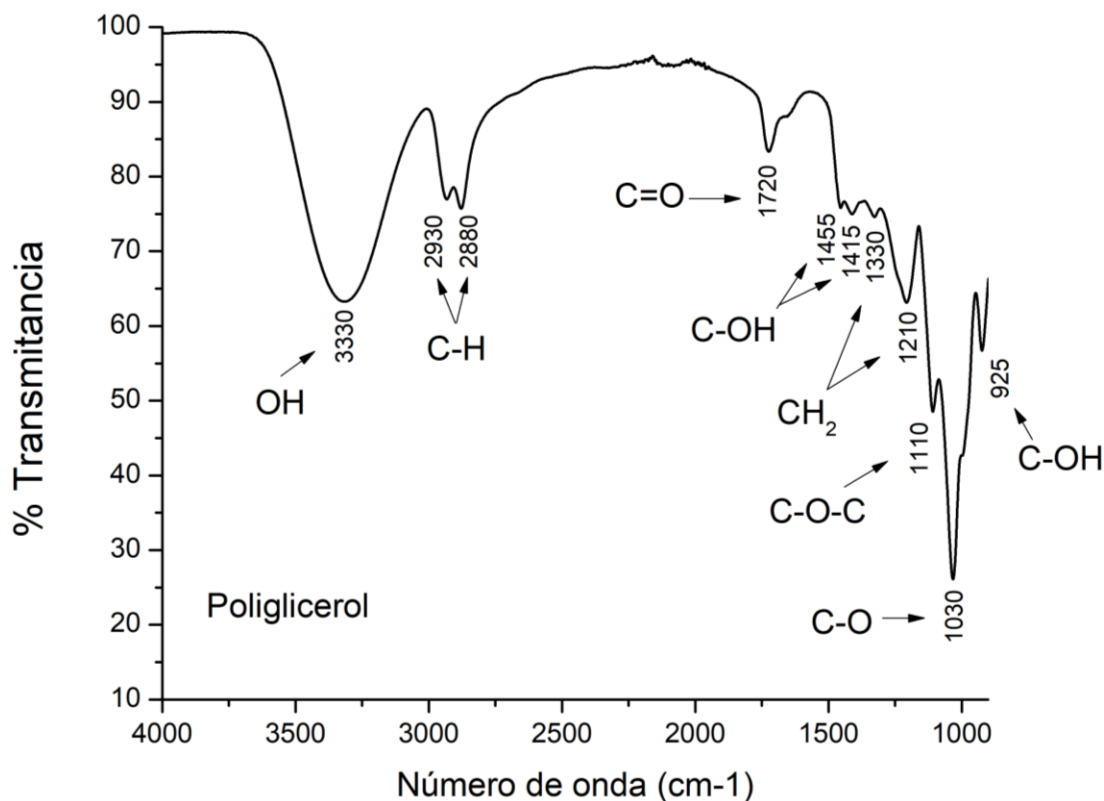


Figura 13. Espectro infrarrojo de Poliglicerol, picos característicos.

Pueden observarse 3 zonas de absorción en la región de grupos funcionales, desde 4000 hasta 1500 cm^{-1} . La banda de 3300 cm^{-1} corresponde al estiramiento de enlaces OH, presente en alcoholes, mientras que la banda bimodal en 2900 cm^{-1} , es producida por el estiramiento los enlaces C-H (Socrates, 2004). Por último, el pico en 1720 cm^{-1} , se atribuye a la oxidación de glicerol que resulta en subproductos no deseados como acroleína (Salehpour & Dubé, 2012).

La región de “huella dactilar”, se encuentran varios picos que se solapan entre sí, en esta región se presentan vibraciones según la estructura molecular y la convolución de picos que vibran en longitudes de onda muy cercanas (Socrates, 2004). Entre estos se pueden identificar flexiones de enlaces C-H, asociados a CH_2 (1500-1200 cm^{-1}); estiramientos del enlace C-O (1290-1100 cm^{-1}), asociados a grupos éter; y flexión del enlace C-O (950-900 cm^{-1}), asociado a alcoholes (Pretsch, Bühlmann, & Badertscher, 2009) (Socrates, 2004).

La síntesis de poliglicerol se realizó a 2 niveles de potencia tanto para catalizador básico como ácido, de acuerdo con los niveles de temperatura utilizados por síntesis convencional. En la Figura 14, se aprecia que el sistema llega a una temperatura promedio de estabilización para cada combinación de nivel de potencia (NP), concentración y tipo de catalizador. En el caso en el que se utilizó NP2 con 1 y 3% de NaOH, la temperatura fue de 250°C sin diferencias significativas entre si (Figura 14a). Al emplear NP3, la temperatura incrementa y se estabiliza en 275°C con 3% NaOH y en 265°C con 1% NaOH (ver figura 14b). Por otro lado, con ácido sulfúrico, al utilizar NP1 la temperatura fue de 120 y 125°C, a concentraciones de catalizador de 1 y 3% respectivamente (Figura 14c). Mientras que, para NP2 la temperatura se estabilizó en 185°C en ambas concentraciones utilizadas sin diferencias significativas (Figura 14d).

Teniendo en cuenta que en el capítulo 1 se definió el tiempo máximo de reacción para el sistema en 210 min, se desarrolló el diseño experimental con dicho tiempo máximo de reacción, sin embargo, las reacciones PG-3, PG-4, PG-5 y PG-6 llegaron al punto de gel en tiempos menores a 210 minutos, en la Tabla 3 se relacionan las reacciones y sus tiempos de reacción. Se tomaron muestras al completar tiempos equivalentes al 50, 90 y 100% del tiempo de reacción (TR) (ver Tabla 3).

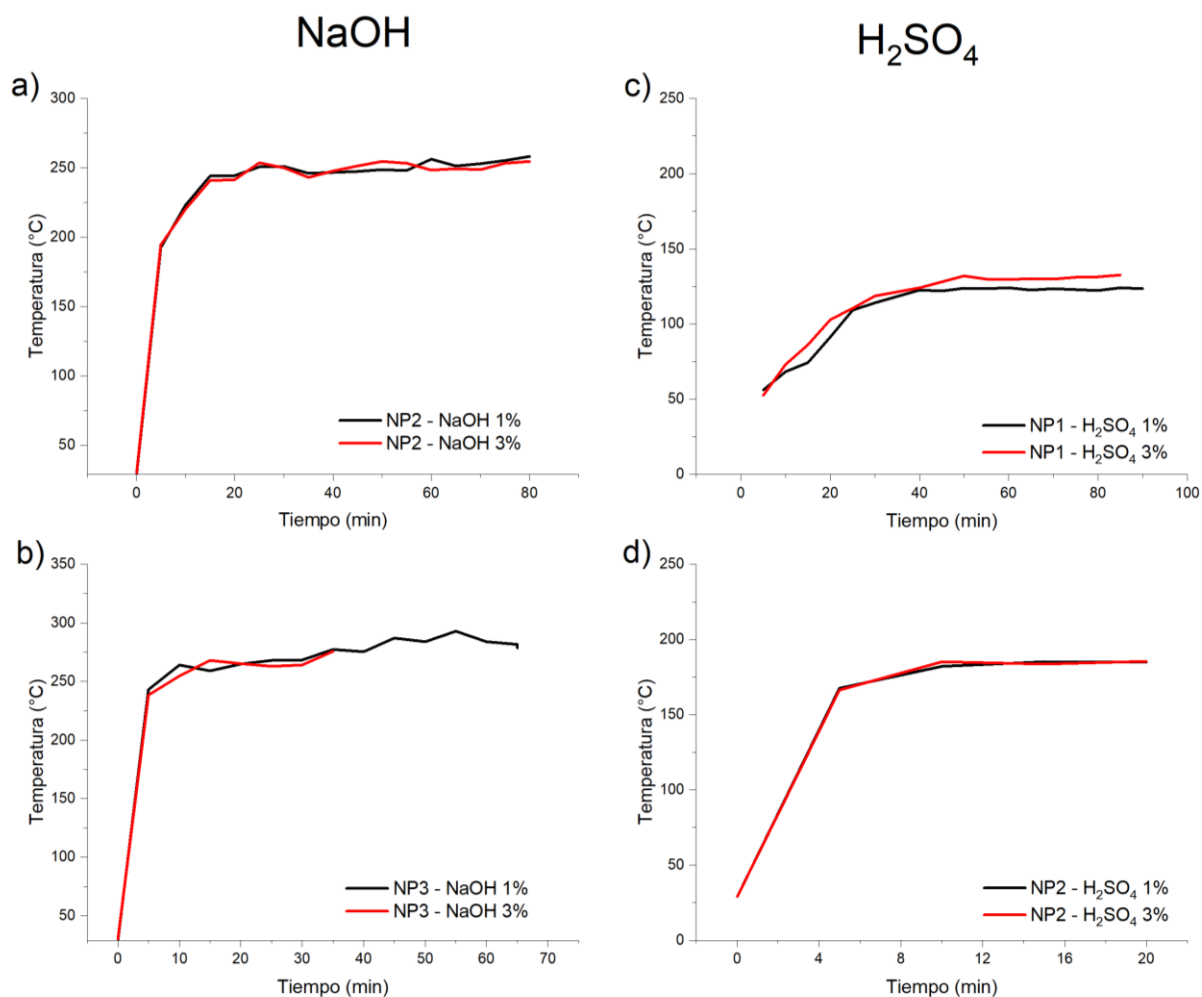


Figura 14. Evolución de la temperatura de reacción a diferentes niveles de potencia.

Tabla 3. Tiempos de reacción para el diseño experimental.

Experimento	50% TR [min]	90% TR [min]	100% TR [min]
PG-1	105	189.0	210.0
PG-2	105	189.0	210.0
PG-3	10.835	19.5	21.7
PG-4	9.5	17.1	19.0
PG-5	34	61.2	68.0
PG-6	17.5	31.5	35.0
PG-7	105	189.0	210.0
PG-8	105	189.0	210.0

Siguiendo el diseño experimental, se analizaron las muestras recolectadas por medio de espectroscopia infrarroja FTIR-ATR. Empleando el catalizador ácido y temperatura baja (120-125°C) no se evidencio un avance significativo en la polimerización, sin embargo, con temperatura alta (185°C) la reacción avanzó con reducciones importantes en la absorción de la banda OH (Figura 15).

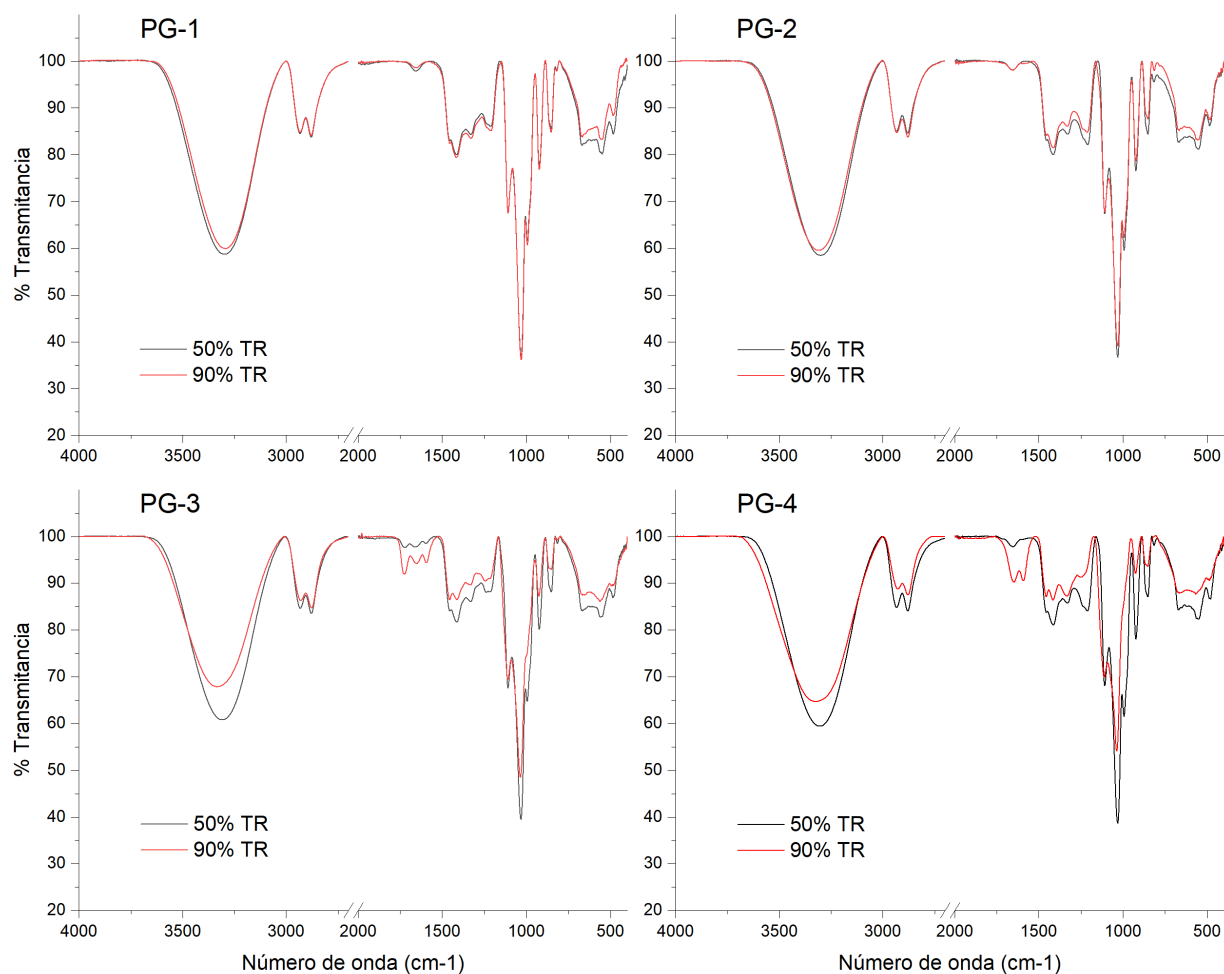


Figura 15. Espectro FTIR-ATR, avance de la polimerización con catalizador ácido

Las reacciones con catalizador básico evidenciaron avances significativos en la polimerización en los dos niveles de temperatura evaluados, sin embargo, el nivel alto de temperatura muestra

reducciones de la banda OH e incrementos en la banda éter más pronunciados y de mayor magnitud (Figura 16).

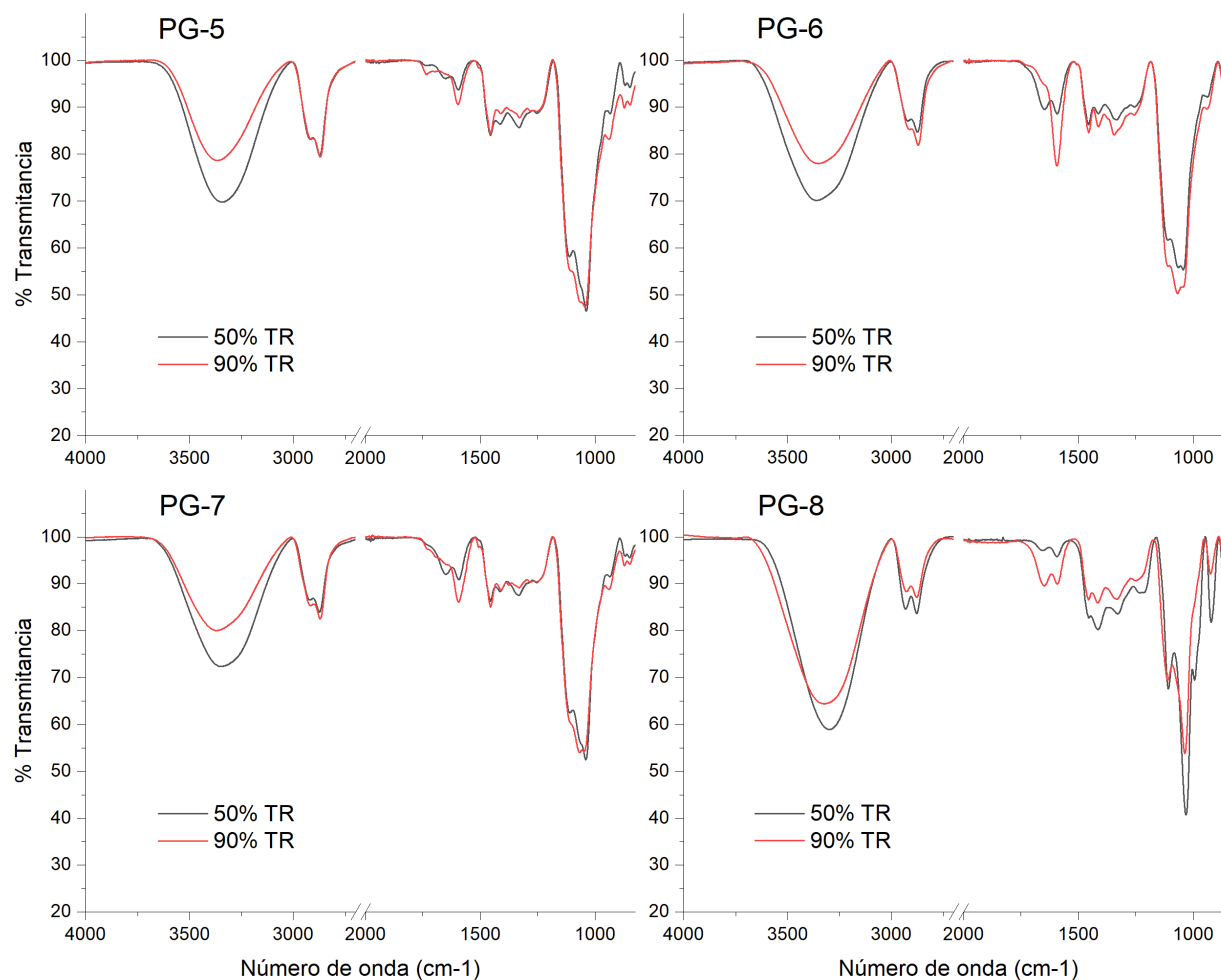


Figura 16. Espectro FTIR-ATR, avance de la polimerización con catalizador básico

Se determinó el perfil de pesos moleculares de las muestras finales por medio de cromatografía líquida HPLC-GPC, los cromatogramas pueden apreciarse en la Figura 17, a continuación:

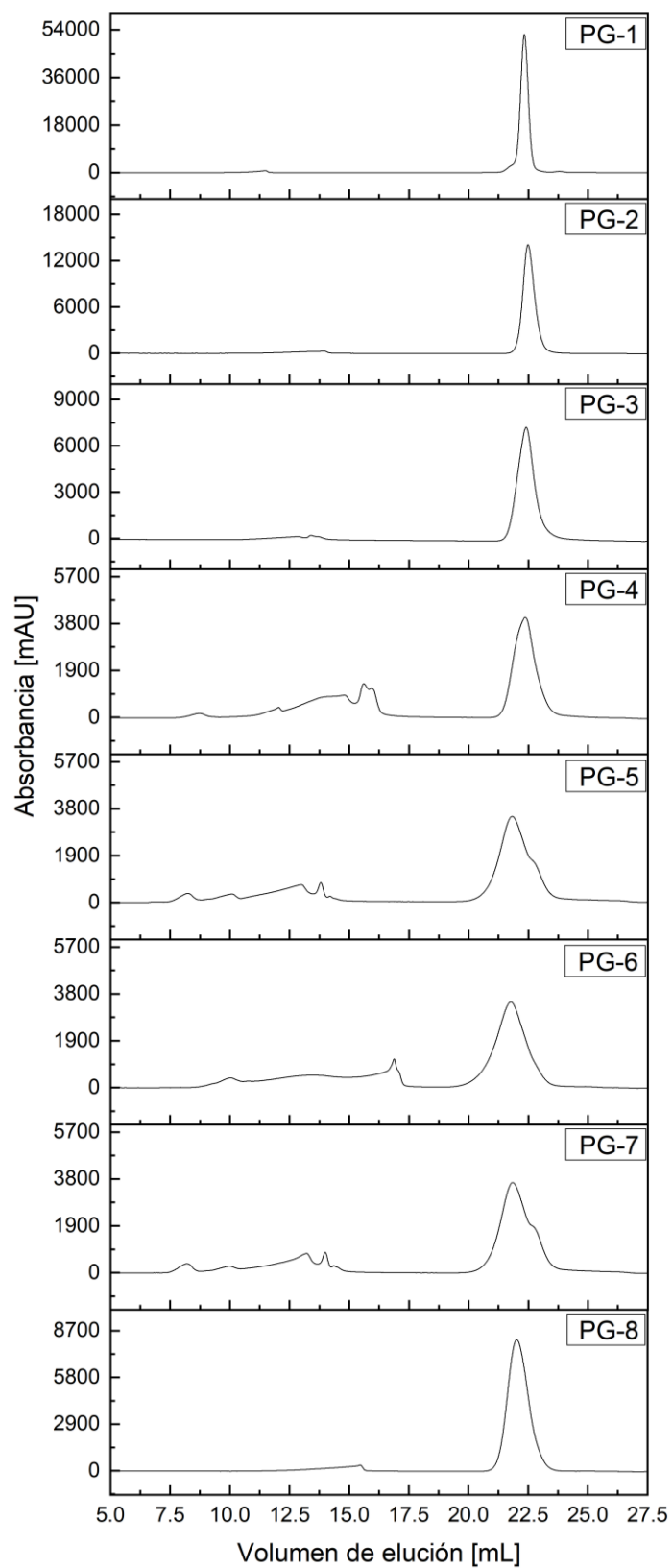


Figura 17. Cromatogramas HPLC-GPC, pesos moleculares de poliglicerol

La distribución de pesos moleculares fue determinada teniendo en cuenta los lineamientos y definiciones de trabajos previos (Mohd Noor et al., 2016; Rogošić, Mencer, & Gomzi, 1996) con las ecuaciones Eq-3, Eq-4 y Eq-5 que se muestran a continuación.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad \text{Eq- 3}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad \text{Eq- 4}$$

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Eq- 5}$$

Donde $\overline{M}_n$ es peso molecular promediado en número, $\overline{M}_w$ es peso molecular promediado en peso, PDI es índice de polidispersidad, N_i es el número de moles del polímero i y M_i es la masa del polímero i .

Tabla 4. Resumen de la distribución de pesos moleculares: peso molecular promedio en número ($\overline{M}_n$), peso ($\overline{M}_w$) e índice de polidispersidad (PDI).

Experimento	$\overline{M}_n$ [Da]	$\overline{M}_w$ [Da]	PDI
PG-1	14875.02	906621.85	41.78
PG-2	5941.53	166896.15	28.09
PG-3	17244.70	295362.73	17.13
PG-4	75549.39	481253.32	6.37
PG-5	142928.70	694535.35	4.86
PG-6	100506.13	604738.01	6.02
PG-7	118634.14	667448.74	5.63
PG-8	3059.03	59620.73	19.49

En la Tabla 4 se muestra la distribución resumida de pesos moleculares para cada producto de reacción, la integración completa puede encontrarse en el Apéndice C. En esta tabla se evidencia que, dentro de las condiciones empleadas, el catalizador básico promueve un aumento mayor de peso molecular, manteniendo polidispersidades relativamente bajas. Los experimentos PG-6 y PG-

7 poseen una distribución similar, sin embargo, PG-6 tuvo un tiempo de reacción de 35 minutos, frente a PG-7 con tiempo de reacción de 210 minutos. Por esta razón y teniendo en cuenta que el mayor peso molecular y menor polidispersidad fueron exhibidos por la reacción PG-5, se tomó la decisión de hacer una segunda serie de experimentos con temperatura de $270 \pm 5^\circ\text{C}$ (NP3), variando la concentración de catalizador en cuatro niveles: 1, 1.5, 2 y 3 % en peso de NaOH, con respecto al índice de hidroxilo del glicerol.

En la Figura 18 se pueden observar los espectros FTIR-ATR de los nuevos polímeros obtenidos, aquí se evidencia una fuerte disminución en la banda OH, indicando mayor conversión de dichos grupos funcionales; y un aumento importante en la banda CO, característica de la formación de enlaces éter (polimerización) para 1 y 1.5% de NaOH.

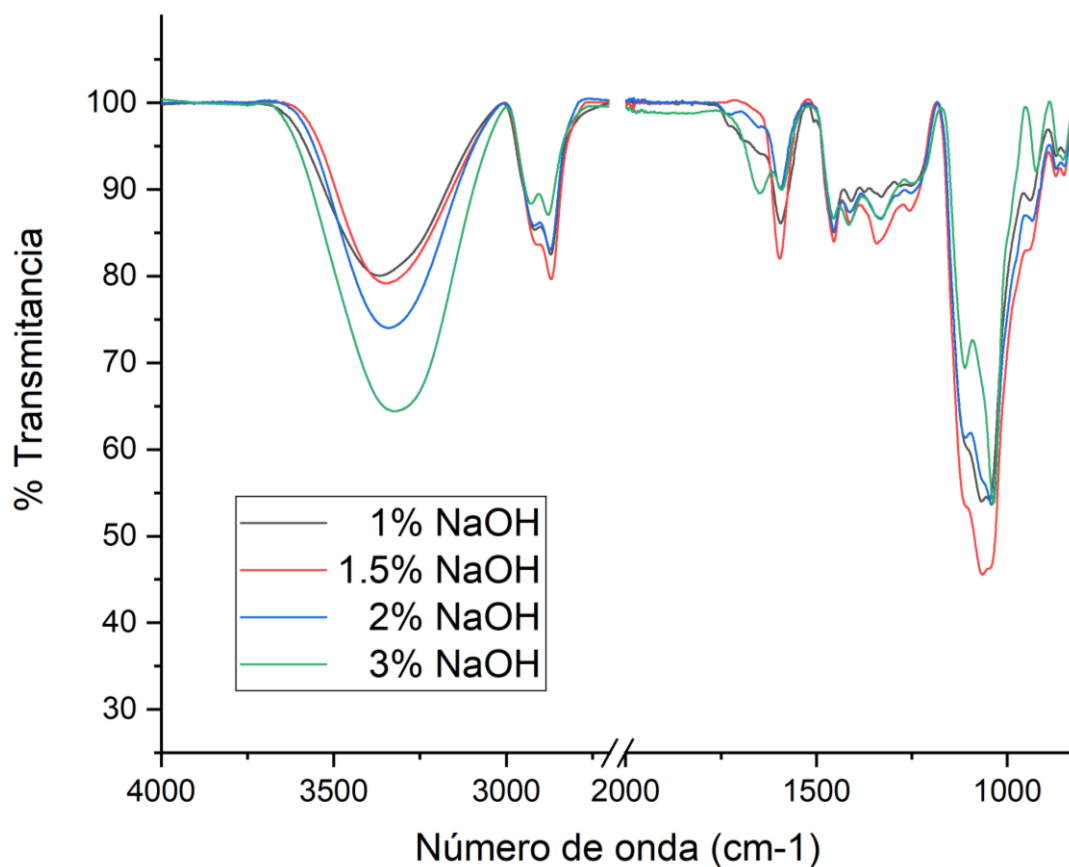


Figura 18. Espectro FTIR-ATR, polimerización con niveles adicionales de catalizador básico

A continuación, en la Figura 19, se muestran los cromatogramas de los experimentos adicionales, se observa un aumento de peso molecular significativamente mayor empleando 1.5% de NaOH como catalizador. La asimetría de los picos es debida a la convolución de los mismo, lo cual ocurre con frecuencia en este tipo de polímeros (Chang, 2016).

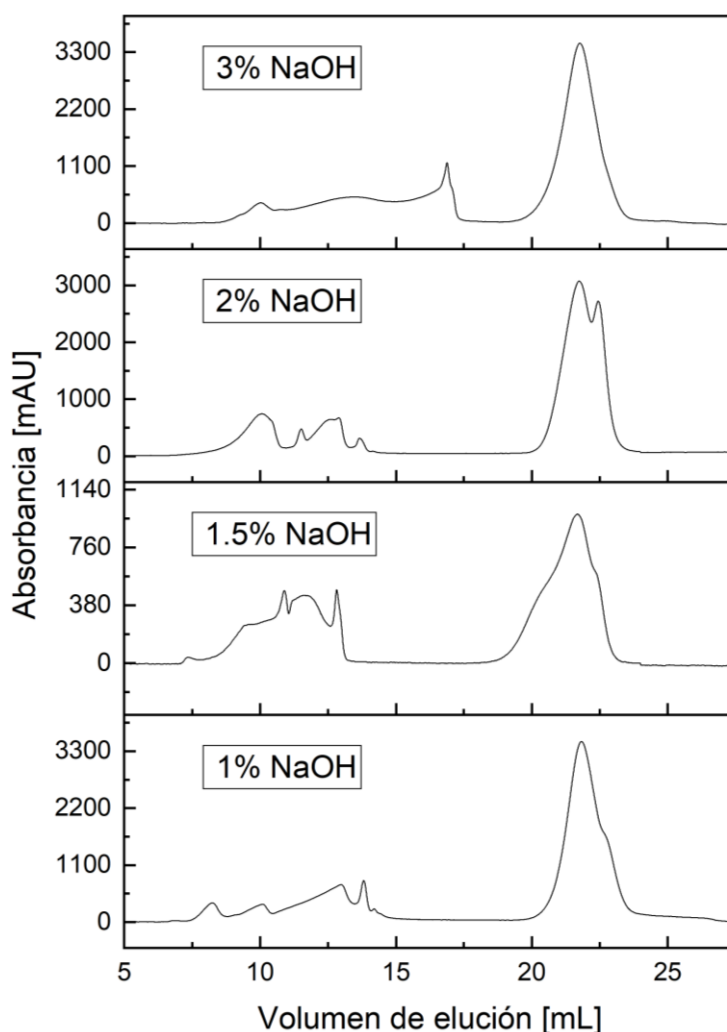


Figura 19. Cromatogramas HPLC-GPC, pesos moleculares de experimentos adicionales.

En la Tabla 5 se encuentra la distribución de pesos moleculares para los experimentos adicionales, la integración puede encontrarse en el Apéndice C. Se confirma que la concentración de 1.5% de NaOH promueve el mayor crecimiento de peso molecular y a su vez presenta la distribución más uniforme, pues su índice de polidispersidad de 2.52 es relativamente bajo.

Tabla 5. Resumen de la distribución de pesos moleculares de experimentos adicionales: peso molecular promedio en número ($\overline{M}_n$), peso ($\overline{M}_w$) e índice de polidispersidad (PDI).

% NaOH	$\overline{M}_n$ [Da]	$\overline{M}_w$ [Da]	PDI
1	142928.70	694535.35	4.86
1.5	363432.50	915311.43	2.52
2	203782.51	862082.54	4.23
3	100506.13	604738.01	6.02

El poliglicerol seleccionado fue tratado para retirar las sales producto de neutralización de pH, obteniéndose 2 fases, una cristalina y una liviana y viscosa, ambas fases fueron analizadas por TGA para identificar su contenido.

La fase liviana mostró 3 zonas de absorción características de poliglicerol, con una descomposición del 90% al alcanzar 600 °C. Se observa una primera fase de pérdida de humedad hasta 120 °C, seguida de una fuerte descomposición térmica de grupos funcionales alcohol entre 200 y 330 °C. finalmente se observa la degradación de cadena carbonada hasta 600 °C, como se puede observar en la Figura 20 (Mondal & Mandal, 2013) (Li et al., 2015).

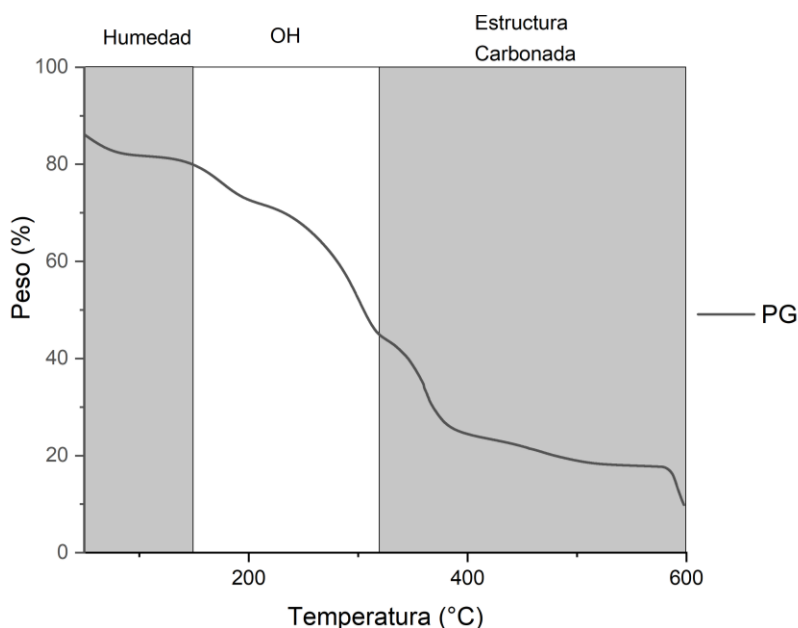


Figura 20. TGA Poliglicerol – Fase Liviana

Los cristales obtenidos mostraron una fuerte resistencia a la descomposición térmica, aunque presentaron zonas de absorción características del poliglicerol, la pérdida de peso al finalizar el análisis fue de menos de 5%, confirmando que esta fase se encuentra compuesta principalmente por sales de neutralización (Figura 21).

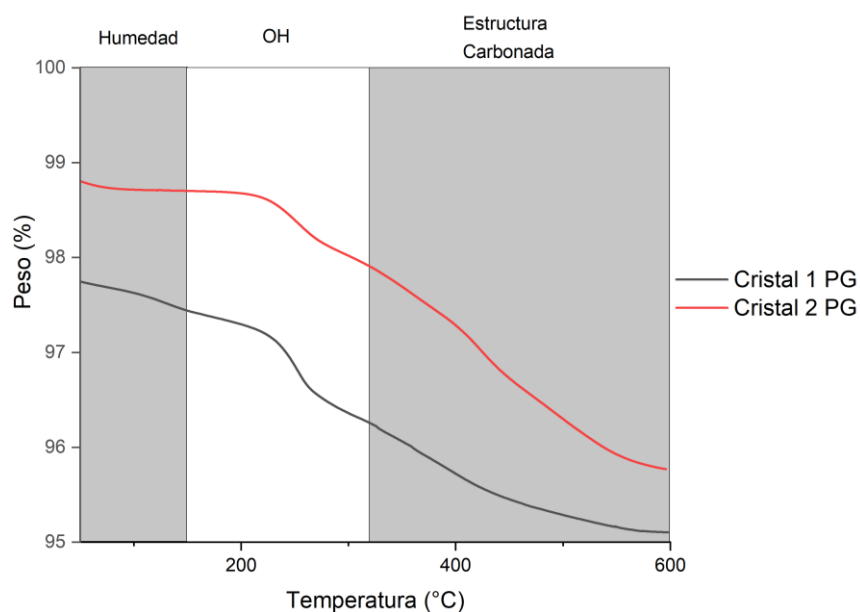


Figura 21. TGA Poliglicerol - Fase Cristalina

Por último, en la Figura 22 se puede observar la distribución de índice de hidroxilo de las muestras de poliglicerol a 0.5 y 0.9 del tiempo total de reacción, para reacciones con diferente concentración y tipo de catalizador, teniendo como punto de partida el glicerol cuyo índice de hidroxilo es de 1800 mg KOH/g poliol. En general para el catalizador NaOH se logran índices de hidroxilo mucho menores que los obtenidos al utilizar H_2SO_4 , ya que el catalizador básico promueve principalmente la reacción por hidroxilo primario resultando en un polímero más lineal que con catalizador ácido de manera que la reacción no se ve limitada por el tiempo de gelación a las condiciones establecidas. Índices de 609, 398 y 816 corresponden a concentraciones de 1, 1.5 y 3% NaOH a NP3 respectivamente, indicando un mínimo local que coincide con el polímero de mayor peso molecular promedio.

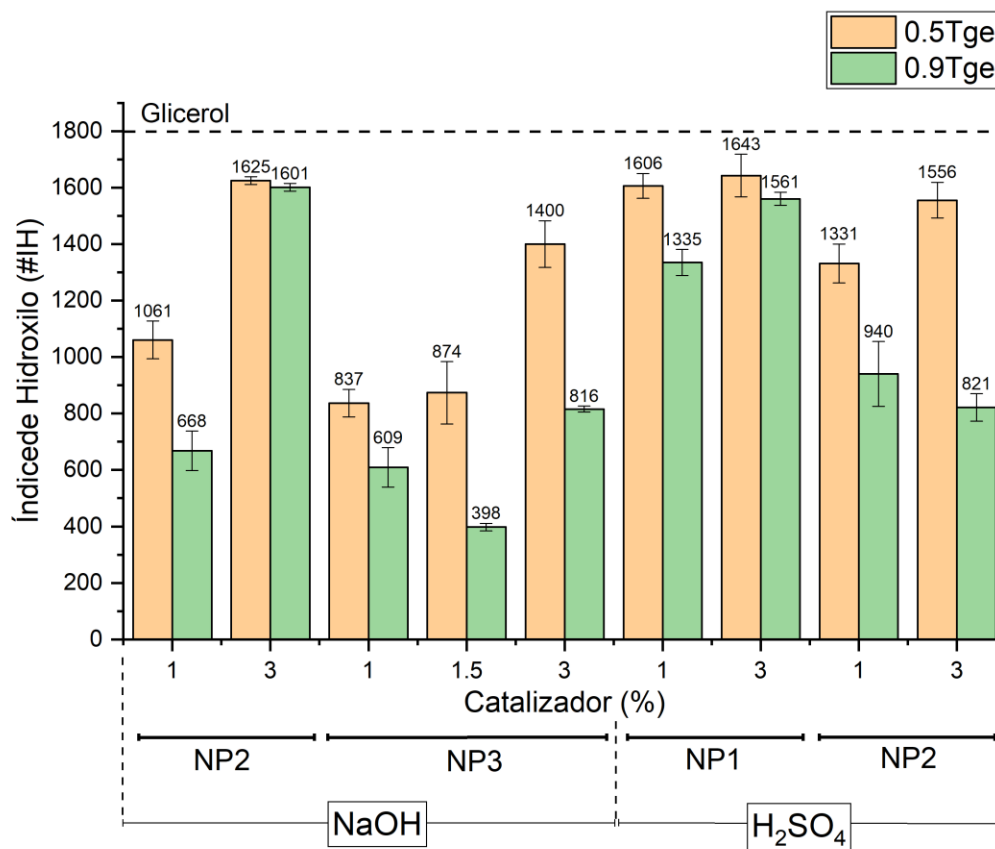


Figura 22. Caracterización de índice de hidroxilo de las muestras obtenidas

3.4. Conclusiones

Se sintetizó con éxito poliglicerol con peso molecular promedio de 363kDa y polidispersidad de 2.52 a partir de glicerol, empleando como catalizador 1.5 % de NaOH y temperatura de $270 \pm 5^\circ\text{C}$ con irradiación de microondas.

La Temperatura afecta al tiempo de reacción drásticamente, de manera que con catalizador ácido el punto de gel fue alcanzado en menos de 22 minutos a 185°C , mientras que con temperatura de 125°C no se alcanzó el punto de gel en los primeros 210 minutos de reacción. De manera similar, con catalizador básico se alcanzó el punto de gel en tiempos inferiores a 70 minutos

empleando temperatura de 270°C, y con temperatura de 250°C no se alcanzó la gelación en los 210 minutos de reacción.

El uso de catalizador básico permitió alcanzar mayores pesos moleculares con polidispersidad generalmente menor, mientras que el catalizador ácido promovió reacciones más rápidas y productos con menos peso molecular en el punto de gel.

Se encontró que 1.5 % es un valor óptimo para la concentración de catalizador básico, con esta concentración se obtuvo un incremento significativo en el peso molecular promedio y un valor relativamente bajo de polidispersidad en el poliglicerol obtenido.

4. Capítulo III: Síntesis de Poliglicerol Funcionalizado

La combinación química de polímeros naturales y sintéticos produce nuevos materiales que podrían tener propiedades deseables como resistencia a la degradación, biodegradabilidad, flexibilidad (Ram Prakash Singh, 1995)(Kumar et al., 2009). Entre ellos, los floculantes orgánicos biodegradables han sido estudiados recientemente y comprenden el desarrollo de homo-polímeros (polímeros de monómero único) como cadena principal, y funcionalización con otro polímero u molécula (químicamente diferente) de carácter iónico. Polisacáridos de goma guar, xantano, semilla de tamarindo, almidón, elote, dextrán, han sido funcionalizados con poliacrilamida, quitosano y compuestos CHPAAC³, de grupos funcionales amida (RONH₂) (Vandana Singh et al., 2004a)(Gautam et al., 2009), amina (R-NH₂) y amina cuaternaria (NR₄⁺) (Hansel et al., 2014)(Gupta et al., 2014) (Ghimici, Constantin, & Fundueanu, 2010) respectivamente.

³ CHPAAC: cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil)-alquil-dimetilamonio; 188 alquil=metil; 342: alquil=Lauril; 360: alquil=Cocoalquil

Las modificaciones del poliglicerol al ser funcionalizado, resultan en retención de propiedades deseables del PG tales como biodegradabilidad e inocuidad y en la incorporación de propiedades deseables como flexibilidad, resistencia térmica, cationicidad y estabilidad por la funcionalización con diferentes moléculas.

Los poli-éteres tales como el poliglicerol con grupos OH periféricos de alta funcionalidad que pueden utilizarse como sitios potenciales para modificaciones (Kizhakkedathu et al., 2010), son un foco de atención. Así mismo, otra de las razones importantes en la química del PG es la biocompatibilidad inherente del polímero (Salehpour & Dubé, 2011). De esa manera, se ha encontrado que los PG son biocompatibles con poli-etilenglicol (PEG) y polisacáridos por similitudes estructurales (Kainthan et al., 2006). Por ejemplo, la esterificación de PG con ácidos grasos da una mezcla de composición y propiedades variables según el ácido y el grado de polimerización, resultando en esteres de PG (EsPG) con parte hidrófila del polialcohol y parte hidrófoba del ácido graso, dando lugar a los emulsificantes (Márquez-Alvarez et al., 2004).

El mecanismo comienza con la base, extrayendo el protón del alcohol para formar un alcóxido intermedio (Figura 23). El alcóxido ataca entonces el haluro de alquilo en una reacción de sustitución nucleofílica biomolecular (S_N2), que da lugar a la formación del producto final: éter y un subproducto de haluro metálico (ZerongWang, 2010).

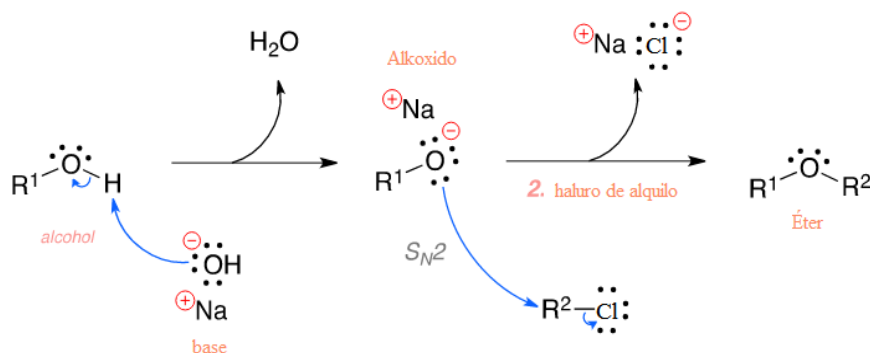


Figura 23. Mecanismo de reacción de Williamson

Por otro lado, la funcionalización de poliglicerol (Síntesis de Williamson) con moléculas catiónicas se estudió en el 2007, en la obtención de productos humectantes mejorados (Fevola et al., 2012), en donde tanto el glicerol como el poliglicerol son ingredientes. En miras de incorporar nuevas propiedades en el diseño de productos, tales como retención de humedad, formación de espuma y suavidad, entre otros, se utilizó decaglicerol (DGL) analítico funcionalizado con ácidos grasos y agentes catiónicos tales como el Q188 (Fevola et al., 2012), en presencia de catalizador básico y calentamiento convencional y se obtuvo una eficiencia en la funcionalización DGL-Q188 del 100% en dos experimentos a diferentes relaciones molares DGL:Q188 (1:1,3 y 1:3), a una temperatura de 80°C, 5 horas de reacción, calentamiento convencional y en presencia de catalizador NaOH (Fevola et al., 2012).

El calentamiento por microondas es una técnica muy atractiva para aplicaciones químicas y se ha convertido en una fuente de energía no convencional ampliamente aceptado para la realización de la síntesis orgánica. Además, ofrece un entorno alternativo amigable, limpio, que resulta en un mayor control y una mayor reproducibilidad del porcentaje de injertos o funcionalización en el polímero final. Un creciente interés en los aspectos básicos de la síntesis de polímeros por microondas, ha sido evidente durante la última década (Sosnik et al., 2011), mostrando producción comercial en masa y aplicaciones a escala comercial, como es el caso de la polimerización de polimetil-metacrilato (PMMA), polimetacrilato (PMA), y poliestireno (PS) (A. Stankiewicz, 2015).

La polimerización asistida por microondas ofrece muchas ventajas, calentamiento rápido y homogéneo y altos rendimientos de producto final. Además, la polimerización por radicales libres asistida por la irradiación de microondas también está emergiendo como una nueva técnica en el campo de la ciencia de los polímeros para obtener biomaterial injertados con o sin catalizador

(Hoogenboom & Schubert, 2007). Es por ello que al comparar los tiempos de reacción y uso de catalizadores en la formación de polímeros de carácter iónico (PCI), utilizando poliacrilamida (Vandana Singh et al., 2004a) (Kumar et al., 2009) (Gautam et al., 2009), quitosano (Vandana Singh, Tiwari, et al., 2006)(Duan et al., 2008) y compuestos CHPAAC (Nichifor et al., 2010) (R. P. Singh et al., 2006) (Hansel et al., 2014) (Pang et al., 2013), se puede inferir que el proceso es mucho mejor, al incrementar los % de funcionalización, reducir tiempos de reacción, incrementar velocidades de calentamiento (V. Singh et al., 2012) y lograr disminuir en gran medida o en su totalidad la utilización de iniciadores y/o catalizadores (Gautam et al., 2009)(Schubert & Hoogenboom, 2007).

4.1. Materiales y Métodos

Los materiales, reactivos, métodos utilizados para la síntesis de poliglicerol catiónico y equipos para la caracterización se describen a continuación:

4.1.1. Reactivos. Para el desarrollo experimental se empleó poliglicerol (PG) sintetizado a condiciones de 1.5% de catalizador básico, 0.9 tiempo de gel, 10 in Hg y 270°C; el agente catiónico cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (CHPTAC) o Q188⁴ al 60% de pureza de Sigma Aldrich, agua tipo 1 (Milli-Q), hidróxido de sodio al 99% de pureza de Merck Millipore y nitrógeno grado 5.0 proporcionado por Linde y para la precipitación por alcohol se utilizó Isopropanol al 99% de pureza de Merck Millipore. En el procedimiento de titulación se utilizó nitrato de plata puro (AgNO_3), suministrado por Panreac y dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

4.1.2. Metodología experimental. En la Figura 24 se ilustra la metodología empleada para la síntesis, separación y caracterización de los productos obtenidos.

⁴ Q188 o CHPTAC: cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio

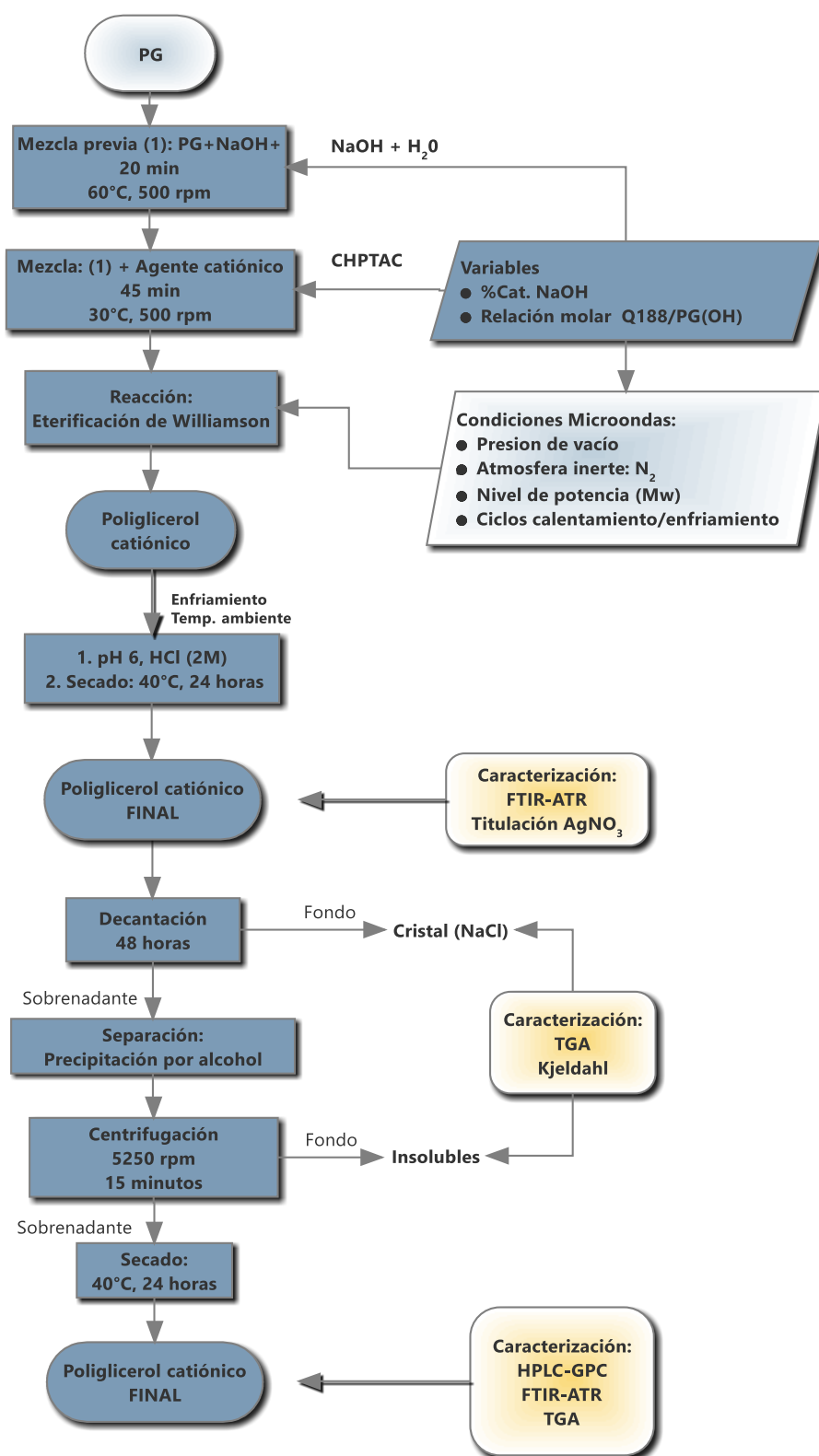


Figura 24. Procedimiento experimental de obtención de poliglicerol funcionalizado, caracterización y separación producto final

4.1.2.1. Equipo y variables de operación. Para la reacción de eterificación de Williamson se utilizó un microondas domestico Electrolux, modelo EMDN31G3MLS. Se configuró un reactor de 3 bocas de vidrio pyrex y fondo plano. Se acopló en ellas una línea de nitrógeno a caudal de STD 100 mL/min mediante un rotámetro marca Cole-Parmer, para propiciar una atmosfera inerte durante la reacción. Un segundo acople se realizó para la línea de toma muestra y de succión por presión de vacío a 3.5 in Hg, generado por medio de una bomba Welch Vacuum, modelo 2585-B, con el fin de eliminar los vapores producto de la reacción de condensación (H_2O) y prever incrementos de presión por el drástico aumento de la temperatura.

Para el presente capítulo, las variables de estudio fueron: la temperatura en un intervalo de 50 a 80 °C; la concentración de catalizador básico en dos niveles 0.1 y 0.3 relación molar NaOH/OH; y la relación molar de 0.5 y 1.5 moles de Q188/OH. Dichas relaciones molares se definieron con base en el número de moles de grupos hidroxilo aportados por el poliglicerol escogido como polímero base en la funcionalización. Es preciso señalar que algunas de las variables anteriormente mencionadas se fijaron como resultado de los experimentos exploratorios.

4.1.2.2. Procedimiento experimental. En el reactor de vidrio pyrex de 50mL fondo plano se pesó entre 5 y 10 g de PG en una balanza digital Precisa 321 LS. Luego se efectuó el precalentamiento y mezclado con agitación magnética, utilizando una plancha modelo MR Hei-Tec marca Heidolph, a 500 rpm y 60°C con el fin de calentar y homogenizar la mezcla de poliglicerol, solvente (H_2O) y relación molar de catalizador NaOH a utilizar, por 20 minutos. Luego se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó el agente catiónico Q188 según relación molar de estudio, conservando la agitación durante 45 minutos.

Luego de configurar el sistema reactor/microondas se llevó a cabo el estudio de la reacción de eterificación de Williamson, en 15 ciclos de la siguiente manera: cada ciclo considera un camino

de reacción desde 30 °C hasta una temperatura final entre 50 y 80 °C con un incremento de 0.75°C/s suministrado por la potencia NP3. Una vez finalizado cada ciclo, se tomó una muestra de 0.5 mL para analizar, y el reactor se llevó a temperatura ambiente por 2 min a 700 rpm, seguido de un enfriamiento en baño agua-hielo de entre 1 y 3 °C hasta 30°C. una vez finalizada la reacción (15 ciclos), se vertió el producto en un vaso de precipitado de 100 mL y se ajustó el pH a 6, utilizando una solución acuosa de 2 M de HCl, para luego secar a 40 °C durante 24 h.

Posterior al secado, la muestra se llevó a enfriamiento a temperatura ambiente en un desecador por 48 horas y luego se separó el cloruro de sodio (NaCl) como formación cristalina precipitada en la mezcla. La fase líquida viscosa pasó por un procedimiento de purificación por formación de precipitados en presencia de alcohol seguido de una centrifugación, donde se precipitó el NaCl restante y material insoluble. Tanto precipitado como sobrenadante se llevaron a un segundo secado a 40°C y 24 horas para un posterior análisis.

4.1.2.3. Precipitación con alcohol (purificación). Se llevó 5g de PGQ a tubos de centrifuga Falcon de 45 mL y se agregó 40 mL de isopropanol (relación 12.5%p/v), se agitó durante 10 minutos utilizando un agitador de mezclas Vortex Top 541 de Heidolph. Finalmente se centrifugó a 5250 rpm por 15 minutos, separando las fases liviana y pesada para luego llevarlas a secado por 24 horas a 40°C. Se separó la fase cristalina mediante filtración, utilizando un sistema al vacío con papel de filtro de 0.22 µm con 40 mL de isopropanol para obtener la muestra final de cristales.

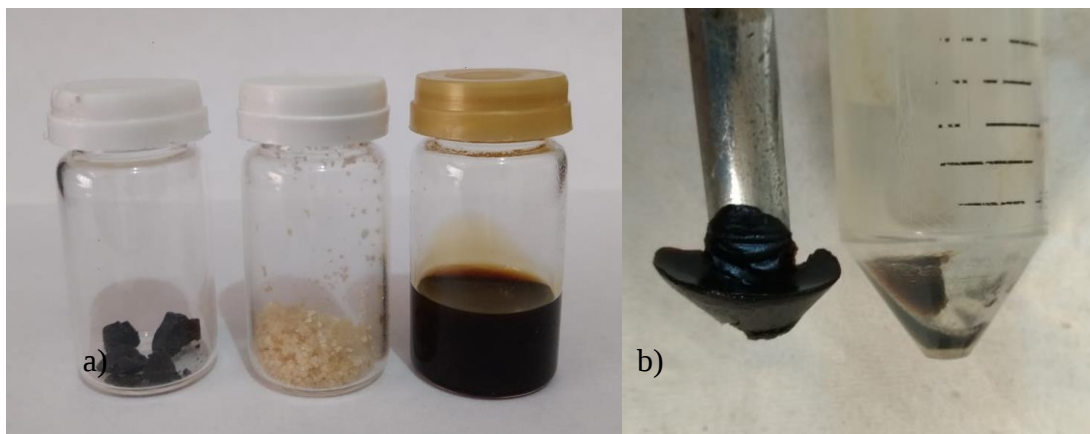


Figura 25. Fases resultantes del proceso de separación de PGQ. a) de izquierda a derecha: fase pesada, cristal y fase liviana. b) fase pesada después de la centrifugación.

De la separación se obtuvo 3 fases (Figura 25): una fase cristalina soluble en agua e insoluble en etanol, una fase pesada insoluble tanto en agua como en etanol y una fase liviana soluble en agua y en etanol. A las fases cristalina y pesada se les realizó análisis TGA para confirmar la presencia o ausencia de grupos funcionales y determinación de nitrógeno por el método Kjeldahl para determinar la fracción de Q188 perdido en estas fases. La fase liviana se caracterizó por TGA, HPLC-GPC y FTIR-ATR para confirmar la presencia de las características de interés.

4.1.2.4. Diseño experimental. Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura, la concentración de catalizador y la relación molar Q188/OH sobre la reacción de funcionalización con irradiación de microondas, se realizó un diseño factorial 2^3 con duplicado, constando de 8 experimentos y punto central, variando la concentración de catalizador, temperatura y relación $\frac{QUAB}{OH}$ en 2 niveles cada uno y con variable respuesta el porcentaje de conversión de Q188. El porcentaje de catalizador se escogió con base en los resultados de los experimentos preliminares reportados en la sección de resultados. Los experimentos fueron distribuidos como se muestra a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6. Diseño experimental

Experimento	Relación $\frac{Q188}{OH}$	Relación $\frac{Catalizador}{OH}$	Temperatura [°C]
PGQ-1	1.5	0.3	80
PGQ-2	1.5	0.1	50
PGQ-3	0.5	0.3	50
PGQ-4	1.5	0.3	50
PGQ-5	1.5	0.1	80
PGQ-6	0.5	0.3	80
PGQ-7	0.5	0.1	50
PGQ-8	0.5	0.1	80
PGQ-9	1	0.2	65

4.2. Caracterización

Se emplearon técnicas que midieran las propiedades de interés, específicamente peso molecular, grupos funcionales, Nitrógeno total y liberación de cloro. Las pruebas escogidas fueron: cromatografía líquida por exclusión de tamaño en permeación de gel (HPLC-GPC), para medir el peso molecular y su distribución; espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada o FTIR-ATR para identificar grupos funcionales; método Kjeldahl, para la determinación de porcentaje de nitrógeno total; y titulación por Nitrato de plata ($AgNO_3$) para determinar la liberación de cloro relacionada a la funcionalización del poliglicerol con Q188.

4.2.1. Espectroscopía ATR-FTIR. El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con modulo ATR, se realizó por medio del espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS-50 con espectro infrarrojo medio de entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Las muestras se homogenizaron, se situaron sobre el cristal ATR y dispusieron usando la pinza de presión incorporada que garantiza la reproducibilidad de las mediciones. Se tomaron 32

barridos para el blanco y 32 barridos para cada muestra, estos datos se procesaron en el software OMNIC, propio del equipo, y fueron analizados en porcentaje de transmitancia.

4.2.2. Cromatografía líquida (HPLC-GPC). Se estableció la distribución de pesos moleculares por medio de un sistema de cromatografía líquida por permeación de gel (GPC), utilizando dos columnas de exclusión de tamaño TOSOH TSKGel de lecho poroso de polimetacrilato hidrofílico, que exhiben un rango de separación de pesos moleculares de 0.1-40 kDa y 4-1000 kDa.

Para el análisis de los polímeros se empleó un arreglo la calibración, muestreo y procedimiento al igual que en el capítulo anterior.

4.2.3. Determinación de Nitrógeno total por Método Kjeldahl. Se determinó el porcentaje de nitrógeno total de acuerdo con el método Kjeldahl en tres pasos: primero se realizó la digestión de muestras un digestor DK de VELP Scientifica, con ácido sulfúrico; luego se realizó la destilación de la solución de digestión con vapor de agua en presencia de NaOH utilizando un destilador automático UDK 149 de VELP Scientifica; y finalmente se llevó a cabo la valoración del destilado por titulación con una solución 0.1 N de HCl, empleando una bureta digital Titrette Brand en una plancha de agitación Heidolph MR 3000.

El cálculo del porcentaje de Nitrógeno (%N) se realizó siguiendo la ecuación Eq-6 y el % de Q188 injertado en el poliglicerol se calculó con la Eq-7:

$$\%N = \frac{(V_{HCL} \text{ para muestra} - V_{HCL} \text{ para blanco})}{1000} * N_{HCl} * 14 * \frac{100}{Pm} \quad Eq- 6$$

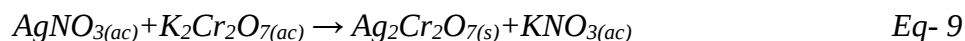
Donde Pm es el peso de la muestra, N_{HCl} es la concentración utilizada (0.1 N de HCl), V_{HCL} es el volumen de solución 0.1 N de HCl usado y 14 es el peso molecular de nitrógeno.

De acuerdo con lo anterior se calculó el % de Q188 presente en la muestra:

$$\%Q188 \text{ en muestra} = \frac{Qf}{Qi} * 100 = \frac{(10.9 * \%N * Pm \text{ total})}{100 * 188.1 * \text{moles } Qi} \quad \text{Eq- 7}$$

Donde %N es el porcentaje de nitrógeno total; 10.9 la relación másica entre el Q188 luego de haber perdido un Cl (funcionalización) y el nitrógeno contenido en la molécula, utilizado para determinar el % de Q188 a partir de %N; *Pm total* representa el peso total de muestra; 188.1 es el peso molecular del agente cationizante Q188; y *moles Qi* son las moles iniciales de Q188 en la reacción.

4.2.4. Determinación de cloro (Cl⁻) por Método Mohr. Se determinó la presencia de cloro (Cl⁻) de formación de la funcionalización con agente catiónico, por medio de titulación por precipitación (Eq-8) según especificaciones de la norma ASTM E 776-16 (ASTM E776, 2016) modificada. Se Empleó como titulante una solución de nitrato de plata (AgNO₃) a 0,1 M y dicromato de potásico Kr₂Cr₂O₇ como indicador de precipitación (Michałowska K., Spórna K, & Michałowski, 2017). Se realizó pruebas de validación para estimar las desviaciones del método a concentraciones de cloro conocidas usando patrones de NaCl y Q188, para luego generar una correlación entre titulante teórico y utilizado (Apéndice E).



Se preparó una solución de 50 µg de PGQ a analizar en 20 mL de agua tipo 1 milli-Q y se agitó a 400 rpm. Luego se añadió 13 gotas de una solución 0.1 M de dicromato de potásico Kr₂Cr₂O₇ como indicador de precipitación y se tituló la solución hasta viraje a rojo ladrillo pálido, indicando el final de la valoración por precipitación de dicromato de plata (Ag₂Cr₂O₇) (Eq-9).

4.2.5. Análisis Termogravimétrico (TGA). Se realizó un análisis por TGA utilizando el equipo Discovery Serie 5500 (TA Instruments) para estudiar la descomposición, estabilidad térmica, determinación de pureza y humedad de los polímeros. Esta técnica está basada en la medición de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura bajo una atmosfera controlada. Para las mediciones se utilizó atmosfera de aire a razón de 50 ml/min, realizando un calentamiento desde 35°C a 600°C con una velocidad constante de 10°C/min.

4.3. Resultados y discusión

La eterificación de polioles con el agente cationizante Q188, se ve afectada principalmente por reacciones secundarias de descomposición de amina cuaternaria y oxidación de los grupos hidroxilo. Para determinar la presencia o ausencia de dichas reacciones, se identificaron los picos característicos del producto deseado y el producto de reacciones secundarias.

En la Figura 26 se indican los picos correspondientes a las reacciones secundarias, en este espectro puede apreciarse la presencia de la banda OH (3300 cm^{-1}), sin embargo, en 3200 cm^{-1} aparece una nueva banda de absorción. En las regiones de $3020\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ y $1415\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$, se encuentra la absorción de enlaces C-H relacionados a metiles de aminas secundarias y terciarias (Socrates, 2004). Por último, entre $1280\text{-}1145\text{ cm}^{-1}$ se encuentran enlaces C-H de halogenuros primarios; mientras que en 675 cm^{-1} se encuentra un pico de absorción del enlace C-Cl, cuya reducción implicaría la eterificación de poliglicerol con el agente Q188 (Pretsch, Bühlmann, & Badertscher, 2009; (Socrates, 2004).

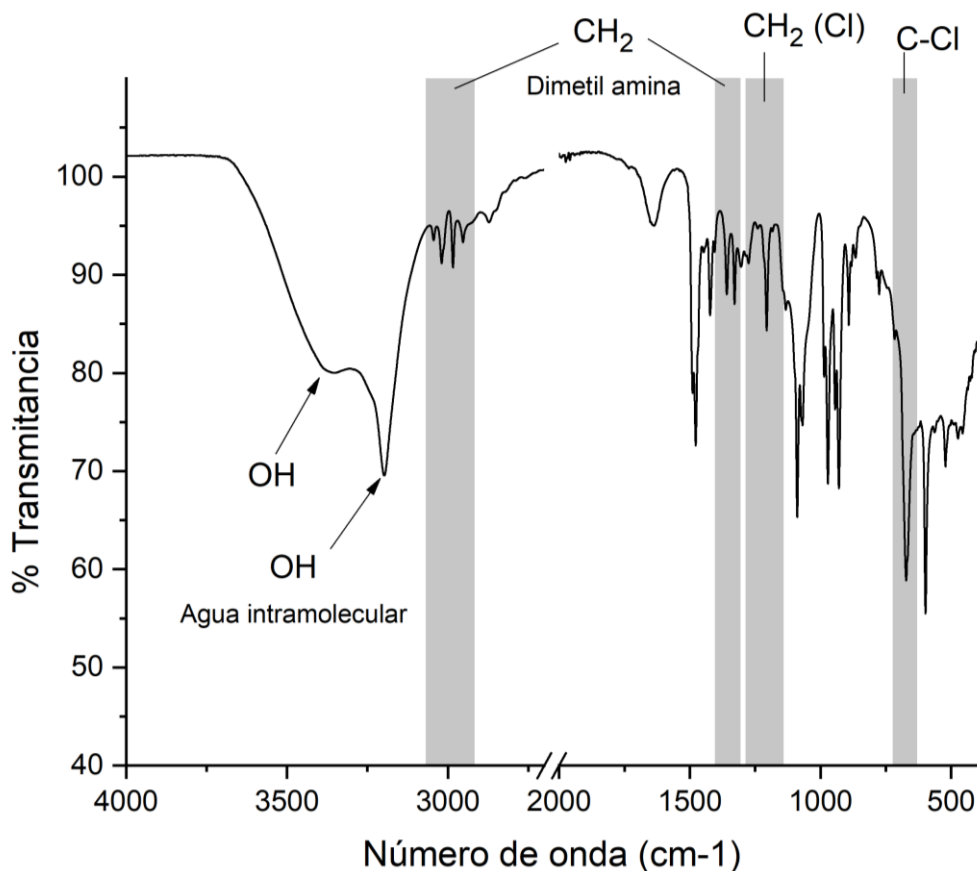


Figura 26. Picos característicos de reacciones secundarias

En la Figura 27 se encuentran los picos de absorción del producto de la reacción deseada; al igual que en el espectro anterior, se identifica la banda OH en 3300 cm^{-1} , mientras que entre $2980\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$, se encuentran los enlaces C-H asociados a la cadena carbonada (Socrates, 2004). En el intervalo de $1490\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$ y en 896 cm^{-1} , se encuentran vibraciones de enlaces C-N, que aumentan con la funcionalización (Lappalainen et al., 2017)(Li, Fu, Shao, Zhang, & Qin, 2015)(Zhang et al., 2016)(Wang & Xie, 2010)(El-Shafei, Fouda, Knittel, & Schollmeyer, 2008)(Vandana Singh, Tiwari, Tripathi, & Sanghi, 2004b). Las vibraciones en la región $1150\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$, indican enlaces C-O característicos de grupos éter, que estarían presentes tanto en la funcionalización como en la polimerización (Pi-xin et al., 2009)(Pal, Mal, & Singh, 2005).

Finalmente, en 675 cm^{-1} se encuentra un pico de absorción del enlace C-Cl, cuya reducción, al igual que en el espectro anterior, implicaría la eterificación de poliglicerol con el agente Q188 (Ali & Singh, 2009) (Pal et al., 2005).

En ambos casos el pico en 1650 cm^{-1} puede ser atribuido a vibraciones de tipo flexión en el enlace O-H (Lojewska, Miskowicz, Lojewski, & Proniewicz, 2005)(Zhang et al., 2016)(Rahul, Kumar, Jha, & Sen, 2015)(Pal et al., 2005)(You, Lu, Li, Qiao, & Yin, 2009)

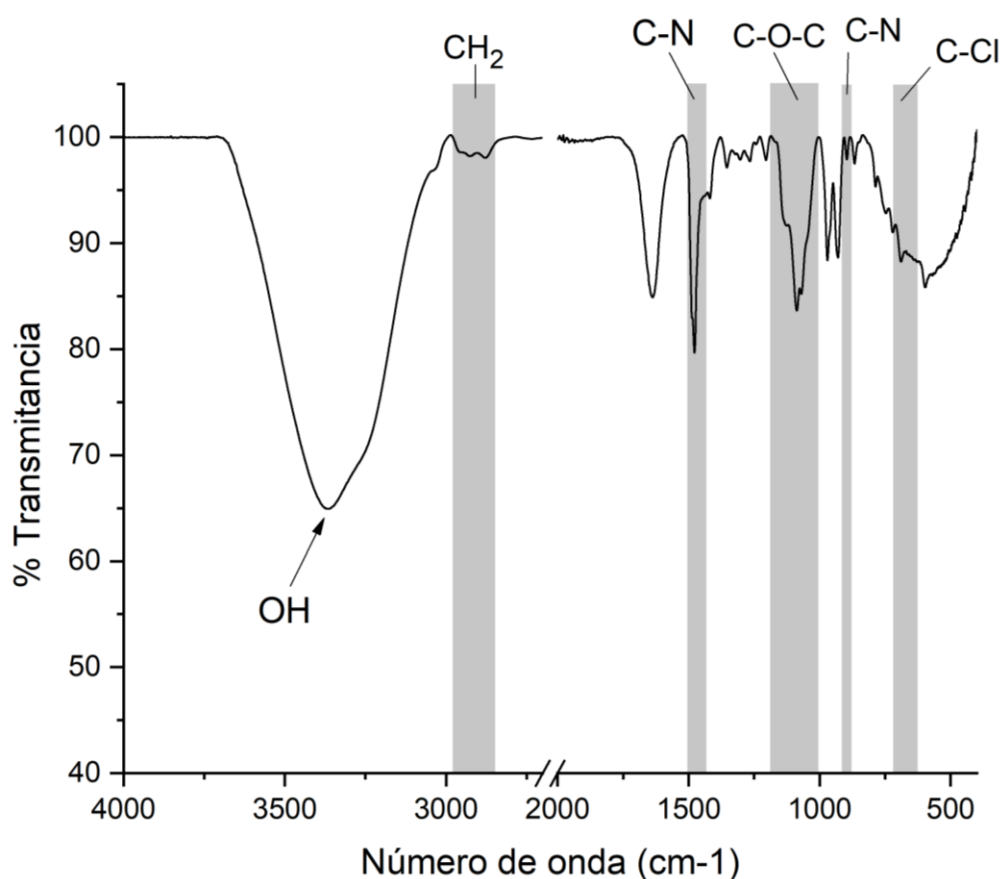


Figura 27. Picos característicos de reacción deseada

4.3.1. Volumen de medio de reacción. De acuerdo con Bendoraitiene (2006), en la funcionalización de polialcoholes con agentes catiónicos tipo CHPTAC se requiere de agua libre como medio de reacción, sin embargo, exceso de agua superior al doble del mínimo necesario

podría reducir la eficiencia de la reacción. Teniendo en cuenta lo anterior, en el caso del poliglicerol la cantidad de agua debería ser suficiente para disminuir la viscosidad y garantizar un buen contacto entre los reactivos y el catalizador. Por esta razón, se realizó una serie de pruebas preliminares variando la cantidad de agua adicional y se encontró que, para permitir la reacción con 7 g de poliglicerol, el mínimo de agua debe ser de 10 mL y el máximo de 20 mL, correspondiente al doble del mínimo.

4.3.2. Número de ciclos de calentamiento. Para la temperatura máxima de reacción (80°C) se encontró una tasa de evaporación de 0.65 mL por ciclo de calentamiento, por lo tanto, para mantener el agua de reacción dentro de los límites establecidos, se determinó el máximo número de ciclos de calentamiento en 15, luego de los cuales el agua remanente como medio de reacción se encuentra sobre 10 mL.

4.3.3. Concentración de catalizador. Teniendo en cuenta las condiciones previamente establecidas, se realizó una serie de reacciones exploratorias con el fin de establecer un intervalo adecuado para el diseño experimental. Para esto se evaluaron las concentraciones 0.1, 0.3, 0.4 y 0.7 de NaOH en relación molar con el índice de hidroxilo del poliglicerol sintetizado previamente. Las concentraciones de catalizador a evaluar se escogieron con base en las condiciones evaluadas por (Bendoraitiene et al., 2006) en sistemas semejantes.

En la Figura 28 se evidencian reacciones secundarias con 0.4 y 0.7 % de catalizador, en 13 y 11 ciclos respectivamente. Este comportamiento conlleva a que la reacción se detenga prematuramente, mientras que con relación molar de 0.1 y 0.3 de NaOH la reacción puede finalizar luego de 15 ciclos, como se había establecido previamente.

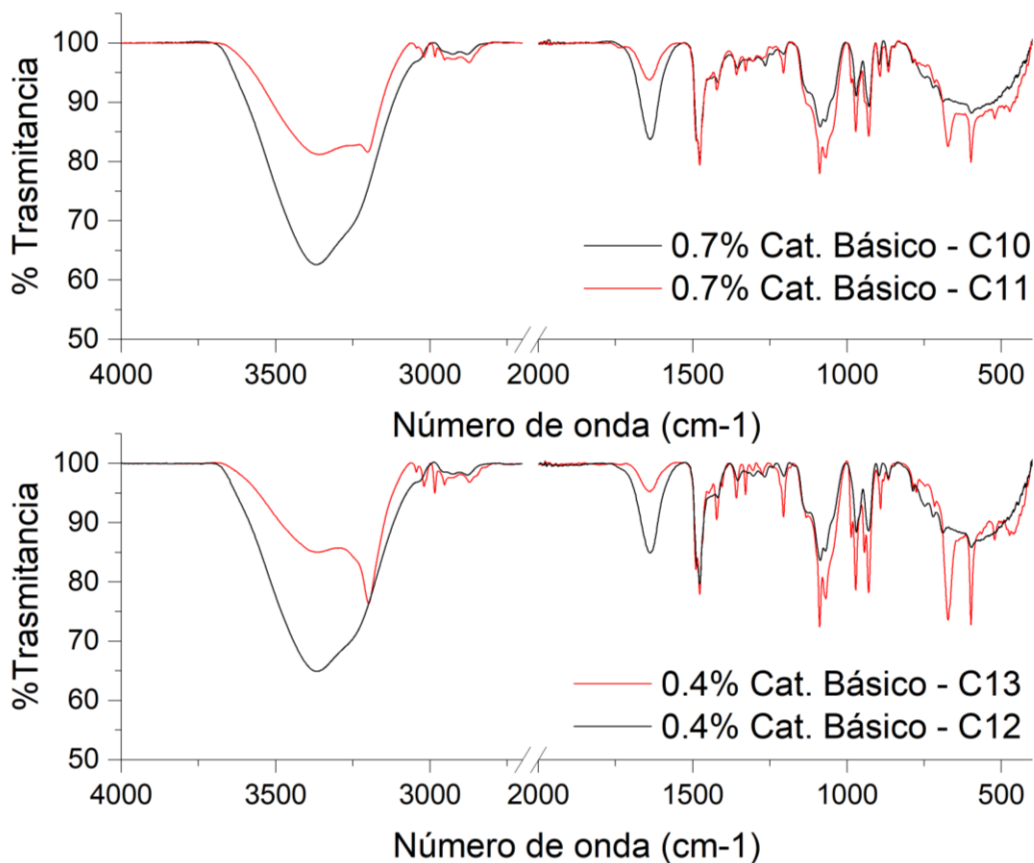


Figura 28. Espectro FTIR-ATR, reacciones secundarias.

Se realizó una comparación con los productos obtenidos al finalizar cada experimento: 10 ciclos con 0.7 % NaOH, 12 ciclos con 0.4 % NaOH y 15 ciclos con 0.3 y 0.1 % NaOH. Puede observarse que con 0.3% NaOH, ocurre una reducción significativa en las bandas OH y C-Cl, así como un aumento en las bandas C-O-C y C-N, indicativas de la reacción deseada. Se seleccionan las concentraciones 0.1 y 0.3 % NaOH como los niveles bajo y alto para el diseño experimental, teniendo en cuenta que no se evidencian reacciones secundarias en menos de 15 ciclos, y que los indicadores de funcionalización son significativos (Figura 29).

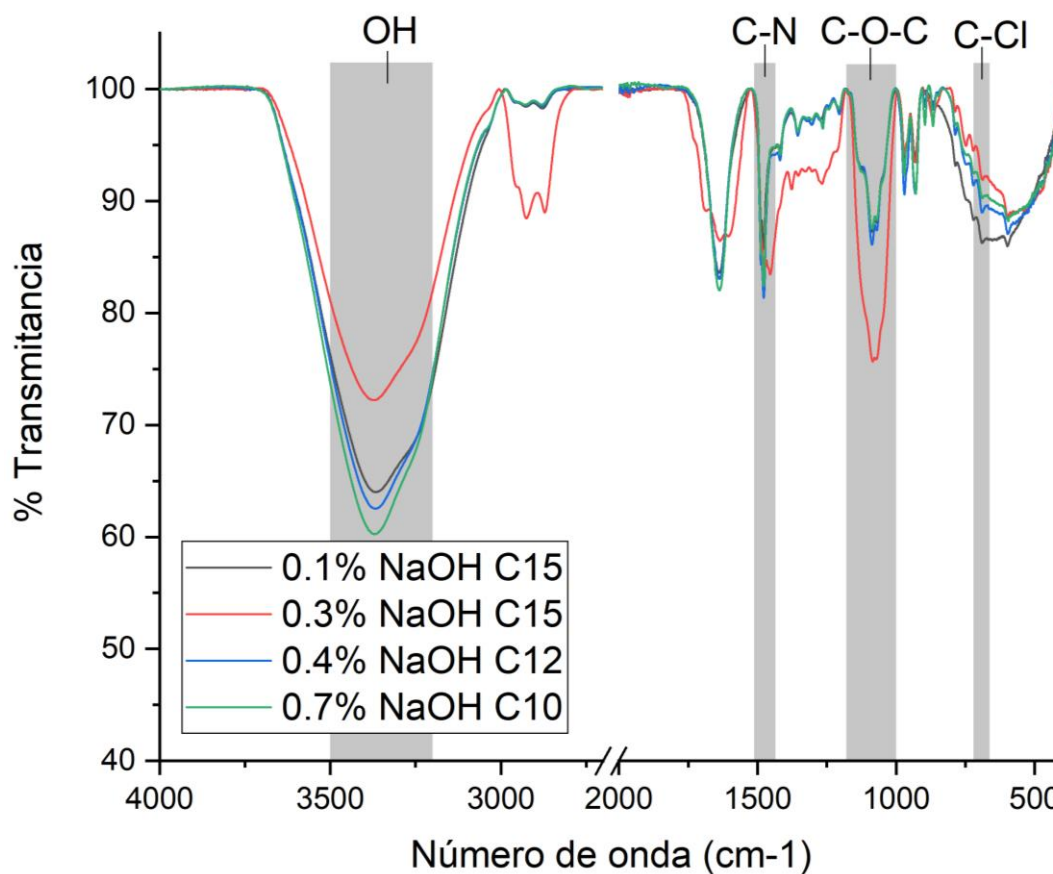


Figura 29. Espectro FTIR-ATR, comparación de concentraciones de catalizador NaOH

Se realizó un experimento en el punto central del diseño, tomando muestras cada dos ciclos, con el fin de probar la estabilidad del sistema y confirmar el continuo avance de la reacción a lo largo de los 15 ciclos, como se puede observar en la Figura 30. La reacción avanza continuamente sin presentar señales de reacciones secundarias, por tanto, se prosigue con el diseño experimental planteado.

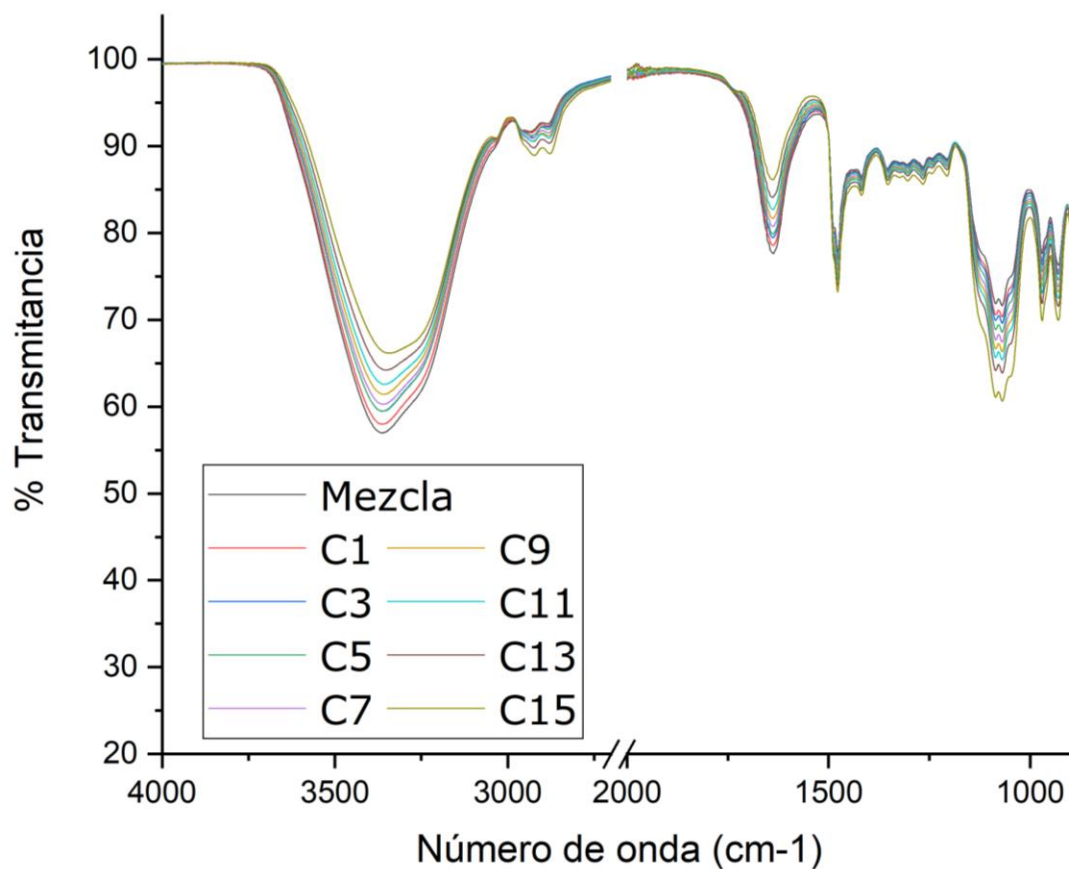


Figura 30. Espectro FTIR-ATR, Avance de la reacción en 15 ciclos.

Se tomaron muestras después de cada experimento para estimar cualitativamente el avance de la reacción por medio de espectroscopía FTIR-ATR, como se puede apreciar en la Figura 31. Los experimentos PGQ-1, PGQ-2 y PGQ-3 muestran la mayor reducción en la banda OH (3300 cm^{-1}), y el aumento más significativo en los picos éter (1100 cm^{-1}) y C-N (1450 cm^{-1}).

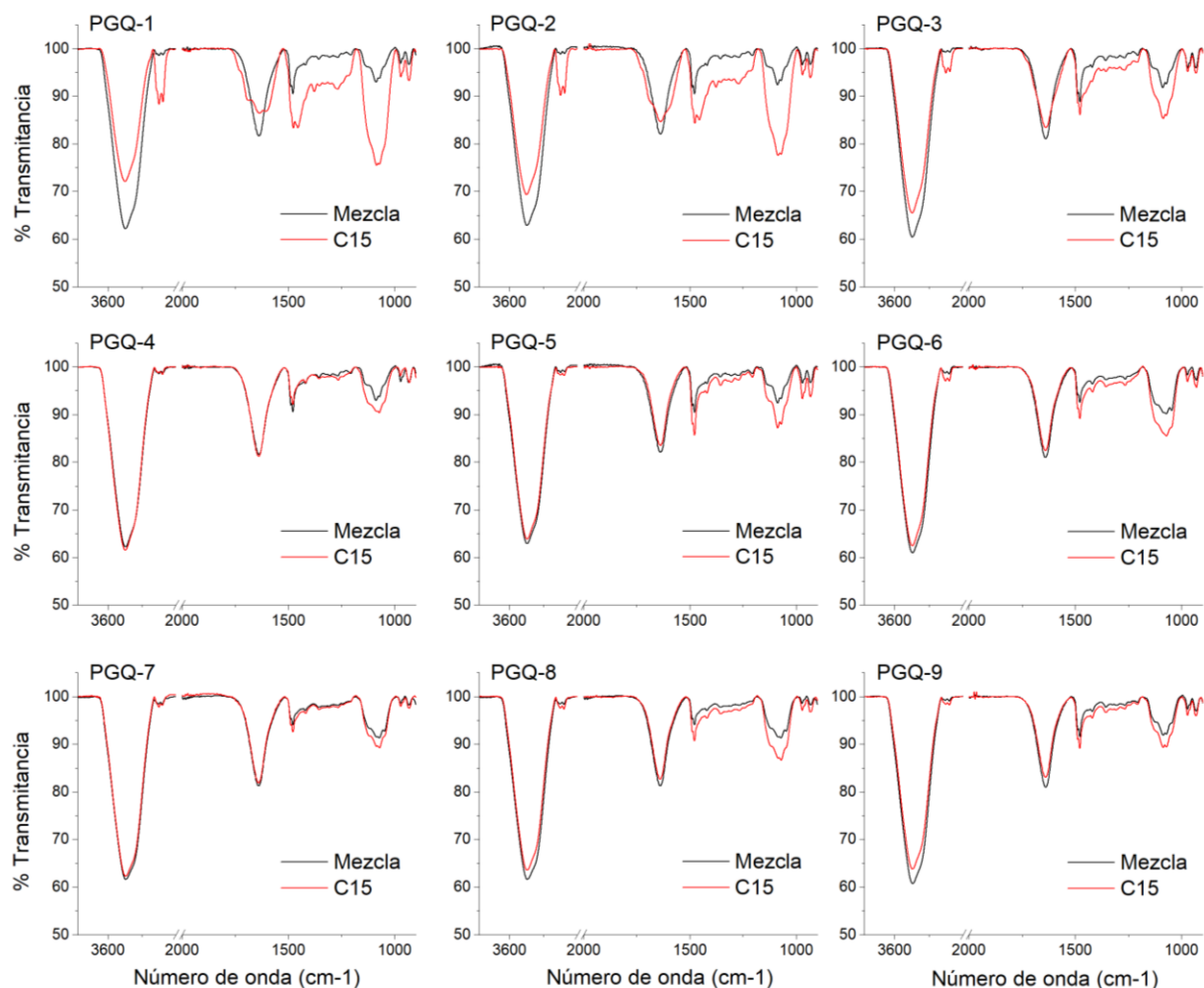


Figura 31. Espectro FTIR-ATR, diseño experimental.

Para cuantificar la funcionalización del poliglicerol con Q188, se realizó una titulación de Cl^- con $AgNO_3$, el porcentaje de conversión de Q188 se relaciona directamente con el Cl^- liberado como se muestra en la ecuación Eq-10 a continuación:

$$\% \text{ Conversión Q188} = \frac{Cl^- \text{ liberado}}{Cl^- \text{ Máximo teórico}} \times 100 \quad \text{Eq- 10}$$

En la Tabla 7 se presentan los resultados de la titulación en términos de conversión de Q188 (eterificación con poliglicerol). Se evidencia que las reacciones PGQ-1, PGQ-2 y PGQ-3, presentaron la mayor funcionalización, superior a 82% en los tres casos.

Tabla 7. Porcentaje promedio de Q188 reaccionado a diferentes condiciones de reacción.

Experimento	Relación $\frac{Q188}{OH}$	% Catalizador	Temperatura [°C]	% <i>Conversión</i> Q188
PGQ-1	1.5	0.3	80	86
PGQ-2	1.5	0.1	50	82
PGQ-3	0.5	0.3	50	98
PGQ-4	1.5	0.3	50	17
PGQ-5	1.5	0.1	80	34
PGQ-6	0.5	0.3	80	64
PGQ-7	0.5	0.1	50	10
PGQ-8	0.5	0.1	80	38
PGQ-9	1	0.2	65	17

Realizar un análisis de la varianza se convierte en un imperativo para comprender el efecto de los factores evaluados sobre la conversión de éteres de Q188 y poliglicerol. Para el análisis estadístico se utilizó el software STATISTICA (versión 7.0, StatSoft Inc.). Puede observarse en la Tabla 8 que los factores de temperatura y relación Q188/OH no tienen efecto independiente significativo, se encuentra que existe un efecto de interacción entre los tres factores y la concentración de catalizador posee un efecto independiente importante.

Tabla 8. ANOVA, con $\alpha=0.05$

Factor	SS	df	MS	F	p
Curvatura	2511.00	1	2510.995	232.0924	0.000000
(1) Temperatura	30.06	1	30.061	2.7785	0.129886
(2) Relación $\frac{\text{Catalizador}}{OH}$	2833.71	1	2833.712	261.9212	0.000000
(3) Relación $\frac{Q188}{OH}$	7.01	1	7.015	0.6484	0.441455
1 * 2	667.62	1	667.623	61.7087	0.000026
1 * 3	247.21	1	247.211	22.8498	0.001001
2 * 3	4330.18	1	4330.177	400.2402	0.000000
1 * 2 * 3	8409.69	1	8409.692	777.3115	0.000000
Error	97.37	9	10.819		
SS Total	19133.86	17			

En la Figura 32 se muestran los efectos de interacción entre los tres factores, se evidencia que a temperatura de 80°C y con una misma concentración de catalizador, las variaciones en la relación molar tienen poca o nula significancia. Por otra parte, a temperatura de 50°C y concentración de catalizador fijo, las variaciones en relación molar son altamente significativas; de igual manera, con una relación molar fija, las variaciones en concentración de catalizador son muy significativas.

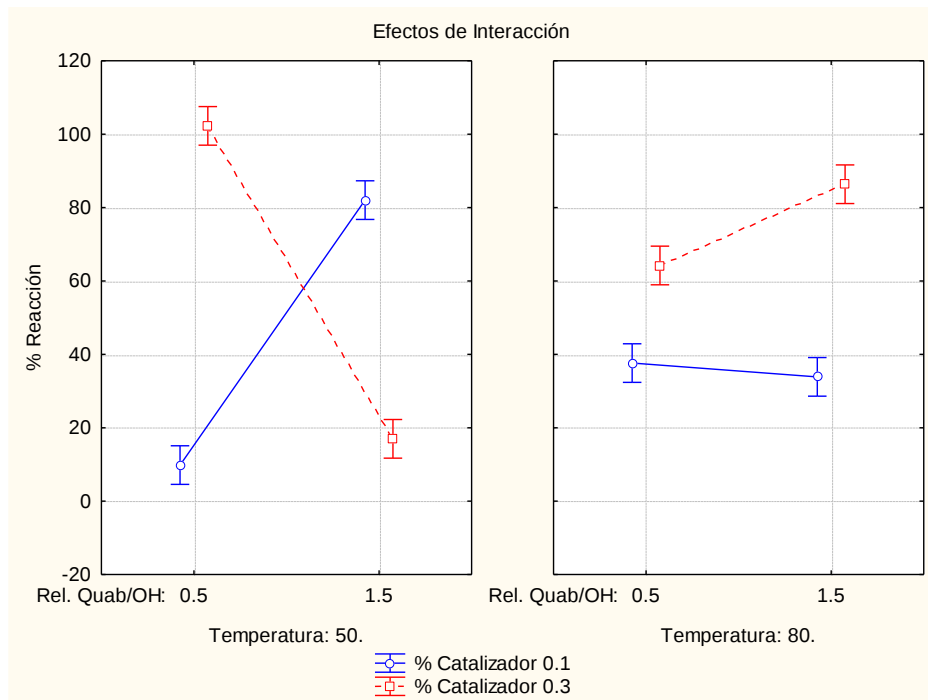


Figura 32. Efectos de Interacción

Los polímeros obtenidos fueron purificados empleando la metodología señalada en la sección anterior. De dicho proceso se obtuvo 3 fases: una fase liviana (PGQ-L) soluble en etanol y agua; una fase pesada (PGQ-P) insoluble tanto en etanol como en agua; y una fase cristalina (PGQ-Cristal), predominantemente compuesta por sales, insoluble en etanol y soluble en agua. De acuerdo con esto, se identificó la fase liviana como el producto de interés.

Para confirmar la presencia o ausencia de grupos funcionales en cada fase, se realizaron pruebas termogravimétricas con muestras de cada fase, los resultados se pueden apreciar en las figuras a continuación:

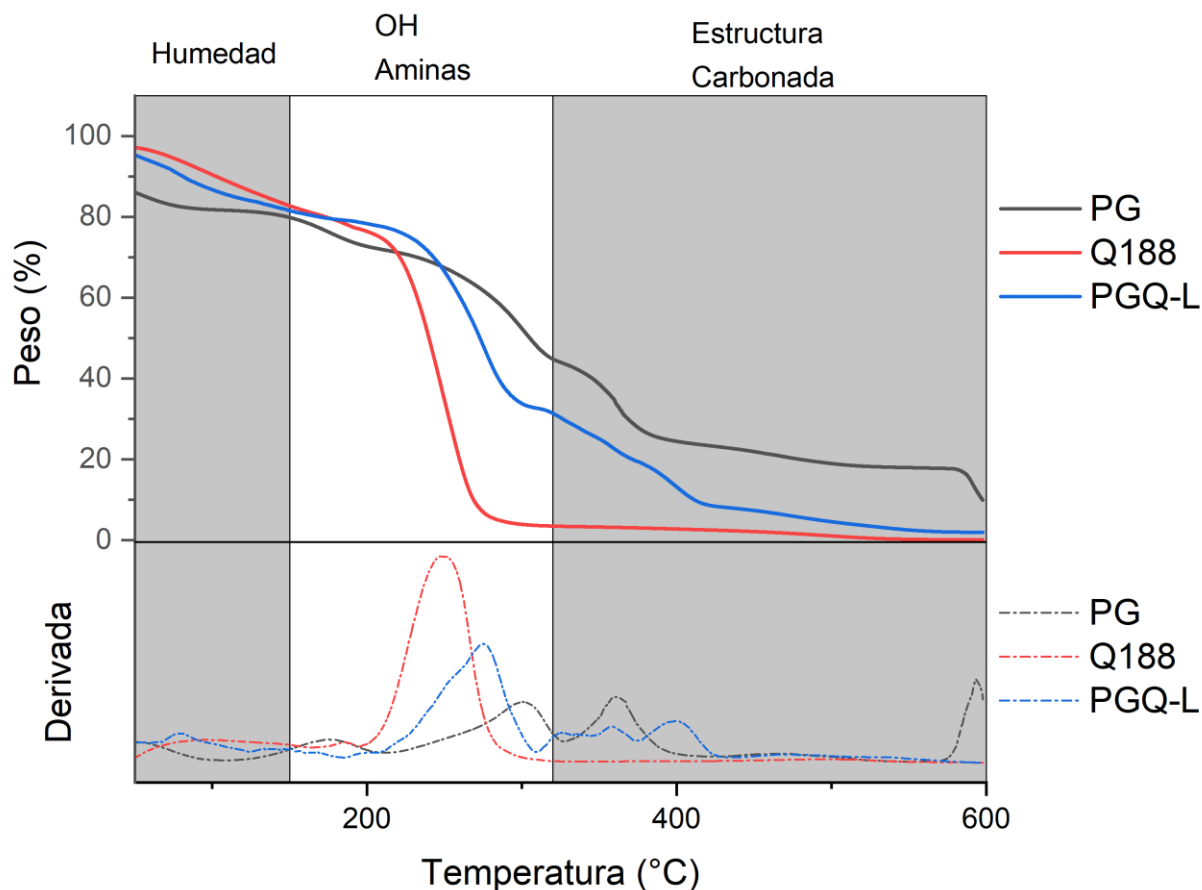


Figura 33. Comparación de la descomposición térmica, poliglicerol funcionalizado (fase liviana) y precursores.

Como se observa en la Figura 33, la descomposición térmica de la fase liviana del poliglicerol funcionalizado ocurre en temperaturas características de los grupos funcionales esperados en 250°C, y la cadena carbonada en 325°C (Mondal & Mandal, 2013) (Li et al., 2015), presentando similitudes importantes con sus precursores, poliglicerol y Q188.

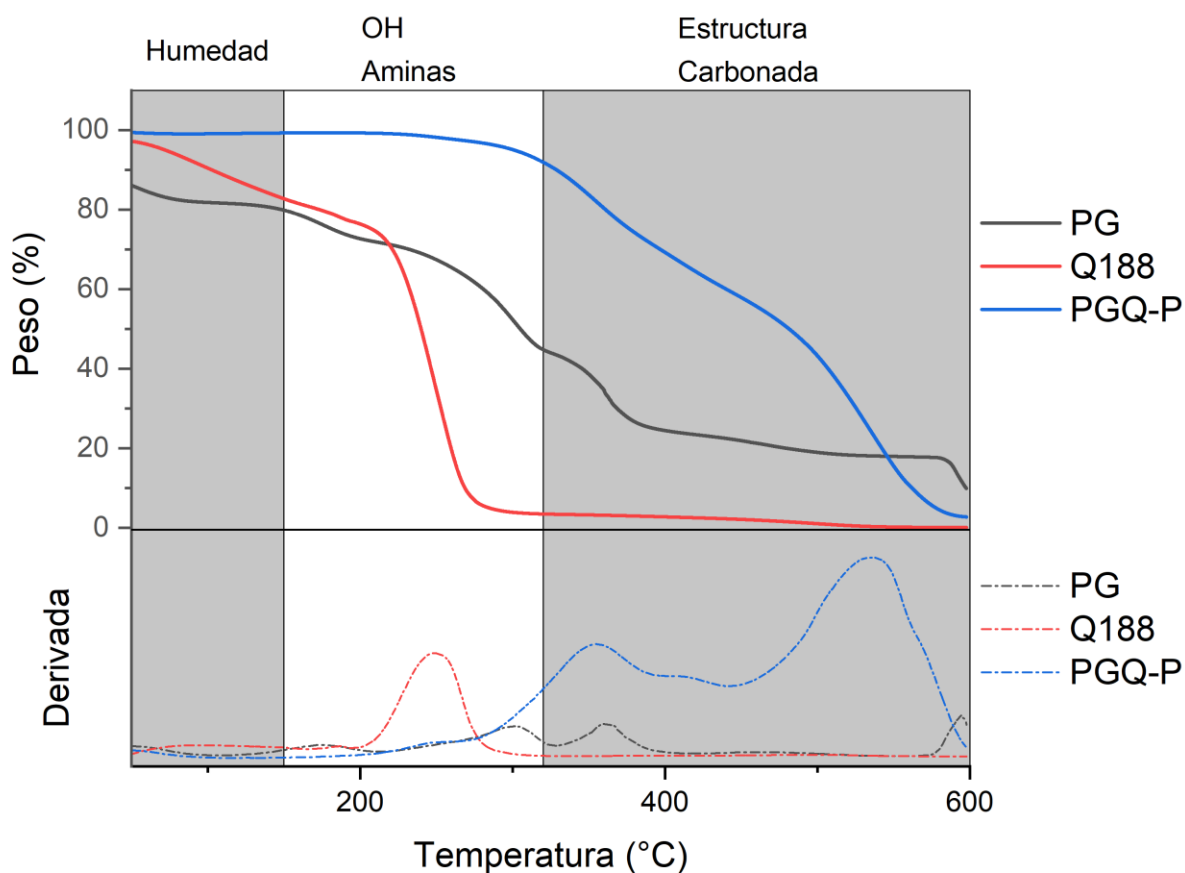


Figura 34. Comparación de la descomposición térmica, poliglicerol funcionalizado (fase pesada) y precursores.

En la Figura 34 se observa la descomposición térmica de la fase pesada del poliglicerol funcionalizado, puede observarse que la pérdida de peso no coincide con el precursor Q188, sugiriendo que, en esta fase, la presencia de grupos OH y amina es muy baja. La pérdida de peso del material ocurre principalmente después de 325°C, y es atribuido a la descomposición de la estructura carbonada polimérica (Mondal & Mandal, 2013).

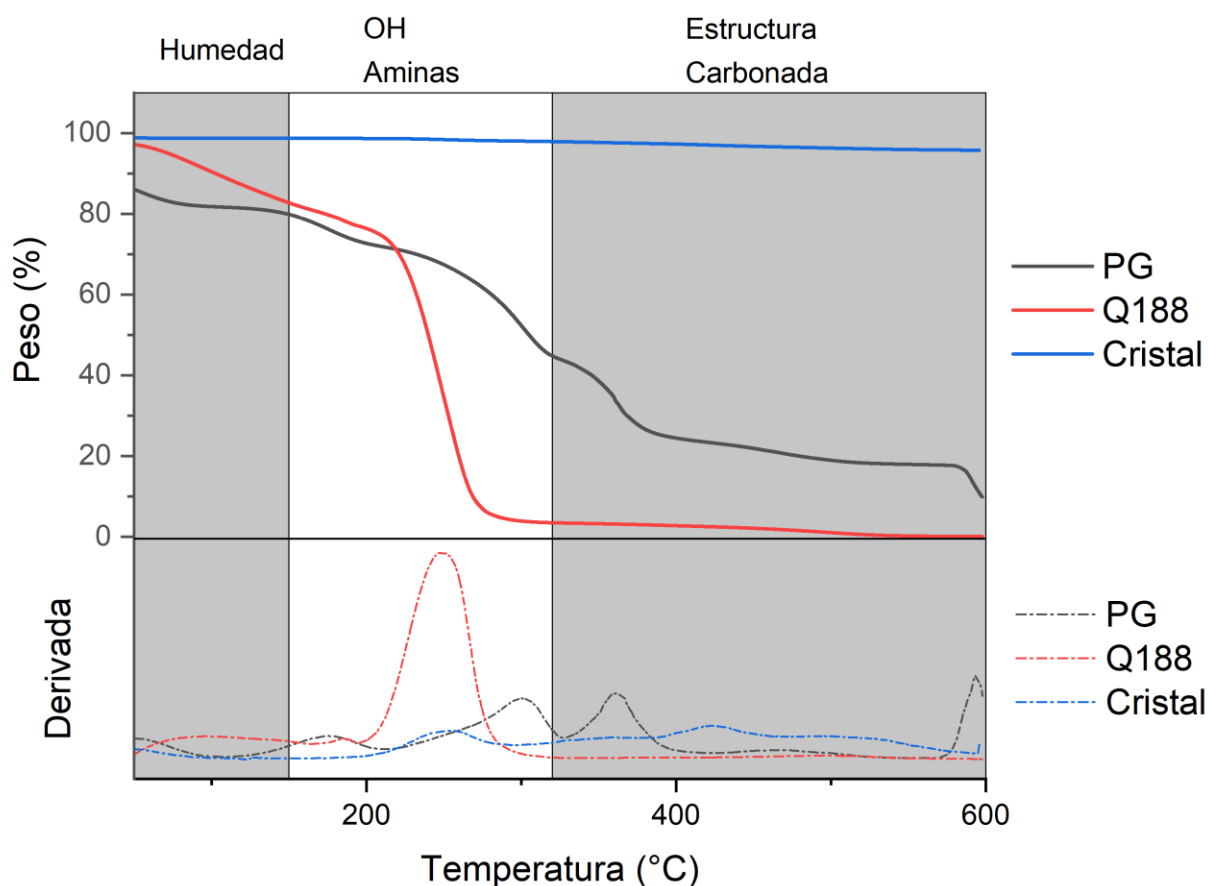


Figura 35. Comparación de la descomposición térmica, poliglicerol funcionalizado (fase cristalina) y precursores.

La Figura 35 permite establecer que la fase cristalina está compuesta en su mayoría por sales, ya que no presenta pérdidas significativas de peso en el intervalo de temperatura observado, pueden observarse pequeñas pérdidas en regiones similares a los precursores lo que indica una cantidad remanente de polímero en esta fase.

Se determinó el perfil de pesos moleculares de los polímeros funcionalizados purificados por medio de cromatografía líquida HPLC-GPC, los cromatogramas pueden apreciarse en la Figura 36, a continuación:

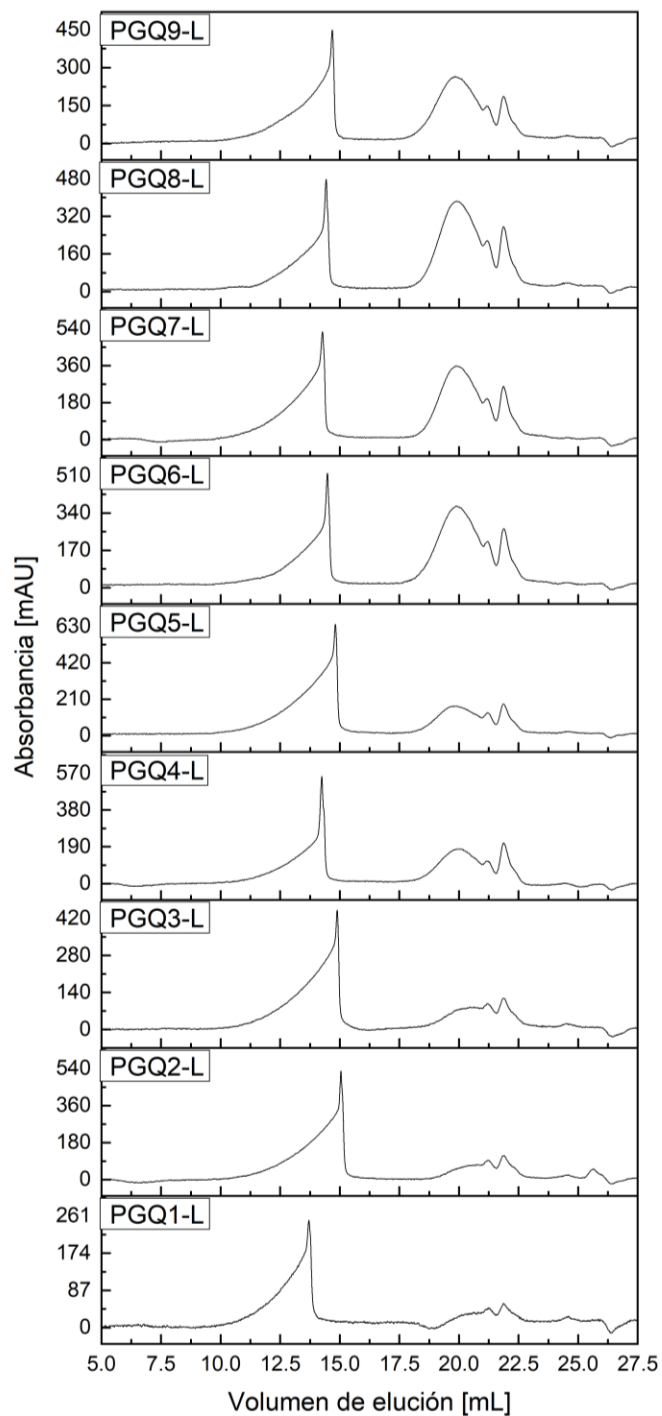


Figura 36. Cromatogramas HPLC-GPC, pesos moleculares de poliglicerol funcionalizado.

La distribución de pesos moleculares fue determinada teniendo en cuenta los lineamientos y ecuaciones empleados en el capítulo anterior. En la Tabla 9 se muestra la distribución resumida de

pesos moleculares para cada producto de reacción, la integración completa puede encontrarse en el Apéndice D.

Los experimentos PGQ1-L, PGQ2-L, PGQ3-L y PGQ5-L muestran índices de polidispersidad bajos, inferiores a 2, lo cual indica una distribución uniforme. PGQ1-L exhibe el mayor peso molecular promedio y la polidispersidad más baja, presentándose como un buen candidato para procesos de floculación.

Tabla 9. Resumen de la distribución de pesos moleculares: peso molecular promedio en número ($\overline{M}_n$), peso ($\overline{M}_w$) e índice de polidispersidad (PDI).

Experimento	$\overline{M}_n$ [Da]	$\overline{M}_w$ [Da]	PDI
PGQ1-L	44296.01	54922.21	1.24
PGQ2-L	16758.63	22507.48	1.34
PGQ3-L	17434.03	24905.61	1.43
PGQ4-L	22370.78	46392.23	2.07
PGQ5-L	17781.35	27040.46	1.52
PGQ6-L	13719.66	39547.68	2.88
PGQ7-L	19095.39	45601.44	2.39
PGQ8-L	13480.95	41200.62	3.06
PGQ9-L	14540.79	31648.65	2.18

Teniendo en cuenta la alta funcionalización y favorable distribución de pesos moleculares, PGQ1-L, PGQ2-L y PGQ3-L se han seleccionado para confirmar que no se haya presentado una pérdida importante de aminos durante la purificación, para esto se realiza un análisis de nitrógeno por medio del método Kjeldahl, determinando la concentración de nitrógeno y su equivalente concentración de Q188 en las fases descartadas de pesados insolubles y cristales.

Tabla 10. Nitrógeno total Kjeldahl, concentración equivalente de Q188 en las fases descartadas.

Experimento	% Nitrógeno	Masa total de la fase[g]	% Equivalente Q188
PGQ1-P	0.92	1.143	1.05
PGQ2-P	2.73	0.145	0.38
PGQ3-P	1.14	1.102	2.29
PGQ1-Cristal	0.13	0.739	0.14
PGQ2-Cristal	0.14	0.758	0.16
PGQ3-Cristal	0.13	0.652	0.15

En la Tabla 10 se presenta el porcentaje de nitrógeno total de las fases pesada y cristalina de las reacciones en cuestión. Las concentraciones equivalentes de Q188 fueron mínimas en la mayoría de los casos, alcanzando un máximo de tan solo 2.29 % en el experimento PGQ3-P. Estos resultados refuerzan la decisión de tomar la fase liviana como producto de interés, así como la idoneidad de los productos como sujetos de prueba en su actividad floculante.

Teniendo en cuenta que para la aplicación final es más importante la cantidad total de Q188 reaccionado que su conversión, se empleará un ajuste de la conversión en los casos con relación molar Q188/OH de 0.5, expresado en la Tabla 11.

Tabla 11. Porcentaje de funcionalización de los polímeros obtenidos

Experimento	PGQ1	PGQ2	PGQ3	PGQ4	PGQ5	PGQ6	PGQ7	PGQ8	PGQ9
Relación $\frac{Q188}{OH}$	1.5	1.5	0.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	1
Conversión Q188	86 %	82 %	98 %	17 %	34 %	64 %	10 %	38 %	17 %
Funcionalización	86 %	82 %	49 %	17 %	34 %	32 %	5 %	19 %	17 %

4.4. Conclusiones

Se obtuvo poliglicerol funcionalizado con cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (CHPTAC), con funcionalización de 86% y peso molecular promedio de 44.2 kDa, empleando

NaOH como catalizador y una relación molar OH:CHPTAC:NaOH de 1:1.5:0.3 y temperatura de 80°C vía microondas.

Se logró evitar reacciones secundarias manteniendo la relación de NaOH:OH por debajo de 0.4:1 y tomando medidas preventivas para evitar la pérdida de agua de estabilización del agente catiónico CHPTAC.

La interacción de factores más importante frente a la reacción de funcionalización fue la interacción triple entre la temperatura, concentración de catalizador y relación CHPTAC:OH; la interacción doble que más afectó es entre la relación CHPTAC:OH y la concentración de catalizador y el factor individual con la mayor influencia sobre la funcionalización es la concentración de catalizador.

Se separaron fases con subproductos no deseados como sales y macromoléculas insolubles en agua; la fase correspondiente a sales sufre descomposición térmica inferior al 5% en temperaturas de hasta 600°C, mientras que tanto la fase de insolubles como la de sales presentaron contenidos de CHPTAC inferiores a 2.3% del empleado en la síntesis, confirmándose que en dichas fases no se encontraron cantidades significativas de CHPTAC o compuestos funcionalizados con este. A partir del proceso de separación, se obtuvo polímeros con pesos moleculares de hasta 44.2kDa con polidispersidad de 1.24, lo que indica una distribución mucho más definida que en el poliglicerol precursor.

5. Capítulo IV: Poliglicerol Funcionalizado como Agente Floculante

5.1. Aplicación potencial de los PG-funcionalizados

El proceso de floculación es uno de los métodos físico-químicos de separación más empleados en la industria, permite desestabilizar suspensiones acuosas estables y aglomerar los sólidos

coloidales no sedimentables y de sedimentación lenta, promoviendo la agregación de las partículas en “flocs”, que son más susceptibles a la sedimentación o filtración (Shammas, 2005).

Coagulantes inorgánicos como sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, cloruro férrico FeCl_3 , sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, e hidroxiclорuro de aluminio (PAC) se han probado como coagulantes/floculantes; sin embargo, estos son muy dependientes del pH y necesitan ser añadidos a concentraciones relativamente altas para la exposición de un efecto significativo. En estas grandes dosis hay varios inconvenientes tales como la acumulación residual de sales (cloruro de aluminio y hierro) tóxica para consumo (Vandamme, Foubert, Meesschaert, & Muylaert, 2010)(Harith, Z. et al., 2009)(Muñoz Prieto, Rivas, & Sánchez, 2012).

Los floculantes orgánicos biodegradables, como el quitosano han sido estudiados recientemente y comprenden el desarrollo de homo-polímeros (polímeros a partir de un monómero único) como cadena principal, y su posterior funcionalización con otro polímero u molécula (químicamente diferente) con carácter iónico. Polisacáridos como goma guar, xantano, semilla de tamarindo, almidón, maíz, y dextrán, han sido funcionalizados con poliacrilamida, quitosano y compuestos catiónicos CHPAAC⁵, de grupos funcionales amida ($\text{R}-\text{CONH}_2$) (Vandana Singh et al., 2004; Gautam et al., 2009), amina ($\text{R}-\text{NH}_2$) y amina cuaternaria (NR_4^+) (Hansel et al., 2014; Gupta et al., 2014; Ghimici et al., 2010), evitando la acumulación residual de metales en el precipitado (coagulantes inorgánicos), y utilizando dosis menores (Vandamme et al., 2010)(Ghosh, Sen, Jha, & Pal, 2010).

La obtención de los polímeros funcionalizados de carácter catiónico en el capítulo anterior, impulsa su aplicación potencial como floculantes. El procedimiento general de prueba de los

⁵ CHPAAC: cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil)-alquil-dimetilamonio; 188 alquil=metil; 342: alquil=Lauril; 360: alquil=Cocoalquil

nuevos floculantes, se realiza con suspensiones acuosas estables de caolín debido a que el objetivo inicial es estudiar la acción del floculante (Garcia, Riner, & Piazza, 2014). Además, al ser un modelo de turbidez, la caolinita es utilizada en estudios de coagulación y floculación en el laboratorio (Divakaran & Sivasankara Pillai, 2001).

5.2. Materiales y Métodos

5.2.1. Reactivos. Se empleó una suspensión de agua destilada y caolinita de Merck con formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamonio (Q188) al 60% de pureza de Sigma Aldrich, poliglicerol sintetizado en el capítulo 2 y poliglicerol funcionalizado sintetizado en el capítulo 3.

5.2.2. Equipos. Las pruebas de floculación se llevaron a cabo en un agitador orbital tipo shaker IKA KS400i; el monitoreo del pH realizo por medio de un pH-metro OHAUS starter 2100 series; la preparación se soluciones y mezclas se hicieron por medio de una plancha modelo MR Hei-Tec marca Heidolph; y el proceso de remoción fue evaluado por densidad óptica con absorbancia UV-Vis por medio de un espectrofotómetro Merck Spectroquant® Pharo 300.

5.2.3. Agente floculante polimérico. Se compararon las características de los polímeros funcionalizados que fueron sintetizados en el capítulo 3. Los polímeros PGQ1, PGQ3, PGQ5 fueron seleccionados para ser evaluados como agentes floculantes debido a que presentaron diferentes características combinadas: pesos moleculares promedio entre 16 y 44 kDa, índices de polidispersidad inferiores a 1.52 y conversiones con el agente Q188 entre 34 y 86% como se evidencia en la Tabla 12.

Tabla 12. Resumen de caracterización de polímeros funcionalizados

Experimento	PGQ1	PGQ2	PGQ3	PGQ4	PGQ5	PGQ6	PGQ7	PGQ8	PGQ9
Funcionalización	86 %	82 %	49 %	17 %	34 %	32 %	5 %	19 %	17 %
$\overline{M}_n$ [kDa]	44.296	16.758	17.434	22.370	17.781	13.719	19.095	13.480	14.540
PDI	1.24	1.34	1.43	2.07	1.52	2.88	2.39	3.06	2.18

5.2.4. Procedimiento experimental. Se preparó una suspensión modelo agregando 0.3g de caolinita a 500mL de agua destilada (0.6g/L) y se agitó a 1000rpm durante 40 minutos en una plancha de agitación magnética; la suspensión homogenizada se repartió en vasos de precipitado de 50 mL. Paralelamente, se prepararon soluciones de cada polímero con 0.15g en 20 mL de agua destilada (7.5g/L) con una agitación de 400 rpm durante 15 minutos. Posteriormente, se adiciono sobre las suspensiones de caolinita diferentes cantidades de solución polimérica para obtener un barrido de 13 concentraciones de 1 a 200ppm; se realizó una fase de agitación rápida a 400rpm durante dos minutos en plancha de agitación magnética, seguida de una fase de agitación lenta a 90rpm durante 60 minutos en un agitador orbital tipo shaker. Adicionalmente, con fines comparativos, se realizaron 3 pruebas de control con poliglicerol no iónico, agente Q188 y sin tratamiento. El pH de las suspensiones se mantuvo entre 5.5 y 6, mientras que la temperatura se mantuvo en 25 °C.

Finalizado el proceso, se tomaron muestras para determinar la remoción de caolinita en la suspensión por medio de un espectrofotómetro a longitud de onda de 750nm, teniendo en cuenta que la mayor absorbancia en esta longitud de onda se atribuye a partículas en suspensión y no a color (Goodner, 2009; Jakob et al., 2016; Morrissey et al., 2015; Rahul et al., 2015). De acuerdo con lo anterior, se determinó la remoción se material suspendido en términos porcentuales empleando la ecuación Eq-10:

$$\% \text{ remoción} = \left[1 - \frac{OD_{750}(t)}{OD_{750}(t_0)} \right] \times 100 \quad \text{Eq-11}$$

Donde $OD_{750}(t)$ es la densidad óptica a 750nm en el tiempo final y $OD_{750}(t_0)$ es la densidad óptica a 750nm en el tiempo inicial

5.3. Resultados y discusión.

La Figura 37 muestra la relación entre el % remoción y la concentración de cada polímero. Adicionalmente se registraron datos con adición de Q188 y poliglicerol sin funcionalizar, como pruebas de control secundarias.

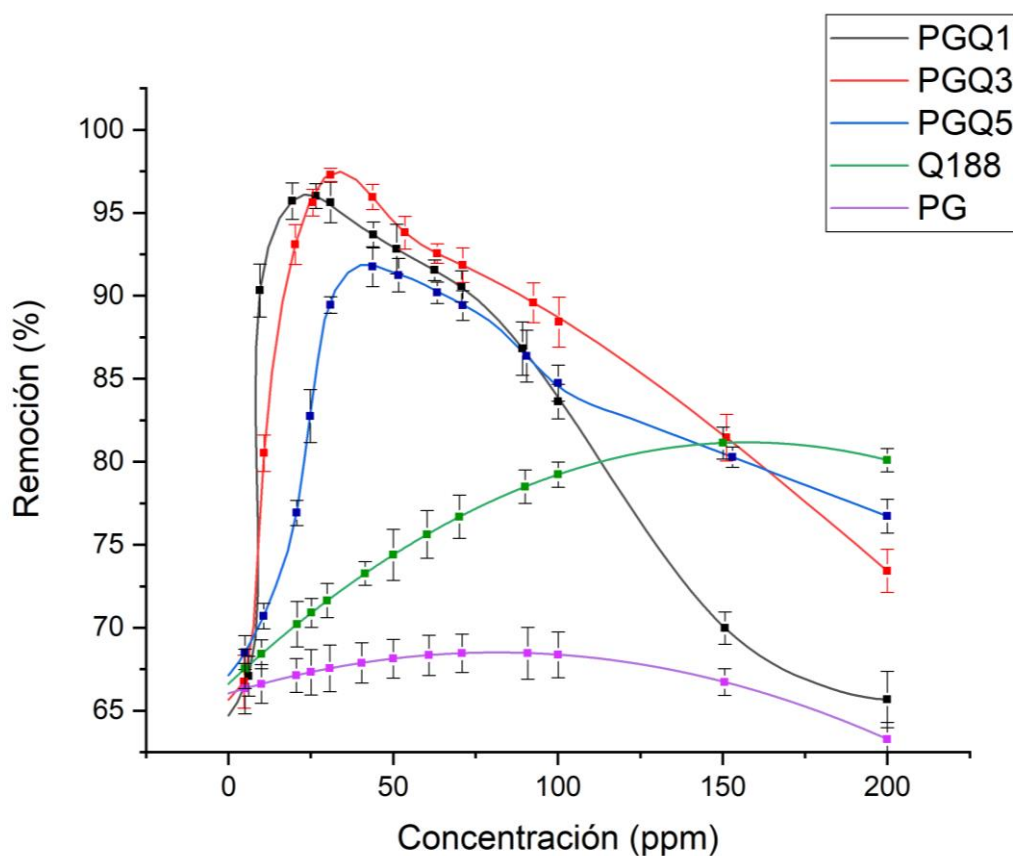


Figura 37. Desempeño de los polímeros en la floculación de caolinita a diferentes concentraciones.

Se observa que el poliglicerol de control no genera un efecto importante en ninguna concentración, mientras que el Q188 potencia la sedimentación en concentraciones superiores a 150 ppm, hasta un máximo de 82 %. Por otra parte, los polímeros PGQ1 y PGQ3 presentaron la suficiente actividad catiónica y peso molecular para desestabilizar la suspensión y lograr más de un 95% de remoción con concentraciones de 20 y 30 ppm respectivamente; mientras que con el polímero PGQ5 se alcanzó un 92% con 40 ppm (fotos en Apéndice H).

Teniendo en cuenta que con los polímeros funcionalizados se alcanza la mayor remoción en concentraciones alrededor de 30 ppm, se empleó dicha concentración para realizar la comparación con respecto al tiempo (Figura 38).

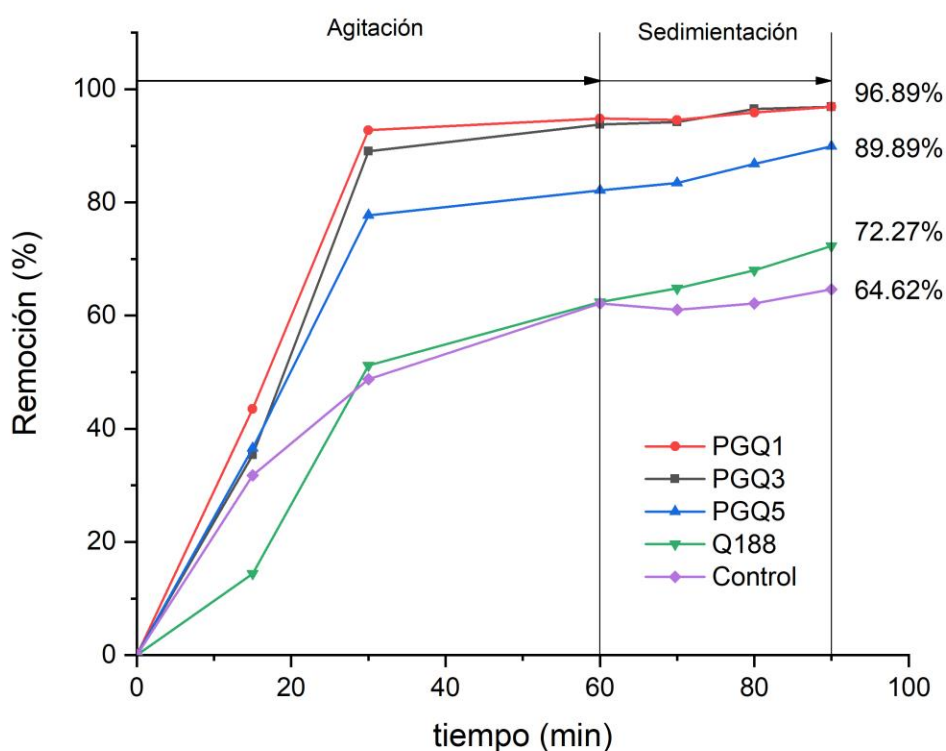


Figura 38. Porcentaje de remoción en el tiempo, comparación de diferentes agentes a 30 ppm

Con los tres polímeros, la mayor parte de la remoción total ocurre en los primeros 30 minutos, durante la agitación orbital a 90 rpm. Con el polímero PGQ1, que presentó la mayor funcionalización (86 %) y peso molecular promedio (44.3 kDa), se alcanzó la mayor remoción (96.9 %); sin embargo, el polímero PGQ3, con 49 % de funcionalización y 17.4 kDa, generó una remoción igual. Con el polímero PGQ5, funcionalizado en un 34% y con peso molecular de 17.8 kDa, se obtuvo un 89.9%. Lo anterior indicaría que 50% de funcionalización y 17.4 kDa son suficientes para causar el efecto deseado, y que características superiores no afectan significativamente la eficiencia de remoción, por lo que los grupos hidroxilo disponibles podrían ser funcionalizados para dar características adicionales según requiera la aplicación.

5.4. Conclusiones

Los polímeros evaluados como agentes floculantes presentaron un buen desempeño en la remoción de caolinita en suspensión acuosa; especialmente los polímeros con peso molecular superior a 17kDa y funcionalización superior al 49%, alcanzando hasta 97,48% de remoción.

Con una concentración de 30 ppm de polímero fue posible remover el 97,48% de una suspensión con 0.6 g/L (600 ppm) de caolinita en agua; las propiedades de los polímeros fueron suficientes para causar un efecto rápido, ocurriendo la mayor parte de la remoción en los primeros 30 minutos.

El peso molecular afecta principalmente a la velocidad del proceso, mientras que el grado de funcionalización tiene un efecto importante en la eficiencia de remoción; sin embargo, cuando se superan 17 kDa y 49% de funcionalización, las diferencias en velocidad y remoción son pequeñas y podrían considerarse despreciables. Esto indica que es posible emplear los grupos hidroxilo restantes para otro tipo de funcionalización, potenciando la aplicabilidad de estos materiales.

Referencias Bibliográficas

- A. Stankiewicz. (2015). European roadmap for process intensification - appendix 1 - Pi Technologies Description and Review. *Creative Energy*, 1, 1–87. Retrieved from <http://efce.info/EUROPIN.html>
- Ali, S. A., & Singh, R. P. (2009). Synthesis and Characterization of a Modified Chitosan. *Macromolecular Symposia*, 277(1), 1–7. <https://doi.org/10.1002/masy.200950301>
- Anaya Vega, F. (2004). Obtención de jarabes de Glucosa a partir de almidón de yuca mediante Hidrólisis ácida asistida por microondas (Tesis de pregrado), 90. Retrieved from <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2004/112505.pdf>
- Ardila Suárez, C., Rojas-Avellaneda, D., & Ramirez-Caballero, G. E. (2015). Effect of Temperature and Catalyst Concentration on Polyglycerol during Synthesis. *International Journal of Polymer Science*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/910249>
- ASTM E776. (2016). Standard Test Method for Forms of Chlorine in Refuse-Derived Fuel, (February), 1–7. <https://doi.org/10.1520/E0776-16>
- Barrault, J., Clacens, J. M., & Pouilloux, Y. (2004). Selective oligomerization of glycerol over mesoporous catalysts. *Topics in Catalysis*, 27(1–4), 137–142. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013548.16699.1c>
- Bendoraitiene, J., Kavaliauskaite, R., Klimaviciute, R., & Zemaitaitis, A. (2006). Peculiarities of Starch Cationization with Glycidyltrimethylammonium Chloride. *Starch - Stärke*, 58(12), 623–631. <https://doi.org/10.1002/star.200600541>
- Bogdal, D. (2012). Microwave-Assisted Polymerization. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (Vol. 4, pp. 981–1027). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00121-7>
- Bookong, P., & Boonyarattanakalin, S. (2015). Application and process development of microwave radiation for etherification of glycerol to value-added polyglycerols. *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 20(2), 33–43.
- Bookong, P., Ruchirawat, S., & Boonyarattanakalin, S. (2015). Optimization of microwave-assisted etherification of glycerol to polyglycerols by sodium carbonate as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 275, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.033>
- Campbell, W., Roe, W., & Way, W. K. (2007). *High Resolution Liquid Chromatography with Commercial HPLC Systems and Ascentis® Express HPLC Columns: Increasing Resolution by Column Coupling* (Vol. 25).
- Chang, T. (2016). HPLC Characterization of Polymers. In *Division of Advanced Materials Science and Department of Chemistry* (pp. 1–22). Pohang University of Science and Technology (POSTECH). Retrieved from <http://tc.postech.ac.kr/>
- Corma Canos, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>

- Divakaran, R., & Sivasankara Pillai, V. N. (2001). Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Water Research*, 35(16), 3904–3908. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00131-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00131-2)
- Duan, W., Chen, C., Jiang, L., & Li, G. H. (2008). Preparation and characterization of the graft copolymer of chitosan with poly[rosin-(2-acryloyloxy)ethyl ester]. *Carbohydrate Polymers*, 73, 582–586. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.12.025>
- Durán García, D. C. (2010). Desarrollo de un método rápido para analizar volátiles en plantas aromáticas por microextracción en fase sólida en modo headspace, asistida por la radiación de microondas (Tesis de maestría) (pp. 1–115). Retrieved from <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2010/133871.pdf>
- Ebewele, R. O. (1985). Polymer Science and Technology. *Materials Science and Engineering*, 74(2), 225–226. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90434-3](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90434-3)
- El-Shafei, A. M., Fouda, M. M. G., Knittel, D., & Schollmeyer, E. (2008). Antibacterial activity of cationically modified cotton fabric with carboxymethyl chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(3), 1289–1296. <https://doi.org/10.1002/app.28352>
- Fevola, M. J., Mead, B., Sun, F. C., & York, S. E. (2012). EE.UU. Patente N° US 2012/0093753 A1, Cationic Polyglycerol Compositions and Compounds, 1(19). Retrieved from <https://patents.google.com/patent/US20120093753A1/en>
- Garcia, R. A., Riner, S. A., & Piazza, G. J. (2014). Design of a laboratory method for rapid evaluation of experimental flocculants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(2), 880–886. <https://doi.org/10.1021/ie4036115>
- Gautam, S., Ranvijay, K., S., G., & Sagar, P. (2009). A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted carboxymethylstarch. *Carbohydrate Polymers*, 77, 822–831. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.03.007>
- Ghimici, L., Constantin, M., & Fundueanu, G. (2010). Novel biodegradable flocculating agents based on pullulan. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.017>
- Ghimici, L., & Nichifor, M. (2010). Novel biodegradable flocculating agents based on cationic amphiphilic polysaccharides. *Bioresource Technology*, 101(22), 8549–8554. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.049>
- Ghosh, S., Sen, G., Jha, U., & Pal, S. (2010). Novel biodegradable polymeric flocculant based on polyacrylamide-grafted tamarind kernel polysaccharide. *Bioresource Technology*, 101(24), 9638–9644. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.058>
- Gilbert, M. T. (1987). The Column. In *High Performance Liquid Chromatography* (pp. 53–103). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7236-0897-4.50010-0>
- Goodner, K. L. (2009). Estimating Turbidity (NTU) From Absorption Data. *Synergystate*, 10(Sensus Technical note), 1–4. Retrieved from synergystate.com
- Gupta, S. K., Kumar, M., Guldhe, A., Ansari, F. A., Rawat, I., Kanney, K., & Bux, F. (2014). Design and development of polyamine polymer for harvesting microalgae for biofuels

- production. *Energy Conversion and Management*, 85, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.059>
- Hansel, P. A., Guy Riefler, R., & Stuart, B. J. (2014). Efficient flocculation of microalgae for biomass production using cationic starch. *Algal Research*, 5(1), 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.07.002>
- Harith, Z., T., Ariff, A., B., Yusoff, F., M., Mohamed, M., S., Shariff, M., & Din, M. (2009). Effect of different flocculants on the flocculation performance of microalgae, *Chaetoceros calcitrans*, cells. *African Journal of Biotechnology*, 8(21), 5971–5978. <https://doi.org/10.5897/AJB09.569>
- Hoogenboom, R., & Schubert, U. S. (2007). Microwave-assisted polymer synthesis: Recent developments in a rapidly expanding field of research. *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 368–386. <https://doi.org/10.1002/marc.200600749>
- Hoong, S. S., Bakar, Z. A., Hazimah, A., & Yeong, S. K. (2011). EE.UU. Patente N° US 2011/0190545 A1. Process of producing polyglycerol from crude glycerol. Retrieved from <https://patents.google.com/patent/US20110190545>
- Jakob, G., Stephens, E., Feller, R., Oey, M., Hankamer, B., & Ross, I. L. (2016). Triggered exocytosis of the protozoan *Tetrahymena* as a source of bioflocculation and a controllable dewatering method for efficient harvest of microalgal cultures. *Algal Research*, 13(February), 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.11.011>
- Kainthan, R. K., Muliawan, E. B., Hatzikiriakos, S. G., & Brooks, D. E. (2006). Synthesis, characterization, and viscoelastic properties of high molecular weight hyperbranched polyglycerols. *Macromolecules*, 39(22), 7708–7717. <https://doi.org/10.1021/ma0613483>
- Kappe, C. O. (2004). Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46), 6250–6284. <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>
- Kappe, C. O., & Stadler, A. (2006). Microwave Theory. In *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry* (pp. 9–28). <https://doi.org/10.1002/3527606556.ch2>
- Khayoon, M. S., & Hameed, B. H. (2011). Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. *Bioresource Technology*, 102(19), 9229–9235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.035>
- Kizhakkedathu, J. N., Creagh, A. L., Shenoi, R. A., Rossi, N. A. A., Brooks, D. E., Chan, T., ... Haynes, C. A. (2010). High molecular weight polyglycerol-based multivalent mannose conjugates. *Biomacromolecules*, 11(10), 2567–2575. <https://doi.org/10.1021/bm1004788>
- Knothe, G., Van Gerpen, J. H., Krahl, J. J., & Gerpen, J. H. Van. (2005). *The Biodiesel Handbook*. (G. Knothe, J. Van Gerpen, & J. Krahl, Eds.), *Applied Sciences* (Vol. 2). AOCS Publishing. <https://doi.org/10.1201/9781439822357>
- Kong, P. S., Kheireddine, M., Mohd, W., Wan, A., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2016). Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 533–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>
- Kuhnert, N. (2002). Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any

- Nonthermal Microwave Effects? *Angewandte Chemie International Edition*, 41(11), 1863. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020603\)41:11<1863::AID-ANIE1863>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1863::AID-ANIE1863>3.0.CO;2-L)
- Kumar, A., Singh, K., & Ahuja, M. (2009). Xanthan-g-poly(acrylamide): Microwave-assisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. *Carbohydrate Polymers*, 76(2), 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.014>
- Lappalainen, K., Kärkkäinen, J., Niemelä, M., Vartiainen, H., Rissanen, O., & Korva, H. (2017). Preparation of cationized starch from food industry waste biomass and its utilization in sulfate removal from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 178(July), 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.054>
- Li, G., Fu, Y., Shao, Z., Zhang, F., & Qin, M. (2015). Preparing Cationic Cellulose Derivative in NaOH/Urea Aqueous Solution and its Performance as Filler Modifier. *BioResources*, 10(4), 7782–7794. <https://doi.org/10.15376/biores.10.4.7782-7794>
- Luo, X., Ge, X., Cui, S., & Li, Y. (2016). Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresource Technology*, 215, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.042>
- Luque, R., Balu, A. M., & Macquarrie, D. J. (2006). *Microwaves in Organic Synthesis*. (A. Loupy, Ed.) (Wiley-Vch). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/9783527619559>
- Márquez-Alvarez, C., Sastre, E., & Pérez-Pariente, J. (2004). Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. *Topics in Catalysis*, 27, 105–117. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013545.81809.bd>
- Mathers, R. T., & Meier, M. A. R. (2011). *Green polymerization methods renewable starting materials, catalysis and waste reduction*. (R. T. Mather & M. A. R. Meier, Eds.) (Gmbh, Wile). Weinheim.
- Mohd Noor, M. A., Sendjarevic, V., Hoong, S. S., Sendjarevic, I., Tuan Ismail, T. N. M., Hanzah, N. 'Ain, ... Abu Hassan, H. (2016). Molecular Weight Determination of Palm Olein Polyols by Gel Permeation Chromatography Using Polyether Polyols Calibration. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93(5), 721–730. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2812-y>
- Mondal, A., & Mandal, B. (2013). Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)/poly(allylamine)/2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol/polysulfone composite membrane for CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 446, 383–394. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.052>
- Morrissey, K. L., Keirn, M. I., Inaba, Y., Denham, A. J., Henry, G. J., Vogler, B. W., ... Stoykovich, M. P. (2015). Recyclable polyampholyte flocculants for the cost-effective dewatering of microalgae and cyanobacteria. *Algal Research*, 11, 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.07.009>
- Muñoz Prieto, E. de J., Rivas, B., & Sánchez, J. (2012). Natural polymer grafted with syntethic monomer By microwave for water treatment-a review. *Revista de Ciencia y Desarrollo*, 4, 219–241.

- Nichifor, M., Stanciu, M. C., & Simionescu, B. C. (2010). New cationic hydrophilic and amphiphilic polysaccharides synthesized by one pot procedure. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 965–975. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.027>
- Pagliaro, M., & Rossi, M. (2008). *The future of glycerol. Focus on Catalysts* (Vol. 2008). [https://doi.org/10.1016/S1351-4180\(08\)70291-5](https://doi.org/10.1016/S1351-4180(08)70291-5)
- Pal, S., Mal, D., & Singh, R. P. (2005). Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers*, 59(4), 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.047>
- Pang, Y., Ding, Y., Chen, J., & Gong, W. (2013). Synthesis and flocculation characteristics of cationic modified corn cob: A novel polymeric flocculant. *Agricultural Sciences*, 04(09), 23–28. <https://doi.org/10.4236/as.2013.49B004>
- Pi-xin, W., Xiu-li, W., Xue, D., Xu, K., Tan, Y., Du, X., & Li, W. (2009). Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane–THF–water media. *Carbohydrate Research*, 344(7), 851–855. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.02.023>
- Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>
- Rahul, R., Kumar, S., Jha, U., & Sen, G. (2015). Cationic inulin: A plant based natural biopolymer for algal biomass harvesting. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 868–874. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.039>
- Richter, M., Krisnandi, Y. K., Eckelt, R., & Martin, A. (2008). Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by CsHCO₃. *Catalysis Communications*, 9(11–12), 2112–2116. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.007>
- Rogošić, M., Mencer, H. J., & Gomzi, Z. (1996). Polydispersity index and molecular weight distributions of polymers. *European Polymer Journal*, 32(11), 1337–1344. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00091-2)
- Salehpour, S., & Dubé, M. A. (2011). Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(12), 1284–1293. <https://doi.org/10.1002/macp.201100064>
- Salehpour, S., & Dubé, M. A. (2012). Reaction Monitoring of Glycerol Step-Growth Polymerization Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Macromolecular Reaction Engineering*, 6(2–3), 85–92. <https://doi.org/10.1002/mren.201100071>
- Sánchez, J. A., Hernández, D. L., Moreno, J. A., Mondragón, F., & Fernández, J. J. (2011). Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetyl glycerols. *Applied Catalysis A: General*, 405(1–2), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.027>
- Satyanarayana, K. G., Mariano, A.B., & Vargas, J. V. C. (2011). A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. *International Journal of Energy Research*, 31(March 2010), 291–311. <https://doi.org/10.1002/er.1695>

- Schubert, U. S., & Hoogenboom, R. (2007). Special issue on microwaves & polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(4), 367. <https://doi.org/10.1002/marc.200700010>
- Shammas, N. K. (2005). Coagulation and Flocculation. In *Handbook of Environmental Engineering* (pp. 103–139). Totowa, NJ: Humana Press. <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:103>
- Singh, R. P. (1995). Advance turbulent drag reducing and flocculating materials based on polysaccharides. *Polymers and Other Advanced Materials: Emerging Technologies and Business*, 227–249.
- Singh, R. P., Pal, S., & Mal, D. (2006). A High Performance Flocculating Agent and Viscosifiers Based On Cationic Guar Gum. *Macromolecular Symposia*, 242(1), 227–234. <https://doi.org/10.1002/masy.200651031>
- Singh, V., Kumar, P., & Sanghi, R. (2012). Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides – A review. *Progress in Polymer Science*, 37(2), 340–364. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.005>
- Singh, V., Kumari, P. L., Tiwari, A., & Pandey, S. (2010). Alumina-supported microwave synthesis of cassia marginata seed gum-graft-polyacrylamide. *Applied Polymer Science*, 117, 3630–3638. <https://doi.org/10.1002/app.33446>
- Singh, V., Tiwari, A., Tripathi, D. N., & Sanghi, R. (2004a). Microwave assisted synthesis of Guar-g-polyacrylamide. *Carbohydrate Polymers*, 58(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.010>
- Singh, V., Tiwari, A., Tripathi, D. N., & Sanghi, R. (2004b). Microwave assisted synthesis of Guar-g-polyacrylamide. *Carbohydrate Polymers*, 58(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.010>
- Singh, V., Tiwari, A., Tripathi, D. N., & Sanghi, R. (2006). Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide. *Polymer*, 47, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.101>
- Singh, V., Tripathi, D. N., Tiwari, A., & Sanghi, R. (2006). Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): An efficient Zn²⁺ ion binder. *Carbohydrate Polymers*, 65(1), 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.002>
- Sivaiah, M. V., Robles Manuel, S., Valange, S., & Barrault, J. (2012). Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catalysis Today*, 198(1), 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.073>
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* (3rd ed.). John Wiley & Sons. Retrieved from <https://www.wiley.com/en-us/Infrared+and+Raman+Characteristic+Group+Frequencies%3A+Tables+and+Charts%2C+3rd+Edition-p-9780470093078>
- Sosnik, A., Gotelli, G., & Abraham, G. A. (2011). Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 36(8), 1050–1078. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.001>

- Teng, W. K., Ngoh, G. C., Yusoff, R., & Aroua, M. (2016). Microwave-assisted transesterification of industrial grade crude glycerol for the production of glycerol carbonate. *Chemical Engineering Journal*, 284, 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.108>
- Vandamme, D., Foubert, I., Meesschaert, B., & Muylaert, K. (2010). Flocculation of microalgae using cationic starch. *Journal of Applied Phycology*, 22(4), 525–530. <https://doi.org/10.1007/s10811-009-9488-8>
- Wang, Y., & Xie, W. (2010). Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 80(4), 1172–1177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.042>
- Wiesbrock, F., Hoogenboom, R., & Schubert, U. S. (2004). Microwave-assisted polymer synthesis: State-of-the-art and future perspectives. *Macromolecular Rapid Communications*. <https://doi.org/10.1002/marc.200400313>
- Yang, Z., Yuan, B., Huang, X., Zhou, J., Cai, J., Yang, H., ... Cheng, R. (2012). Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant. *Water Research*, 46, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.024>
- You, L., Lu, F., Li, D., Qiao, Z., & Yin, Y. (2009). Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.120>
- ZerongWang. (2010). Williamson Ether Synthesis. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents* (JohnWiley, pp. 3026–3030).
- Zhang, H., Guo, H., Wang, B., Shi, S., Xiong, L., & Chen, X. (2016). Synthesis and characterization of quaternized bacterial cellulose prepared in homogeneous aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 136, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.029>

Apéndices

Apéndice A. Potencia de trabajo - Microondas

El equipo microondas tiene una potencia de salida de 1100 W*h y cuenta con 10 niveles de potencia (NP) por pulsos ajustables en un tiempo de 29 segundos/ciclo y una potencia de 0.3056 W*s. La Figura A1 muestra que para el funcionamiento del equipo a NP1, el microondas aplica un pulso por 3 segundos y mantiene en reposo 26 segundos, proporcionando 0.92 W/ciclo, como se indica en la Tabla A1, a continuación:

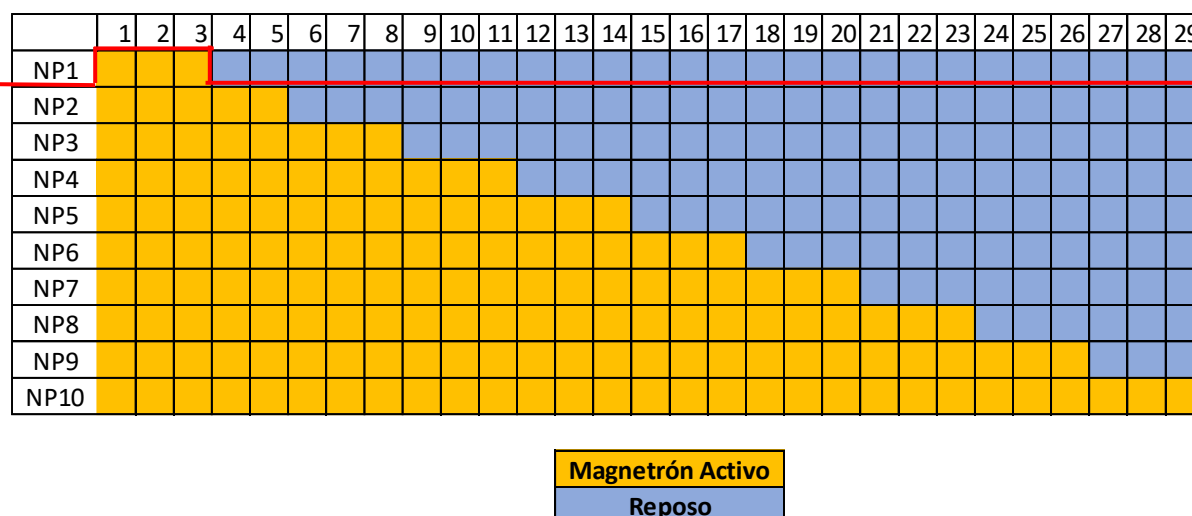


Figura A 1. Potencia real en pulsos*ciclo, según nivel de configuración del equipo

Tabla A 1. Potencia útil por ciclo en 10 niveles de configuración

	NP	Potencia W*h	W/ciclo	s/ciclo
NP1	10%	110	0.9167	2.9
NP2	20%	220	1.5278	5.8
NP3	30%	330	2.4444	8.7
NP4	40%	440	3.3611	11.6
NP5	50%	550	4.2778	14.5
NP6	60%	660	5.1944	17.4
NP7	70%	770	6.1111	20.3
NP8	80%	880	7.0278	23.2
NP9	90%	990	7.9444	26.1
NP10	100%	1100	8.8611	29.0

Apéndice B. Curva de calibración: columnas HPLC-GPC

Tabla B 1. Tabla de datos, Curva de calibración: Arreglo de dos columnas

Peso molecular [Da]	Volumen de elución 1 [mL]	Volumen de elución 2 [mL]	Volumen de elución 3 [mL]	Volumen de elución promedio [mL]
62.07	21.7925	21.7925	21.7925	21.7925
106	21.581	21.5995	21.581	21.58717
194	21.096	21.109	21.086	21.097
410	20.3435	20.3565	20.33	20.34333
610	19.9235	19.9345	19.903	19.92033
1020	19.4095	19.4055	19.3925	19.4025
1450	19.0265	19.028	19.0115	19.022
3860	17.7775	17.774	17.758	17.76983
8160	16.634	16.629	16.6265	16.62983
16100	15.7025	15.6995	15.6915	15.69783
21160	15.2335	15.2345	15.2285	15.23217
21230	15.28	15.281	15.2825	15.28117
29420	14.767	14.762	14.7615	14.7635
49390	13.9395	13.931	13.9345	13.935
64850	13.5105	13.5135	13.498	13.50733
122200	12.8205	12.817	12.7905	12.80933
205500	12.303	12.2705	12.2415	12.27167
256100	12.0235	11.962	11.993	11.99283
542500	11.513	11.4	11.3645	11.42583
724500	11.2715	11.1875	11.129	11.196
942000	11.0475	10.978	10.922	10.9825

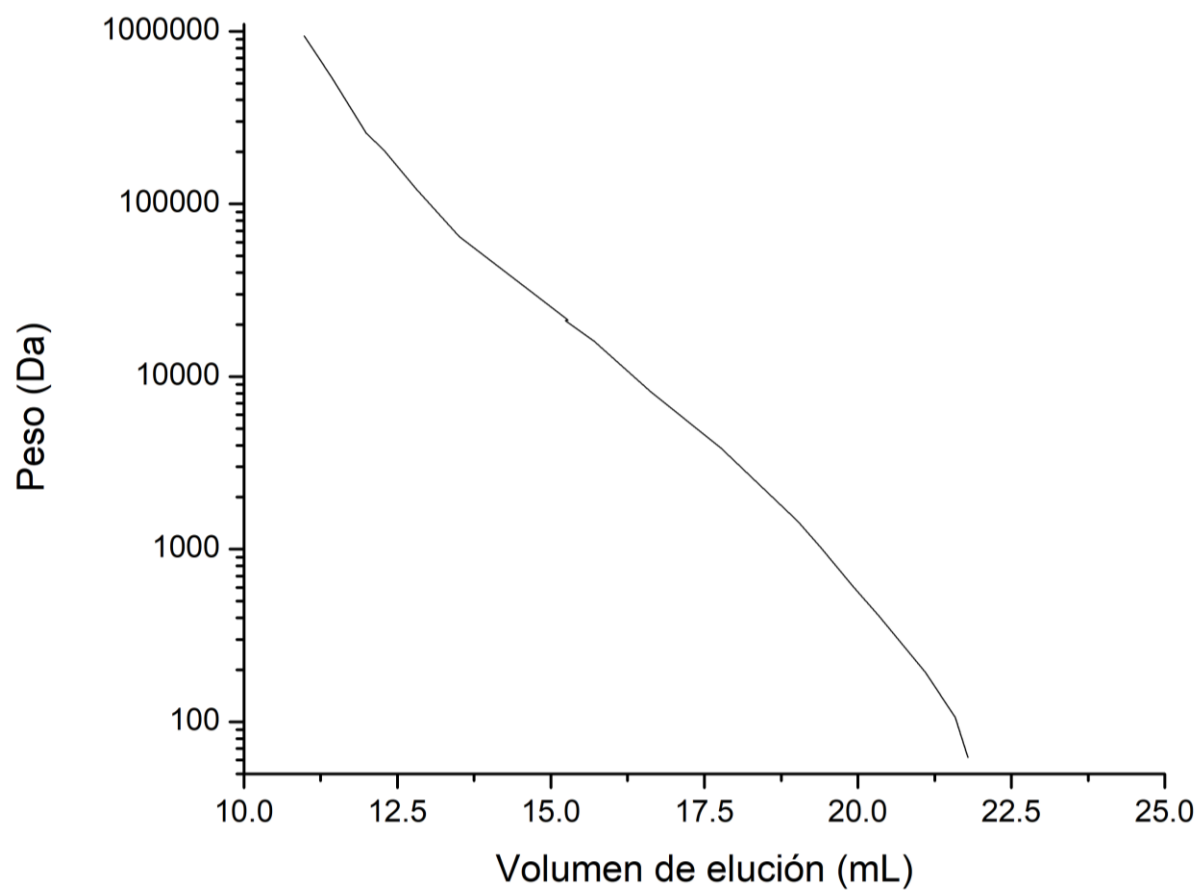


Figura B 1. Curva de calibración, Arreglo de 2 columnas

Apéndice C. Integración completa de cromatogramas HPLC-GPC poliglicerol

Tabla C 1. Integración del cromatograma de PG-1

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	11.5	356.89827	1.62511864	910959.832
2	20.33333	21604.4689	98.3748814	3221.23253
Total	-	21961.3671	100	-

Tabla C 2. Integración del cromatograma de PG-2

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	13.90833	307.73558	3.47722848	168870.833
2	22.48333	8542.28913	96.5227715	72.01059
Total	-	8850.02471	100	-

Tabla C 3. Integración del cromatograma de PG-3

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	12.89167	219.27365	3.2050432	333281.739
2	13.4	188.56052	2.75612055	235871.68
3	22.40833	6433.68515	94.0388362	65.89391
Total	-	6841.51932	100	-

Tabla C 4 Integración del cromatograma de PG-4

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	8.73333	155.20339	1.87900266	1000000
2	12.04167	327.1195	3.9603414	609625.06
3	14.8	2088.17155	25.2808904	96629.1196
4	15.60833	1120.56033	13.5663006	60069.6836
5	22.375	4568.82656	55.3134649	69.05152
Total	-	8259.88133	100	-

Tabla C 5. Integración del cromatograma de PG-5

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	10.09167	612.53323	8.11819299	1000000
2	12.98333	1276.39797	16.9167068	312873.712
3	13.80833	354.93219	4.70408441	180180.194
4	21.825	5301.32839	70.2610158	488.19152
Total	-	7545.19178	100	-

Tabla C 6. Integración del cromatograma de PG-6

Pico #	Volumen de elución [mL]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	10.00833	477.04071	5.06814043	1000000
2	13.49167	1903.9176	20.2274597	221888.44
3	16.875	1434.43902	15.2396603	30244.2483
4	21.76667	5597.14198	59.4647395	560.34228
Total	-	9412.53931	100	-

Tabla C 7. Integración del cromatograma de PG-7

Pico #	Volumen de elución [mL]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	9.99167	504.85148	6.59547802	1000000
2	13.2	1252.67178	16.365148	269865.661
3	13.99167	391.16273	5.11022606	160044.477
4	21.84167	5505.82333	71.9291479	468.25319
Total	-	7654.50932	100	-

Tabla C 8. Integración del cromatograma de PG-8

Pico #	Volumen de elución [mL]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	15.46667	384.67447	4.29508964	65150.8148
2	22.025	8571.47085	95.7049104	272.44661
Total	-	8956.14532	100	-

Tabla C 9. Integración del cromatograma de PG a NaOH 1.5 % y 270°C

Pico #	Volumen de elución [mL]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	10.89167	676.24197	19.8805896	1000000
2	11.56667	580.41979	17.0635485	866406.911
3	12.81667	158.92731	4.67224568	351064.847
4	21.69167	1985.92962	58.3836163	658.11026
Total	-	3401.51869	100	-

Tabla C 10. Integración del cromatograma de PG a NaOH 2 % y 270°C

Pico #	Volumen de elución [mL]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	10.06667	991.33003	14.1084255	1000000
2	11.50833	194.02686	2.76135437	905260.503
3	12.9	723.93534	10.3029138	331368.203
4	13.65	114.4733	1.62916282	199837.791
5	21.73333	3368.28269	47.9367759	603.14512
6	22.44167	1634.46248	23.2613676	66.27043
Total	-	7026.5107	100	-

Apéndice D. Integración completa de cromatogramas HPLC-GPC poliglicerol funcionalizado

Tabla D 1. Integración del cromatograma de PGQ1-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	27.4	511.86692	80.54460167	54958.83887
2	41.59167	36.20368	5.696814681	262.79526
3	42.49167	37.22566	5.857627909	166.57633
4	43.725	50.21116	7.900955743	62.07
Total	-	635.50742	100	-

Tabla D 2. Integración del cromatograma de PGQ2-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	30.1	1256.04578	74.04566443	22569.73047
2	41.23333	148.3956	8.748129229	312.73079
3	42.425	133.1379	7.848666365	172.705
4	43.75	158.73311	9.357539975	62.07
Total	-	1696.31239	100	-

Tabla D 3. Integración del cromatograma de PGQ3-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	29.775	1119.31648	69.43166408	25006.77344
2	40.90833	233.46102	14.4816836	365.93607
3	42.33333	113.98535	7.070558392	181.30915
4	43.725	145.34957	9.016093927	62.07
Total	-	1612.11242	100	-

Tabla D 4. Integración del cromatograma de PGQ4-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	28.49167	856.47506	47.24544629	46865.75195
2	39.81667	605.19559	33.38420122	621.52633
3	42.28333	136.39548	7.523938086	186.10355
4	43.73333	214.75421	11.84641441	62.07
Total	-	1812.82034	100	-

Tabla D 5. Integración del cromatograma de PGQ5-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	29.625	1630.40001	64.61539488	27275.97656
2	39.81667	582.66669	23.09202529	621.52633
3	42.375	125.17184	4.960762892	177.36981
4	43.70833	184.99917	7.331816946	62.07
Total	-	2523.23771	100	-

Tabla D 6. Integración del cromatograma de PGQ6-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	28.95833	855.1552	33.02248187	40526.98047
2	39.74167	1278.93051	49.38689442	644.69238
3	42.4	168.15785	6.493545912	175.02922
4	43.75	287.37161	11.09707779	62.07
Total	-	2589.61517	100	-

Tabla D 7. Integración del cromatograma de PGQ7-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	28.55	1275.45113	40.60707603	46302.8125
2	39.725	1332.53413	42.4244516	649.95883
3	42.4	191.72566	6.10405077	175.02922
4	43.74167	341.2469	10.8644216	62.07
Total	-	3140.95782	100	-

Tabla D 8. Integración del cromatograma de PGQ8-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	28.85833	801.43281	31.11980403	42239.11914
2	39.8	1305.01136	50.6738647	626.60102
3	42.39167	167.36327	6.498750861	175.80775
4	43.73333	301.50701	11.70758041	62.07
Total	-	2575.31445	100	-

Tabla D 9. Integración del cromatograma de PGQ9-L

Pico #	tiempo de elución [min]	Área [UA]	% Área	Peso estimado [Da]
1	29.36667	1063.15217	44.12478916	32287.93555
2	39.63333	981.23432	40.72489217	679.70074
3	42.3	149.38244	6.199929657	184.49658
4	43.73333	215.6526	8.950389017	62.07
Total	-	2409.42153	100	-

Apéndice E. Titulación de precipitación – Método Mohr

Con el método Mohr (Belcher, Macdonald, & Parry, 1957) , (University of Canterbury, 2011) (ASTM E776, 2016) se puede observar la formación de precipitado color blanco ($AgCl_{(s)}$) que indica la reacción entre el nitrato de plata y el Cl libre (producto de la reacción de interés). Por último, un tercer cambio a color rojo sucede, por precipitación del $Ag_2Cr_2O_{7(s)}$ indicando a su vez que todos los iones cloruro han precipitado. Las reacciones presentes en la titulación vinculan al grupo hidroxilo del NaOH del catalizador que muestra el cambio de color de naranja a café claro y la formación de un primer precipitado ($Ag_2O_{(s)}$) si no se realiza la neutralización.

Reacciones	Ecuación	Solubilidad
$NaOH_{(ac)} + 2AgNO_{3(ac)} \rightarrow NaNO_3 + AgOH_{(s)} \text{ Café}$	Eq-E 1	AgOH(s) no soluble
$Cl^-_{(ac)} + Ag^+_{(ac)} \rightarrow AgCl_{(s)} \text{ Blanco}$	Eq-E 2	AgCl(s) Ksp: 1.56×10^{-10}
$AgNO_{3(ac)} + K_2Cr_2O_{7(ac)} \rightarrow Ag_2Cr_2O_{7(s)} \text{ Rojo} + KNO_{3(ac)}$	Eq-E 3	Ag ₂ Cr ₂ O _{7(s)} Ksp ² : 9.0×10^{-12}

Apéndice F. Configuración montaje para la síntesis de éteres de poliglicerol

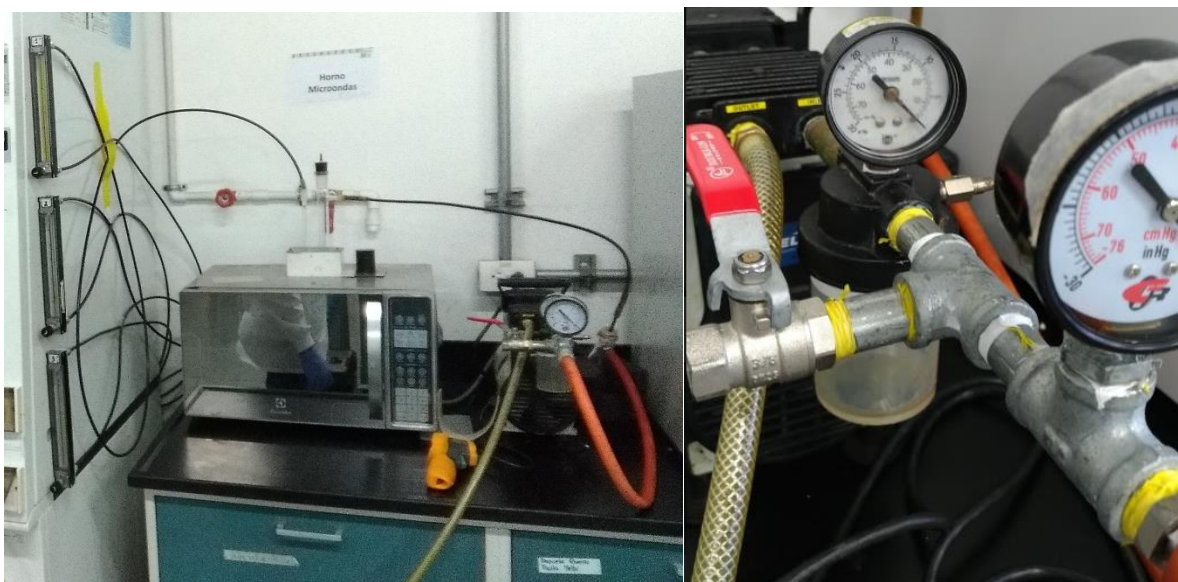


Figura F1. Configuración para la producción de éteres de poliglicerol a partir de glicerol.

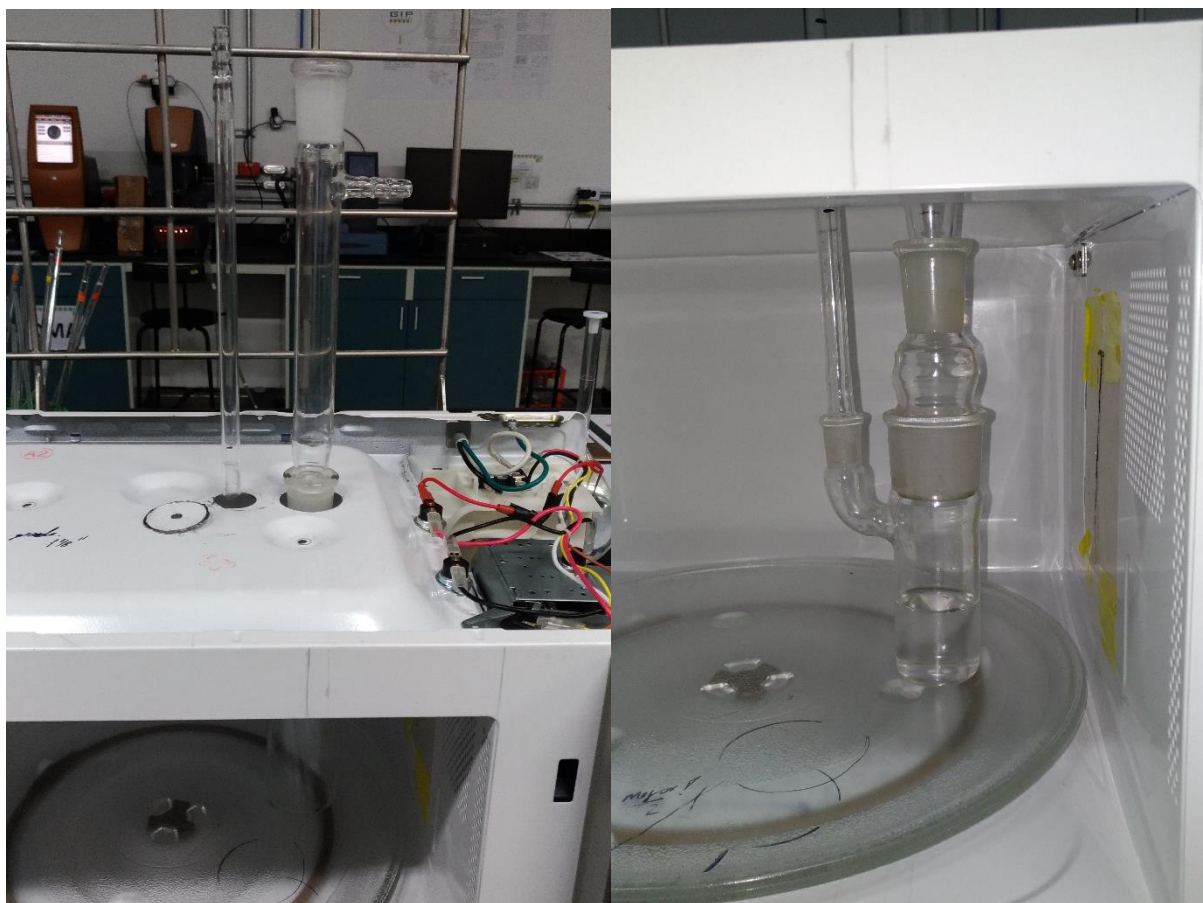


Figura F2. Adecuaciones y ubicación de reactor vidrio pyrex

Apéndice G. Fotos - Método Kjeldahl

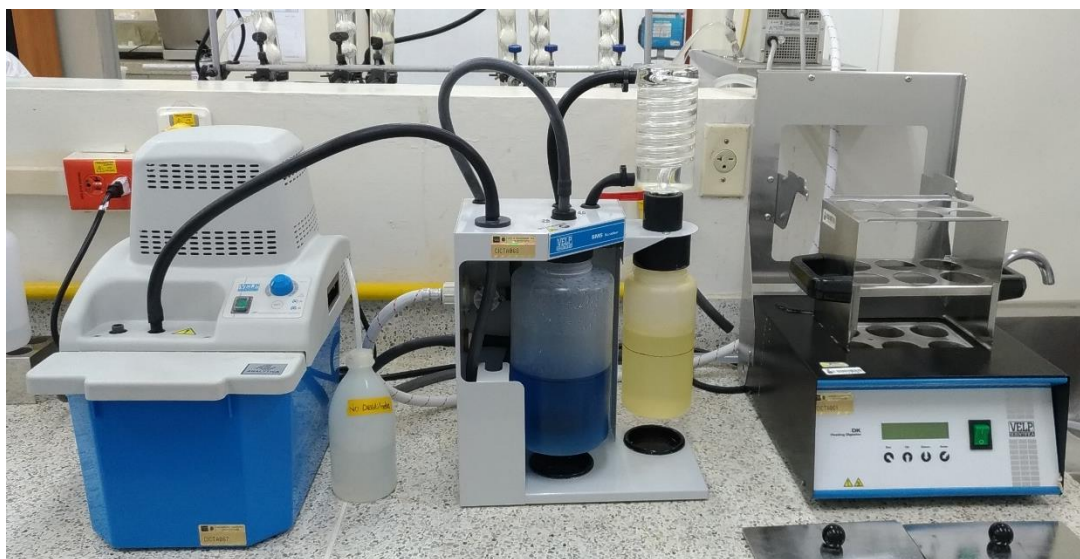


Figura G1. Sistema de digestión DK (VELP Scientific)



Figura G2. Preparación de muestras y destilación de la solución de digestión con vapor de agua en presencia de NaOH.

Apéndice H. Fotos - Floculación de caolinita



Figura G1. Configuración floculación en Shaker KS4000



Figura G2. Floculación de Caolinita con PGQ-1 (Q20)



Figura G3. Floculación de Caolinita con PGQ-3 (Q22)

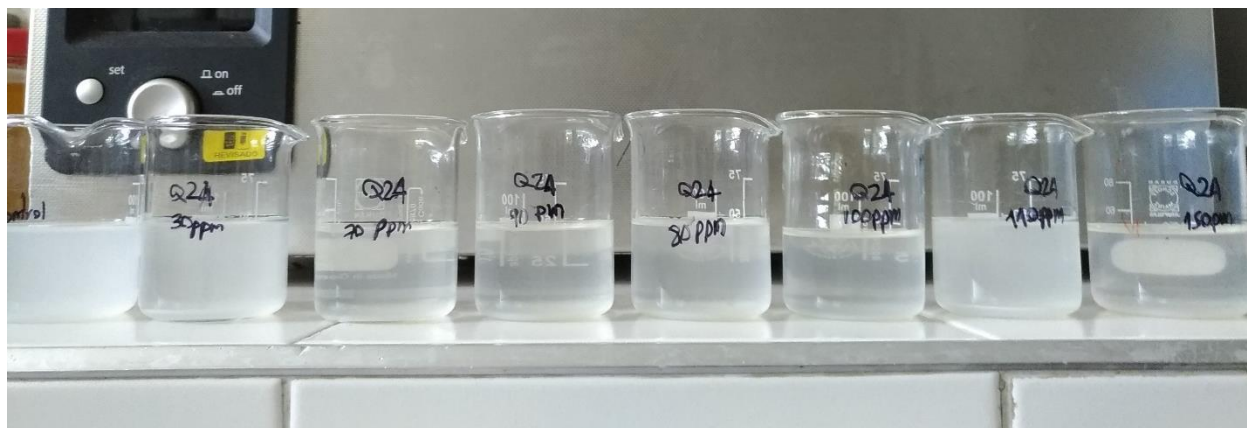


Figura G3. Floculación de Caolinita con PGQ-5 (Q24)