

**SÍNTESIS DE POLIGLICEROL EMPLEANDO CALENTAMIENTO POR
MICROONDAS**

**GI SELA PALACIOS PÉREZ
WENDY KATHERINE VALDÉZ CANTILLO**

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

2018

**SÍNTESIS DE POLIGLICEROL EMPLEANDO CALENTAMIENTO POR
MICROONDAS**

**GISELA PALACIOS PÉREZ
WENDY KATHERINE VALDÉZ CANTILLO**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

**Director:
GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD**

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

2018

DEDICATORIA

El éxito de la vida no está en vencer siempre, sino que nunca darse por vencido. Doy gracias a Dios y a la virgen del Rosario por darme la vida, nunca desampararme y permitir alcanzar este logro tan anhelado, a mis padres Gustavo Palacios y Dolly Pérez por ser el soporte e impulso de esta ingeniera, a mis hermanos Yerson y Marlon Palacios por nunca dudar de mis capacidades y creer en mí incondicionalmente, a mi tía Lucy Esther Pallares gracias por todo y su excepcional apoyo.

A mi familia Palacios Pérez Pallares y amigos por su apoyo incondicional, porque cada alegría, tristeza y dificultad vivida con ellos fue más fácil; a los amigos que la vida me permitió conocer en este proceso, la familia Castro, Anthony, Lizeth, Robín, KarenG, Adri, Natuchis, Fabi y Wendy quien fue mi compañera en este gran proceso de formación profesional, gracias por cada experiencia vivida, siempre estarán conmigo; a los que estuvieron siempre Caterine, Yessica, Eliana, Andrea, Naila, Mayra, Maria y Chan quiero decirles que no fue fácil pero con esfuerzo las cosas se logran; a Juan Felipe gracias por estar en momentos tan difíciles en los cuales entendí que contaba contigo en cualquier ocasión porque tu apoyo era absoluto; finalmente a los que hoy ya no me acompañan físicamente Celina Pallares, Elver Palacio y Manuel Uribe, muchas gracias por su presencia y energía, este triunfo también es de ustedes.

Gisela

A mi abuelita Rosario Barceló, mi querida Chayo, la mejor mamá del mundo, a mis padres y a todas esas personas que me han apoyado a lo largo de mi vida, convirtiéndose en mi familia.

A mis hermanos: Yeimy, Carlos, Jennifer, Alejandra, Lady, Jimmy, Jesús y Fiorella. Espero ser el mejor ejemplo para ustedes.

A la mejor tía que me han podido regalar, Yolima.

A mis amigos: Diana, Sandri, Mayra, Robin, Liz, Mariam, Zuly, Yefer, Caro, Richi, Sylvia y Mariana.

Muchas gracias por la compañía, el apoyo incondicional, las experiencias vividas y las enseñanzas que me han dejado.

Wendy Katherine

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por brindarnos la oportunidad de formarnos como profesionales íntegras.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por permitirnos pertenecer al Grupo de Investigación en Polímeros, y por su confianza, orientación y apoyo durante este proceso.

Al Laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros por su colaboración en la elaboración de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
2.1. REACTIVOS Y MATERIALES	20
2.2. DISEÑO DEL MONTAJE	21
2.2.1. Adecuación del horno	21
2.2.2. Diseño del reactor	21
2.2.3. Medición de la temperatura.....	21
2.3. SÍNTESIS DE POLIGLICEROL	22
2.3.1. Mezclado.....	22
2.3.2. Eterificación	22
2.3.3. Neutralización.	23
2.3.4. Secado.....	24
2.4. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO	24
2.4.1. Espectroscopia infrarroja.	24
2.4.2. Grado de polimerización	24
2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	24
2.4.4. Índice de hidroxilo	25
2.4.5. Medición de viscosidad	25
3. RESULTADOS.....	26
3.1. DISEÑO DEL MONTAJE	26
3.1.1. Adecuaciones físicas	26
3.1.2. Temperatura de reacción	27
3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	29
3.3. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).....	30

3.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	32
3.5. ÍNDICE DE HIDROXILO	35
3.6. VISCOSIDAD.....	36
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES.....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
ANEXOS.....	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de eterificación del glicerol.....	16
Figura 2. Esquema de la metodología experimental para la síntesis y caracterización de poliglicerol vía microondas.....	20
Figura 3. Esquema del montaje para la síntesis de poliglicerol vía microondas.	22
Figura 4. Registro de la temperatura para las potencias utilizadas, según el tipo de catalizador	28
Figura 5. Espectroscopia infrarroja: consolidado de las muestras de poliglicerol. .	29
Figura 6. Temperatura de transición vítrea, según el tipo de catalizador.....	34
Figura 7. Valores de índice de hidroxilo de los productos obtenidos.	35

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de reacción para la síntesis de poliglicerol.	23
Tabla 2. Tiempos de elución de las muestras analizadas por cromatografía líquida (HPLC)	32
Tabla 3. Viscosidad de los productos obtenidos, medidas a 50°C y 80[1/s].	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Protocolo para la síntesis de poliglicerol vía microondas.....	47
ANEXO B. Determinación de índice de hidroxilo según la norma ASTM D4274-16.	48
ANEXO C. Corrección de temperatura.	51
ANEXO D. Espectro infrarrojo según la cantidad y tipo de catalizador utilizado.	53
ANEXO E. Cromatogramas de las muestras de poliglicerol obtenidas.....	57
ANEXO F. Resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	65

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE POLIGLICEROL EMPLEANDO CALENTAMIENTO POR MICROONDAS*

AUTORES: GISELA PALACIOS PÉREZ, WENDY KATHERINE VALDEZ CANTILLO**

PALABRAS CLAVES: GLICEROL, POLIGLICEROL, ETERIFICACIÓN, MICROONDAS.

DESCRIPCIÓN:

La producción de biodiesel genera como subproducto glicerol, el cual es materia prima para la síntesis de poliglicerol, siendo este un producto de gran interés por sus propiedades. El poliglicerol es un polímero altamente ramificado, transparente, viscoso, con diversas aplicaciones a nivel industrial; se obtiene de la eterificación de glicerol, donde sus moléculas reaccionan entre sí formando cadenas de oligómeros, en este proyecto de investigación, se sintetizó poliglicerol mediante calentamiento asistido por microondas como un método alternativo para la obtención del polímero, con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico como catalizador, evaluando las variables como porcentaje de catalizador, temperatura y tiempo de reacción.

Para esta síntesis fue necesaria la adecuación del horno microondas, establecer las temperaturas de trabajo más adecuadas según el catalizador utilizado para poder acoplar el equipo al proceso de síntesis; en este estudio, se utilizaron técnicas experimentales como espectroscopia infrarroja, cromatografía de líquidos de alta resolución, índice de hidroxilo, calorimetría diferencial de barrido y viscosidad, con las cuales fue posible caracterizar el producto y conocer el efecto de las variables del proceso durante la síntesis. Los resultados obtenidos permitieron determinar las condiciones más favorables de las variables para la síntesis de poliglicerol con un alto grado de polimerización.

* Trabajo de grado. Modalidad investigación

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

ABSTRACT

TITLE: POLYGLYCEROL SYNTHESIS USING MICROWAVE HEATING*

AUTHORS: GISELA PALACIOS PÉREZ, WENDY KATHERINE VALDÉZ CANTILLO**

KEYWORDS: GLYCEROL, POLYGLYCEROL, ETHERIFICATION, MICROWAVE.

DESCRIPTION:

The production of biodiesel generates as a by-product glycerol, which is a raw material for the synthesis of polyglycerol, being a product of great interest due to its properties. Polyglycerol is a highly branched polymer, transparent, viscous with different industrial applications; is obtained by etherification of glycerol, where their molecules react with each other forming oligomer chains, in this investigation project, polyglycerol was synthesized by microwave assisted heating as an alternative method for obtaining the polymer, with sodium hydroxide and sulfuric acid as a catalyst, evaluating the variables as catalyst percentage, temperature and reaction time.

For this synthesis the adequacy of the microwave oven was necessary, to establish the most suitable working temperatures according to the catalyst used to be able to couple the equipment to the synthesis process; In this study, experimental techniques were used such as infrared spectroscopy, high resolution liquid chromatography, hydroxyl index, differential scanning calorimetry and viscosity, with which it was possible to characterize the product and know the effect of the process variables during the synthesis. The most favorable variables for the polyglycerol synthesis with a high degree of polymerization.

*Degree Project. Modality research.

**Physics-chemistry Engineering faculty. Chemical Engineering School. Advisor.Ph.D Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

La industria química se encuentra en constante desarrollo, buscando aumentar la productividad, rentabilidad y eficiencia de los procesos. De acuerdo a lo anterior, se han realizado estudios para mejorar las rutas de obtención del poliglicerol; el cual es un polioliol altamente ramificado, transparente, viscoso, muy soluble en agua y en otros disolventes orgánicos polares y esencialmente no volátiles a temperatura ambiente; tiene una gran funcionalidad y gracias a la reactividad de los grupos hidroxilo es base para una variedad de productos como, por ejemplo, aditivos alimenticios, surfactantes biodegradables, lubricantes, cosméticos, etc. [1]

Este compuesto es obtenido a partir de la eterificación del glicerol; que consiste en una sustitución nucleofílica de segundo orden, donde la molécula de glicerol reacciona consigo misma para formar digliceroles, que reaccionan entre ellos y con glicerol para formar cadenas de oligómeros lineales y/o ramificados (Ver Figura 1); dependiendo de los grupos hidroxilo que interactúen, primarios y secundarios, respectivamente [2].

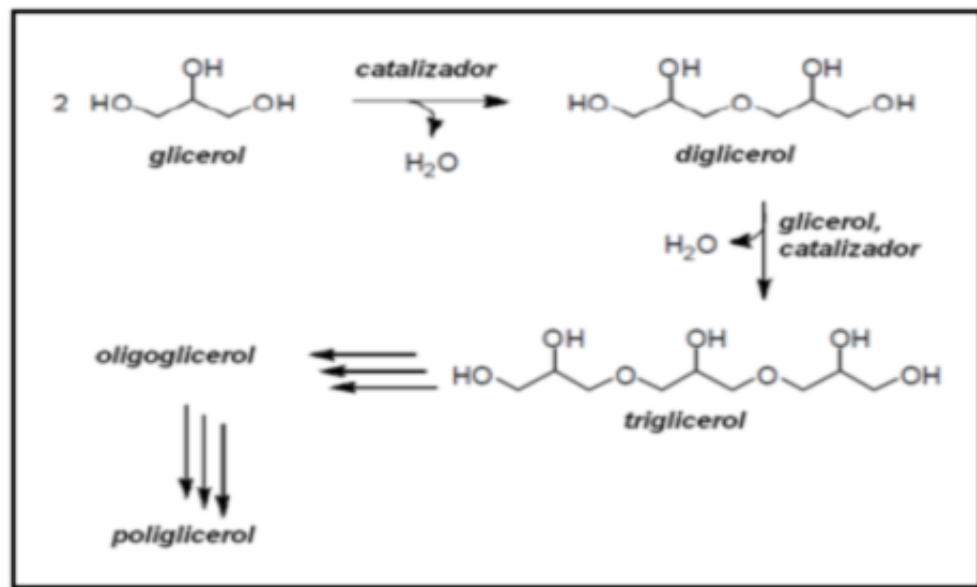
Al estudiar las formas de mejorar un proceso, se encuentran diversas variables que podrían ser manipuladas para obtener mejores resultados. En este caso, es posible referirse al método de calentamiento, el tiempo de reacción, la temperatura del proceso, los catalizadores utilizados, etc.

En cuanto al sistema de calentamiento, se ha propuesto el uso de microondas como transportadoras de la energía necesaria para llevar a cabo la reacción [3]; puesto que el calor es generado de forma rápida, uniforme y desde el interior del material [4]; además, estas ondas son absorbidas completamente por compuestos polares (agua, etanol, glicerol), y reflejadas por objetos metálicos [5]. Las microondas generan movimientos traslacionales y/o rotacionales en las moléculas

dando lugar a fricciones que contribuyen al calentamiento de la sustancia de interés [6]; atribuyéndoles como ventajas un menor tiempo de procesamiento y uniformidad del producto, en lo que a obtención de polímeros se refiere [7].

Considerando los tipos de catalizador, se ha determinado que los homogéneos son más accesibles industrialmente debido a su costo, y proporcionan mayor conversión de glicerol, con respecto a los heterogéneos. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos tienen las ventajas de la facilidad en la reutilización del mismo y la separación del producto [3]. Los catalizadores homogéneos más utilizados en la polimerización del glicerol son el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio, con un mecanismo de reacción que incluye la desprotonación del grupo hidroxilo de la molécula de glicerol y el ataque del anión alcoxi formada en el carbono de otra [2]. Es importante señalar, que la temperatura de la reacción también depende del tipo de catalizador usado, encontrándose un rango de 130 a 170°C para los ácidos [8] y de 220 a 270°C para sustancias alcalinas [9] [10] [11].

Figura 1. Reacción de eterificación del glicerol. Fuente: [12]



El montaje para la síntesis de poliglicerol utilizado convencionalmente en el Grupo de Investigación de Polímeros, consta de un reactor de vidrio con una entrada lateral para la conexión de la bomba de vacío, esto con el fin de retirar el agua producida y así desplazar el equilibrio hacia la formación de productos; y tres entradas en la parte superior: una para el flujo de nitrógeno necesario para mantener ambiente inerte, otra para el termómetro que permite verificar que la temperatura se encuentre en el rango requerido y una última para el ingreso de reactivos y catalizador o toma de muestras, y el calor requerido es proporcionado por una plancha de calentamiento [12]. Sin embargo, este método posee ciertos inconvenientes, como, por ejemplo, largos tiempos de reacción y un considerable porcentaje de impurezas en el producto, por lo que se propone implementar la técnica que utiliza microondas, considerando que la irradiación de estas permite un calentamiento eficiente en un menor tiempo, mejorando las condiciones del proceso [13].

Una vez obtenido el polímero, es importante su caracterización para seleccionar sus posibles aplicaciones. En el caso del poliglicerol, se determina su temperatura de transición vítrea, índice de hidroxilo, viscosidad, etc., además de su grado de polimerización.

La espectroscopía infrarroja es una técnica asociada a la vibración molecular, que se puede utilizar para distinguir la polimerización del glicerol, puesto que permite identificar los grupos funcionales particulares e inferir las estructuras moleculares de una muestra; teniendo en cuenta que cada uno de ellos posee una localización e intensidad específica dentro del espectro electromagnético; y que las intensidades están relacionadas con las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, no solo es posible determinar la composición química de una cadena polimérica, sino también la distribución de sus unidades individuales [14].

Sin embargo, para determinar el grado de polimerización es necesario conocer la distribución de pesos moleculares de la muestra. La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es una técnica usada para el análisis cuantitativo de poliglicerol [9], puesto que contribuye a la separación, identificación y cuantificación de los compuestos presentes en una muestra [15].

Otra técnica importante en el proceso de caracterización es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). A través de esta, es posible conocer la temperatura de transición vítrea de diferentes materiales poliméricos, dentro de los cuales se encuentra el poliglicerol. Este parámetro es una de las propiedades térmicas más significativas para definir la aplicación del polímero; nos indica un cambio en la entropía configuracional del sistema [16], con el paso de un estado energéticamente elástico (vítreo) a un estado elástico inducido por entropía (gomoso) [8], afectando la rigidez y entrecruzamiento de las cadenas, la presencia de cristales, la cantidad de secciones amorfas, entre otras [17].

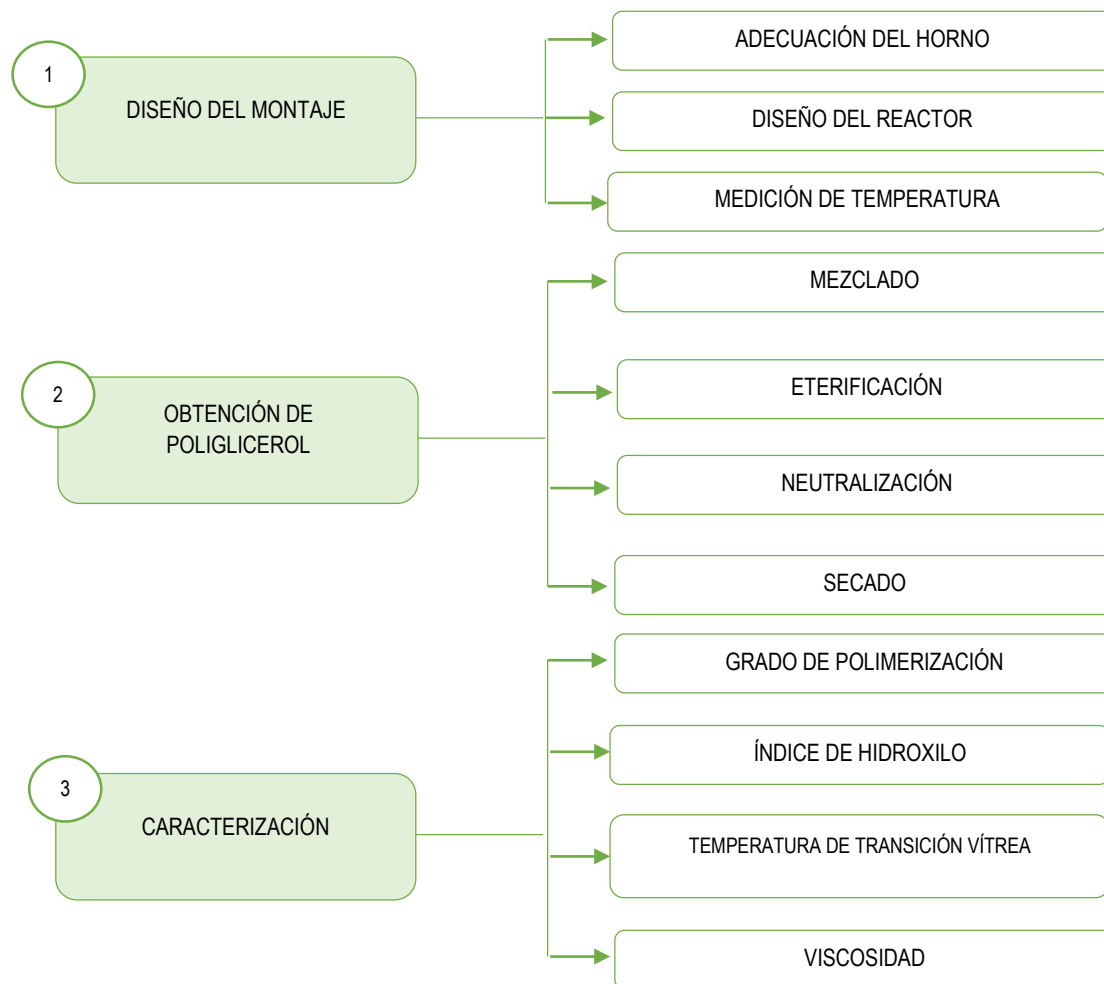
Asimismo, la reactividad de los grupos hidroxilo del poliglicerol es la base para la obtención de una gran variedad de derivados utilizados desde la industria de cosméticos hasta la liberación controlada de medicamentos [18]; esto debido a que el número de hidroxilo define el comportamiento hidrofílico y el equilibrio hidrófilo-hidrófobo de los productos que se obtienen a partir del polímero en cuestión [2].

Por consiguiente, se plantea sintetizar poliglicerol mediante calentamiento asistido por microondas, con el fin de estudiar la alternativa de ofrecer un nuevo método para la obtención de este polímero en el GIP; para esto, es necesario diseñar el montaje y estudiar el efecto de la potencia del horno, el tiempo, cantidad y tipo de catalizador en el producto obtenido; midiendo los parámetros descritos anteriormente (peso molecular, viscosidad, índice de hidroxilo, etc.)

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 2 se muestran las etapas del desarrollo experimental, el cual incluye los pasos desde el diseño del ensamblaje para la síntesis de poliglicerol hasta la caracterización del producto.

Figura 2. Esquema de la metodología experimental para la síntesis y caracterización de poliglicerol vía microondas.



Fuente: Autores.

2.1. REACTIVOS Y MATERIALES

Los experimentos realizados se desarrollaron con glicerol al 98% de pureza como reactivo, ácido sulfúrico ($d=1,84 \text{ g/mL}$) e hidróxido de sodio(pellets) como catalizadores, al 95 y 99 % de pureza, respectivamente. Todas estas sustancias de laboratorios Merck.

2.2. DISEÑO DEL MONTAJE

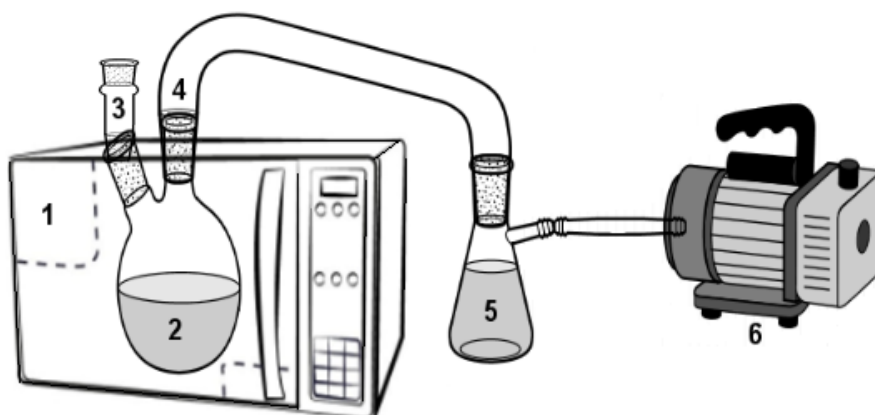
2.2.1. Adecuación del horno. El montaje para la reacción de polimerización (Ver Figura 3) consiste en un horno microondas Electrolux Blue Touch 31L el cual proporciona la energía calórica necesaria; a este equipo se le realizaron dos perforaciones en la parte superior para las conexiones necesarias del reactor.

2.2.2. Diseño del reactor. El reactor es un recipiente cilíndrico de fondo plano con capacidad de 250 mL, tiene una entrada lateral para el flujo de nitrógeno y la boquilla principal del reactor conectada a una bomba de vacío.

2.2.3. Medición de la temperatura. La medición de temperatura se realizó con un termómetro infrarrojo láser, a una distancia de 10 in aproximadamente y teniendo en cuenta la emisividad del material del reactor (vidrio). Para ello, se midió la temperatura con valores de emisividad en el rango de los reportados para dicho material (0.8 - 0.82), las cuales se compararon con las mediciones hechas con una termocupla utilizada en el método convencional. Estas medidas se tomaron simultáneamente.

Figura 3. Esquema del montaje para la síntesis de poliglicerol vía microondas.

- 1. Horno microondas**
- 2. Reactor**
- 3. Entrada de Nitrógeno**
- 4. Salida de agua**
- 5. Matraz**
- 6. Bomba de vacío**



Fuente: Autores.

2.3. SÍNTESIS DE POLIGLICEROL

2.3.1. Mezclado. Se mezclan 50 mL de glicerol con un porcentaje de catalizador especificado (Ver Tabla 1), y se procede a poner en una plancha de agitación magnética por aproximadamente 10 min para homogeneizar la mezcla.

2.3.2. Eterificación. Se introduce el reactor en el horno microondas, se conecta la bomba de vacío y la línea de nitrógeno; luego, se ajusta el tiempo y la potencia requerida en la reacción (Ver Anexo A).

Con base en las pruebas preliminares se definieron los porcentajes de catalizador, el tiempo, la presión de vacío y los niveles de potencia a utilizar; dando lugar a un

diseño experimental 2^k, donde se tiene en cuenta el tipo y porcentaje de catalizador, las potencias PL1, PL2 y PL3, ya que estas brindan el rango de temperatura requerido y el tiempo de reacción como una función del tiempo en que el producto llega a su punto de gel[†]. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de cada reacción de acuerdo con el diseño de experimentos.

2.3.3. Neutralización. Teniendo en cuenta el tipo de catalizador utilizado: ácido o básico, se lleva la muestra a un pH neutro con una solución de NaOH o HCl 0.5 N. Esto se lleva a cabo para evitar reacciones secundarias en etapas posteriores.

Tabla 1. Condiciones de reacción para la síntesis de poliglicerol.

CATALIZADOR	CONCENTRACIÓN [%p/p]	NIVEL DE POTENCIA	TIEMPO [min]
Hidróxido de sodio	1	2	105
			189
		3	34
			61,2
	3	2	105
			189
		3	17,5
			31,5
Ácido Sulfúrico	1	1	105
			189
		2	11
			19,5
	3	1	105
			189
		2	9,5
			17,1

* Tiempo de gel: paso de una estructura ramificada soluble a una reticulada insoluble; es decir, de un estado de líquido viscoso a un estado de gel elástico.

† Los valores seleccionados para el tiempo son el 50 y 90 % del tiempo de gelificación obtenido para los niveles de potencia y catalizador utilizados.

Nota: los tiempos de reacción corresponden al 50 y 90 % del tiempo de gelificación para cada una de las condiciones de potencia, tipo y cantidad de catalizador especificadas.

2.3.4. Secado. Las muestras neutralizadas se introducen en un horno de curado a 80°C durante 48 h, para retirar humedad del producto.

2.4. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO

2.4.1. Espectroscopia infrarroja. El análisis espectroscópico infrarrojo se realiza para identificar los grupos funcionales presentes en el producto, y de esta manera, verificar la polimerización del glicerol mediante el uso del horno microondas. Las muestras fueron analizadas en un el espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet Is50 FT- IR.

2.4.2. Grado de polimerización. Se llevó a cabo una prueba de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) de exclusión por tamaño en la una columna Tskgel PWXL 5000, la cual permite tener una idea de la distribución de pesos moleculares, y, en consecuencia, del grado de polimerización.

2.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras, se realizó una prueba en el Calorímetro Diferencial de Barrido serie Discovery de la marca TA INSTRUMENTS; con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min, una rampa de 10°C/min y el método que se describe a continuación:

- Equilibrar a -80°C
- Calentamiento hasta 120°C
- Enfriamiento hasta -90°C
- Calentamiento hasta 200 °C

2.4.4. Índice de hidroxilo. La determinación del número de hidroxilo de las muestras se realizó siguiendo el protocolo descrito en la norma ASTM D4274-16 (Ver Anexo B).

2.4.5. Medición de viscosidad. La medición de viscosidad de las muestras y el glicerol utilizado como reactivo se realizó en el Reómetro MCR 302 ANTON PAAR, a una temperatura de 50°C y con una velocidad de deformación de 80 s⁻¹.

3. RESULTADOS

3.1. DISEÑO DEL MONTAJE

3.1.1. Adecuaciones físicas. Se realizaron dos orificios en la parte superior del horno para las conexiones del reactor; la primera corresponde a una entrada de nitrógeno (N_2), para proporcionar el ambiente inerte requerido; y la segunda, para retirar el agua producida en la reacción, sabiendo que ésta se da por condensación [18].

La agitación durante el proceso fue descartada basándose en dos aspectos: en las pruebas preliminares, se observó una sola fase durante las reacciones, y los agitadores magnéticos no se pueden utilizar dentro del microondas, puesto que se presenta interferencia con las placas de metal que conforman la carcasa del horno al colocar la plancha debajo del mismo, asimismo, los agitadores mecánicos poseen partes metálicas que podrían producir chispas en el interior del horno [3]. Por lo anterior, se define la agitación como una fase previa a la reacción.

Se descartó la realización de un orificio para la tomar la temperatura debido a que para el acople de este tipo de termómetro se podrían generar fugas de microondas que afectan la parte electrónica del equipo, generando daños en partes importantes como, por ejemplo, el magnetrón.

Por último, se escogió el vidrio Pyrex como material para el reactor, considerando que este es transparente a las microondas [4]; y se estableció 10in Hg como la presión de vacío, teniendo en cuenta que la generalmente utilizada (≈ 20 in Hg) conducía el reactivo hacia la trampa conectada a la bomba.

3.1.2. Temperatura de reacción. Se observó que luego de los 15 min de operación la temperatura logra estabilizarse para cada una de las potencias estudiadas; cada uno de estos niveles de potencia representan un rango de temperatura al que se llega durante la reacción.

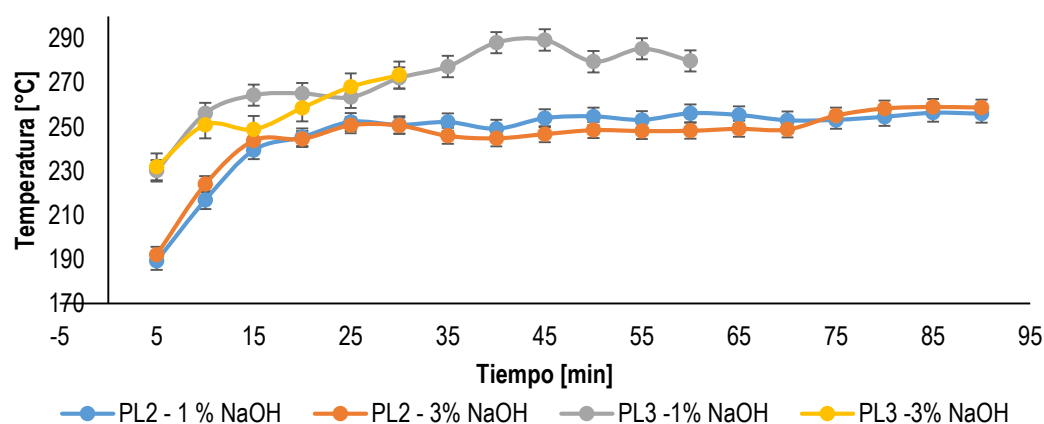
Sabiendo que es importante tener en cuenta la emisividad del material del reactor a la hora de utilizar el termómetro infrarrojo para estas mediciones, se realizó la corrección de temperatura con los valores correspondientes a la emisividad del vidrio Pyrex, encontrando que el mejor ajuste se obtiene usando 0.8 para el valor de este parámetro (Ver Anexo C).

Por otra parte, aunque el horno no posee orificio para la medición continua de temperatura, se cuenta con gráficas que permiten conocer el rango en el que dicha variable se encuentra y así evitar hacer paradas durante el proceso para realizar la medición. Se escogieron los tres primeros niveles de potencia que ofrece el horno, porque estos alcanzan las temperaturas requeridas para la polimerización; cabe señalar que los rangos de esta variable cambian con el tipo de catalizador, por esto, se utilizan PL1 y PL2 para el H_2SO_4 , y PL2 y PL3 para el NaOH.

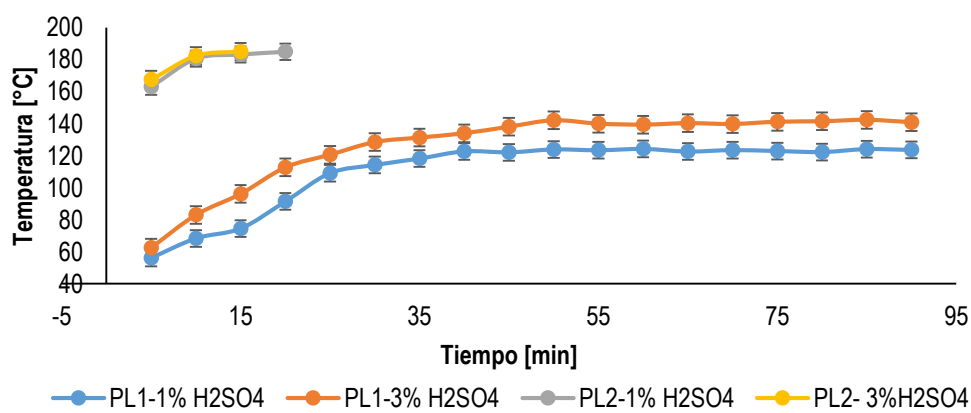
En la Figuras 4, se muestran las curvas de temperatura correspondientes a cada potencia con cantidad y tipo de catalizador especificada, puesto que se observaron algunos cambios al variar dichas condiciones. De acuerdo con lo anterior, es posible inferir que en el caso del catalizador básico se presentan pequeñas diferencias de temperatura solo en algunos puntos de la curva al variar la cantidad de NaOH, para ambas potencias; por otro lado, en la potencia baja para el catalizador ácido(PL1), se observa una diferencia constante de $20^{\circ}C$ aprox. al incrementar la cantidad de H_2SO_4 de 1 a 3 %p/p, mientras que, en el segundo nivel de potencia, las curvas se superponen.

Cabe señalar que, la potencia PL2, utilizada tanto para el hidróxido de sodio como para el ácido sulfúrico, presenta mayores valores de temperatura al utilizar el catalizador básico. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los tiempos de reacción con este nivel de potencia, son más bajos para el ácido, limitando la comparación entre catalizadores a los primeros 15 o 20 min de síntesis.

Figura 4. Registro de la temperatura para las potencias utilizadas, según el tipo de catalizador



a) catalizador básico

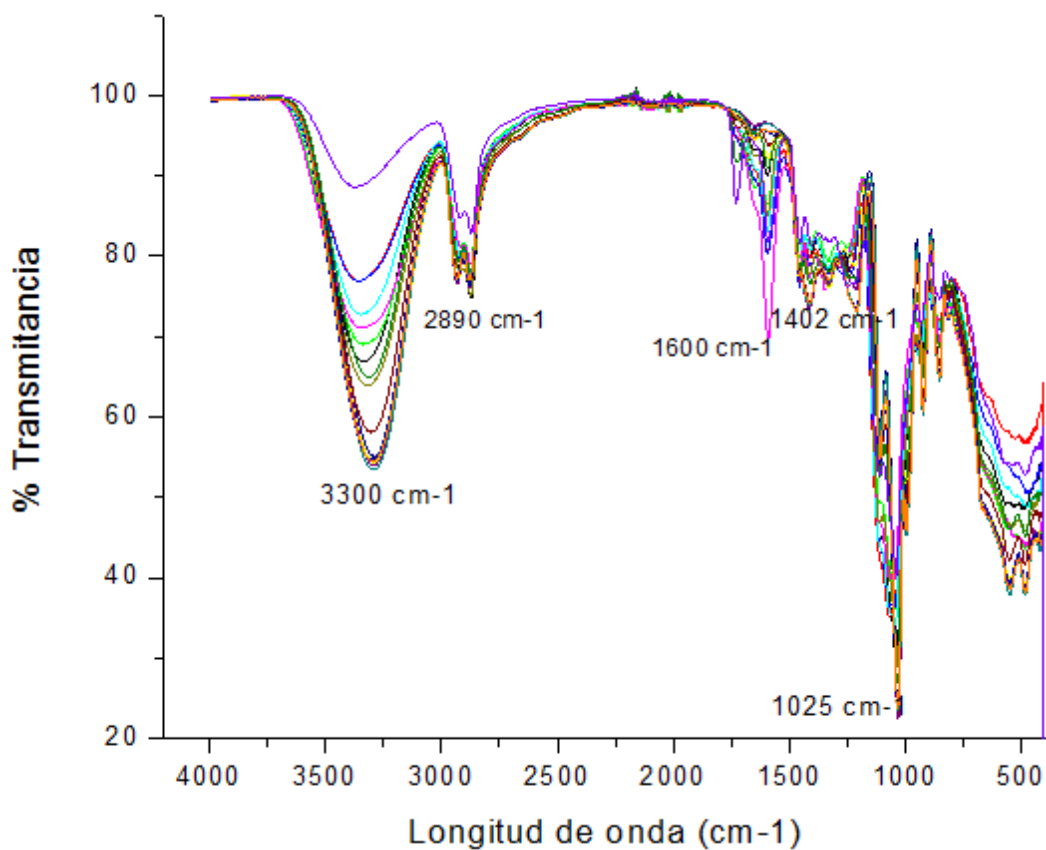


b) catalizador ácido

3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los resultados de la prueba de espectroscopía infrarroja se muestran en la Figura 5, donde se observan diferentes bandas representativas del poliglicerol. El pico alrededor de 3300 cm^{-1} se le atribuye a la presencia de grupos O-H, al estar en la región correspondiente a dicho grupo funcional ($3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) [8].

Figura 5. Espectroscopia infrarroja: consolidado de las muestras de poliglicerol.



También, se encuentran bandas cercanas a los 1025 cm^{-1} , que representan el enlace éter [2], característico de la reacción de polimerización realizada. En cuanto a la estructura carbonada de la cadena polimérica, se observan picos cercanos a 1400 y 2900 cm^{-1} , correspondientes a los grupos CH_2 y C-H , respectivamente [19]; además de la presencia de enlaces dobles entre carbonos (C=C), consecuencia de la eliminación de agua intermolecular [10], atribuido a las altas temperaturas de reacción y evidenciados por la banda que aparece en una longitud de onda de 1600 cm^{-1} [20].

Por otro lado, analizando particularmente las reacciones llevadas a cabo bajo las mismas condiciones de cantidad y tipo de catalizador, es posible afirmar que la intensidad de la banda en la región de los O-H va disminuyendo conforme se aumenta el tiempo en el proceso de síntesis; debido a que este grupo funcional es la base del mecanismo de reacción. Sin embargo, no en todos los casos un aumento en el nivel de potencia, es decir, mayor temperatura, contribuye a la reducción de intensidad de dicho pico (Ver Anexo D).

Cabe resaltar, que en el producto obtenido de la reacción al 3%p/p de H_2SO_4 , nivel de potencia dos (PL2) y 90% del tiempo de gel, se tiene una banda de 1729 cm^{-1} , específica de la frecuencia de estiramiento del éster [20] [19].

3.3. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

La columna de cromatografía líquida (HPLC) por exclusión de tamaño permite separar las moléculas presentes en la muestra, de las más grandes a las más pequeñas, puesto que las de mayor peso molecular quedan excluidas del lecho empacado, efluyendo por el volumen muerto [15]. Teniendo en cuenta lo

anterior, se puede afirmar que, a menores tiempos de elución o retención, mayor será el peso molecular de la sustancia de interés.

En la Tabla 2 se muestran los tiempos de elución de cada una de las muestras obtenidas de acuerdo con el diseño de experimentos; observando que, gran parte de las muestras sintetizadas con NaOH como catalizador, presentan una mayor distribución de pesos moleculares y menores tiempos de elución comparadas con las obtenidas a partir de H₂SO₄, a excepción del producto de la reacción a 1% p/p de ácido, PL2 y 90% de tiempo de gel.

Considerando los tiempos de reacción se observa que, a las mismas condiciones de catalizador y potencia, en la mayoría de los casos el aumento del tiempo de reacción causa la disminución en los tiempos de elución y la aparición de nuevos picos, indicando mayor grado de polimerización y tipos de oligómeros formados, respectivamente.

Por otra parte, se puede decir que el incremento de nivel de potencia aumenta el grado polimerización, en cuanto a lo que al catalizador ácido se refiere; resaltando el segundo nivel de potencia con menores tiempos de elución y diversos picos. En el caso del catalizador básico, no existen cambios significativos entre el cromatograma de PL2 y PL3, para el 1% p/p de NaOH (Ver Anexo E); y para el 3% p/p de NaOH, no se evidencia un alto grado de polimerización en el tercer nivel de potencia (PL3). Deduciendo que PL2 es el nivel de potencia adecuado para llevar a cabo la polimerización utilizando ambos catalizadores.

Respecto a la cantidad de catalizador, utilizando el segundo nivel de potencia es notable un mayor grado de polimerización al incrementar dicha variable de 1 a 3% p/p de H₂SO₄; caso contrario al hidróxido de sodio, donde se observan menores tiempos de elución y algunos picos más en 1% p/p de NaOH.

Tabla 2. Tiempos de elución de las muestras analizadas por cromatografía líquida (HPLC)

# PICO	TIEMPO DE ELUCIÓN [min]							
	CATALIZADOR BÁSICO							
	1% p/p - PL2		3% p/p - PL2		1% p/p - PL3		3% p/p - PL3	
1	10.558	8.221	9.450	9.150	10.683	8.195	22.472	22.166
2	12.540	9.233	10.291	9.765	12.223	9.317	-	-
3	13.540	10.091	14.138	10.595	13.188	9.996	-	-
4	13.542	13.053	16.011	13.290	13.374	13.207	-	-
5	13.716	13.921	21.783	16.241	21.927	13.991	-	-
6	21.903	14.393	-	16.509	-	14.354	-	-
7	-	14.575	-	21.731	-	21.843	-	-
8	-	21.882	-	-	-	-	-	-
	CATALIZADOR ÁCIDO							
	1% p/p - PL1		3% p/p - PL1		1% p/p - PL2		3% p/p - PL2	
1	22.487	22.481	22.480	13.871	12.693	12.735	22.455	8.724
2	-	-	-	22.480	13.269	13.334	-	12.039
3	-	-	-	-	13.500	13.592	-	14.558
4	-	-	-	-	22.423	22.405	-	14.783
5	-	-	-	-	-	-	-	15.606
6	-	-	-	-	-	-	-	15.928
7	-	-	-	-	-	-	-	22.368
<p><i>Nota: La primera y segunda columna para cada una de las condiciones de potencia y catalizador especificadas, corresponden a los tiempos de reacción: 50 y 90% de tiempo de gel, respectivamente.</i></p>								

3.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

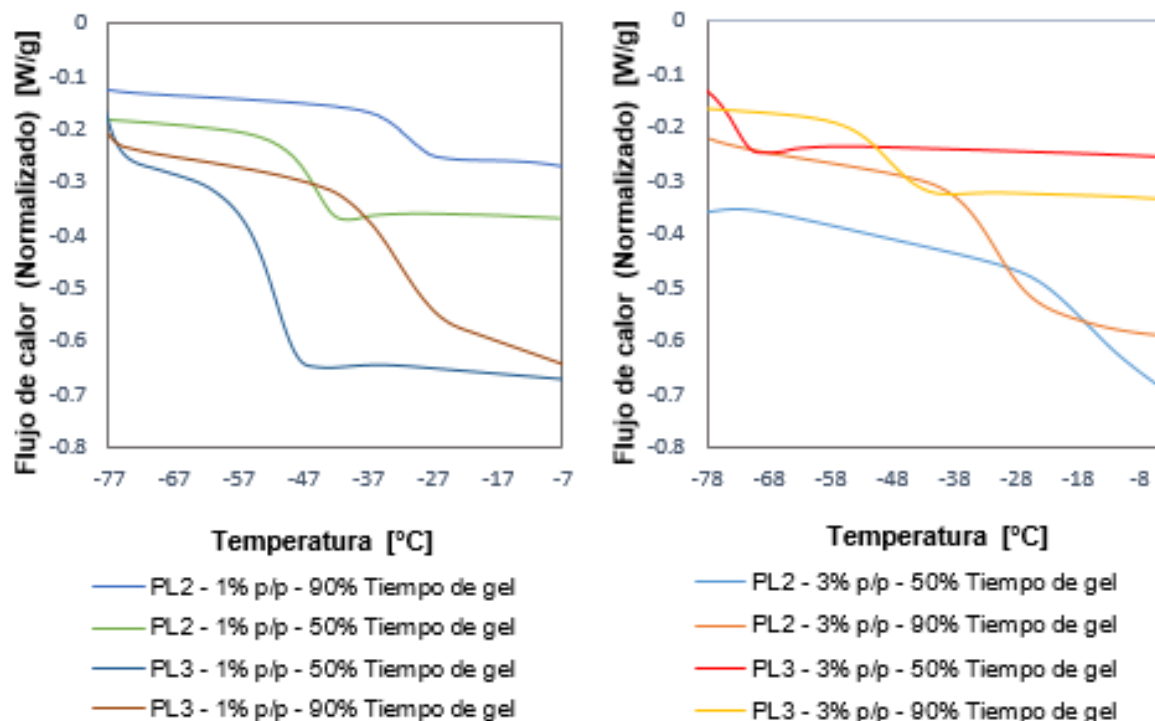
En la Figura 6, se observa que el poliglicerol obtenido presenta un estado vítreo a temperaturas inferiores a -28°C , este presenta una cadena polimérica con

disponibilidad de volumen (volumen libre) para que dicho polímero se mueva, por lo tanto, su temperatura de transición vítrea generalmente es baja [21].

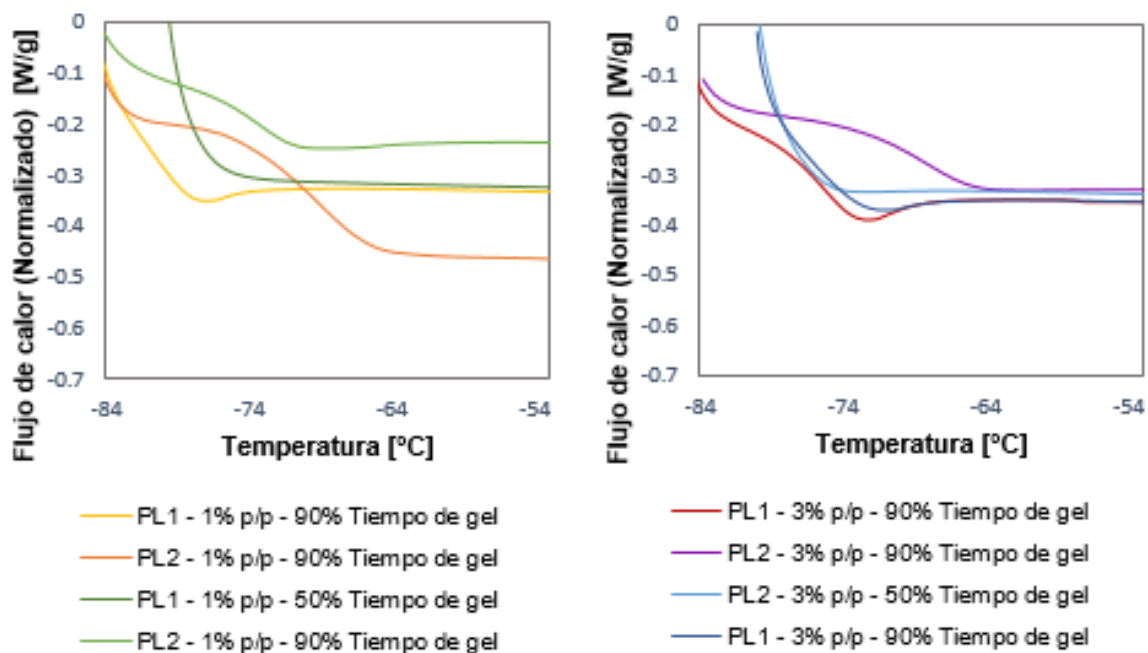
Hay variación del valor de la temperatura de transición vítrea dependiendo del catalizador utilizado, observándose que este influye en las propiedades térmicas del material, el catalizador básico (NaOH) presenta una temperatura por debajo de -28°C , lo cual genera una molécula posiblemente con alto grado de polimerización, menos volumen libre y una cadena de baja flexibilidad mientras para el catalizador ácido (H_2SO_4) sus valores son inferiores a -64°C , por lo tanto sus cadenas poliméricas con grado de polimerización bajos, más flexibles, posiblemente asociado a la estructura de ramificación del polímero formado como al alto número de grupos hidrófilos $-\text{OH}$ presentes en ella. Según informes un aumento de la ramificación del polímero conduce a una restricción de la movilidad segmentaria que aumenta la temperatura de transición vítrea [8].

La temperatura de transición vítrea para 1 y 3% p/p con NaOH se ve afectada por el cambio de potencia, esta disminuye al pasar de PL2 a PL3, por lo cual se espera un incremento en el grado de polimerización para PL2, mientras que con H_2SO_4 la temperatura de transición vítrea no varían mucho ante el cambio del porcentaje de catalizador (1 y 3% p/p) y el nivel de potencia (PL1 y PL2), sus valores se mantienen cercanos entre sí (Ver Anexo F).

Figura 6. Temperatura de transición vítrea, según el tipo de catalizador.



a) Catalizador básico

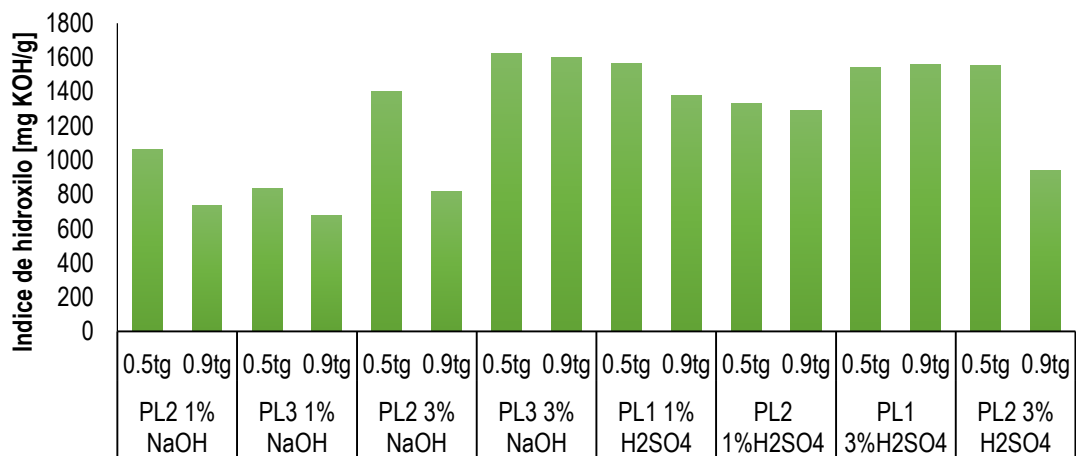


b) Catalizador ácido

3.5. ÍNDICE DE HIDROXILO

En la Figura 7 se pueden observar los valores de índice de hidroxilo obtenidos para cada muestra, siendo estos inferiores al valor definido para el glicerol, 1800 [mg KOH/g] [22]; evidenciando así la pérdida de grupos OH a causa de la esterificación; es decir, cuanto menor sea el número de hidroxilo, mayor será el grado del polímero.

Figura 7. Valores de índice de hidroxilo de los productos obtenidos.



De acuerdo a lo anterior, es posible deducir que al utilizar el hidróxido de sodio como catalizador se obtendrá un poliglicerol de mayor grado, comparado con el catalizador ácido (H_2SO_4); debido a que los valores pequeños asociados al índice corresponden al producto sintetizado con la base (NaOH); a excepción de la reacción a condiciones de 3%p/p de NaOH y PL3, puesto que, éstas presentan

valores alrededor de 1600 [mg KOH/g], convirtiéndose en los índices más altos entre los determinados con la experimentación realizada.

Por otro lado, es notable el avance de la reacción a medida que transcurre el tiempo, pues, bajo las mismas condiciones de potencia y catalizador, los grupos hidroxilo presentes disminuyen al aumentar el tiempo de 50 a 90% con respecto al de gelificación. Sin embargo, los cambios que resaltan corresponden a la polimerización llevada a cabo en el segundo nivel de potencia (PL2) y un 3% p/p de catalizador, tanto para el NaOH como para el H₂SO₄; donde se observa un cambio de 1399.13 a 815.74 [mg KOH/g] y 1555.5 a 940.19 [mg KOH/g], respectivamente.

Cabe señalar que, es posible alcanzar índices más bajos en menos tiempo y con cantidades de catalizador reducida, al emplear el calentamiento asistido por microondas. Lo anterior se evidencia al comparar los valores obtenidos mediante síntesis convencional con los de la actual experimentación; donde encontramos que el menor índice obtenido calentando convencionalmente es de 917 [mg KOH/g] utilizando 2.5% p/p de catalizador básico a 240°C y con un tiempo de reacción de 200 min [2]; mientras que, vía microondas con 1% p/p de NaOH, se tienen números de hidroxilo de 737 y 678 [mg KOH/g], con los niveles de potencia PL2 (≈ 240 °C) y PL3 (≈ 270 °C) en 189 min y 61.2 min, respectivamente.

3.6. VISCOSIDAD

Se encontró que la viscosidad del glicerol usado en la experimentación a 50°C y 80 [s⁻¹] es 0,098 [Pa*s], y que las muestras sintetizadas con catalizador básico presentan mayor viscosidad comparadas con las de catalizador ácido (Ver Tabla 3).

Dentro de las viscosidades de los productos obtenidos usando H₂SO₄ resalta el sintetizado en PL2 con 3% p/p al 90% del tiempo de gel mostrando un valor de 31 [Pa*s]; mientras que con el NaOH existen varias condiciones que favorecen la formación de un poliglicerol con alta viscosidad (40, 69.6 y 126 [Pa*s]).

Tabla 3. Viscosidad de los productos obtenidos, medidas a 50°C y 80[1/s].

CONDICIONES DE REACCIÓN	TIEMPO DE REACCIÓN [min]	VISCOSIDAD [Pa*s]
PL2 1% p/p NaOH	105	4,66
	189	69,5
PL3 1% p/p NaOH	34	4,57
	61,2	126
PL2 3% p/p NaOH	105	22,3
	189	40,6
PL3 3% p/p NaOH	17,5	0,565
	31,5	3,21
PL1 1% p/p H ₂ SO ₄	105	0,07
	189	0,107
PL2 1% p/p H ₂ SO ₄	11	0,209
	19,5	0,25
PL1 3% p/p H ₂ SO ₄	105	0,117
	189	0,229
PL2 3% p/p H ₂ SO ₄	9,5	0,118
	17,1	31

Con respecto a los niveles de potencia, se puede decir que el incremento de esta no garantiza un crecimiento en la viscosidad; sin embargo, es posible que esto se vea afectado por la cantidad de catalizador, como muestra la reacción llevada a cabo con NaOH, donde para el 1% p/p se refleja un aumento del valor de viscosidad al cambiar de PL2 a PL3, y para el 3% p/p, lo contrario.

Teniendo en cuenta el tiempo de reacción bajo condiciones de nivel de potencia, cantidad y tipo de catalizador específicas, se puede afirmar que la viscosidad del producto aumenta con este, evidenciando el avance de la eterificación, puesto que la viscosidad incrementa con el grado del polímero [20]; aunque, no todas las diferencias son significativas.

4. CONCLUSIONES

Se diseñó y puso en marcha un montaje para la síntesis de poliglicerol asistida por microondas, partiendo de la modificación de un horno doméstico según las condiciones necesarias para la reacción.

Las pruebas de espectroscopía infrarroja, cromatografía líquida (HPLC), calorimetría diferencial de barrido (DSC), índice de hidroxilo y viscosidad permitieron evidenciar el avance de la reacción de eterificación, mostrando que el poliglicerol sintetizado con catalizador básico generalmente es de mayor grado con respecto al catalizador ácido.

El nivel de potencia dos (PL2) proporcionado por el horno favorece la polimerización del glicerol para ambos catalizadores, sin embargo, en el caso del ácido sulfúrico solo se evidenció para el 3%p/p y 90% del tiempo de gelificación. En PL1, usado con el catalizador ácido, no se obtuvieron resultados favorables en cuanto al avance de la eterificación a pesar de los largos tiempos de procesamiento; y el tercer nivel de potencia (PL3), utilizado solo para el catalizador básico mostró progreso solo para una cantidad de catalizador baja(1%p/p). Por último, para las condiciones de potencia, tipo y cantidad de catalizador donde fue constatada la polimerización, se confirma que el tiempo de reacción es una variable influyente en el grado del polímero a obtener.

5. RECOMENDACIONES

Utilizar cantidades de catalizador ácido superiores a 3% p/p en posteriores reacciones de polimerización de glicerol vía microondas.

Estudiar el nivel de potencia tres (PL3) con valores inferiores a 3% p/p de hidróxido de sodio como catalizador, puesto que este proporciona un rango de temperatura favorable para la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

ANAYA VEGA, Fernando. 2004. Obtención de jarabes de glucosa a partir de almidón de yuca mediante hidrólisis ácida asistida por microondas. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2004.

ARDILA, Carolina; ROJAS, Diana y RAMÍREZ, Gustavo. Effect of temperature and catalyst concentration on polyglycerol during synthesis. 2015. Bucaramanga: s.n., 2015, International Journal of Polymer Science.

BOOKONG, Pornpimol y BOONYARATTANAKALIN, Siwarutt. Application and process development of microwave radiation for etherification of glycerol to value-added polyglycerols. 2015. 2, 2015, Thammasat International Journal of Science and Technology, Vol. 20, págs. 33-43.

BOOKONG, Pornpimol; RUCHIRAWAT, Somsak y BOONYARATTANAKALIN, Siwarutt. Optimization of microwave-assisted etherification of glycerol to polyglycerols by sodium carbonate as catalyst. 2015. 2015, Chemical Engineering Journal, Vol. 275, págs. 253-261.

BRAVO, César y SOLANO, Leidy. 2014. Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oléico como agente entrecruzante. Bucaramanga: Grupo de Investigación en Polímeros - Universidad Industrial de Santander, 2014.

CANGIALOSI, D. y COLMENERO, J. A novel route to calculate the length scale for the glass transition in polymers. 2013. 2013, Physical Review E, págs. 1-5.

CHENG, ZHENPING, y otros. Atom transfer radical polymerization of styrene under pulsed microwave irradiation. 2005. 2005, Radiation Physics and Chemistry 72, Vol. 72, págs. 695-701.

COREÑO, Juan y MÉNDEZ, María Teresa. Relación estructura-propiedades de polímeros. 2010. 4, 2010, Revista Scientific Electronic Library Online, Vol. 21.

CORREA, R. 1996. Reactor Químico de Micro-ondas. DIF-7963. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 1996.

CRECENTE, José. 2010. Síntesis orgánica asistida por microondas. Obtención de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y nucleos de dendrímeros. Aplicaciones. Santiago de Compostela: s.n., 2010.

DÍAZ, Alejandro, y otros. 2004. Principios fundamentales y aplicaciones del calentamiento por microondas. Cartagena: Grupo de Ingeniería de Microondas, Radiocomunicaciones y Electromagnetismo. Universidad Politécnica de Cartagena, 2004.

GHOLAMI, Zahra; ZUHAIRI, Ahmad y LEE, Keat-teong. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. 2014. 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews, págs. 327-341.

HANNO, Ibrahim, y otros. Green cosmetic surfactant from rice: Characterization and application. 2015. 2015, Cosmetics, págs. 322-341.

IRUIN, Juan y FERNÁNDEZ, María. 1996. Fundamentos de la Ciencia de Polímeros. Zaragoza: CRC Press, 1996.

MAMINSKI, Mariusz L., y otros. Hiperbranched polyglycerols with bisfenol A core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives. 2012. 2012, BioResources, Vol. 7, págs. 1440-1451.

MARTÍNEZ, Darío. 2010. Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2010.

MAZO, Paula; YARCE, Omar y RÍOS, Luis. Síntesis de Espumas rígidas de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor y poliglicerol empleando calentamiento por microondas. 2011. 1, 2011, Polímeros, Vol. 21, págs. 59-66.

MENDOZA, Andrés y MORALES, Aura. 2016. Síntesis y caracterización de poliglicerol a partir de hidróxido de sodio como catalizador. Bucaramanga: Grupo de Investigación en Polímeros - Universidad Industrial de Santander, 2016.

MENESES, Juliana; CORRALES, Catalina y VALENCIA, Marco. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. 2007. 2007, Revista EIA, págs. 57-67.

PINEDA, Jennifer y ROJAS, Jeimmy. 2013. Factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para la producción de poliglicerol. Bucaramanga: Grupo de Investigación en Polímeros - Universidad Industrial de Santander, 2013.

SIERRA, Isabel, y otros. 2009. Análisis instrumental. s.l.: Netbiblo, 2009. pág. 139.

SOI, Hoong y BAKAR, Zailan. 2011. Process of producing polyglycerol from crude glycerol. 0118508 A1 Estados Unidos, 19 de Mayo de 2011

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Pineda y J. Rojas, Factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para la producción de poliglicerol, Bucaramaga: Grupo de Investigación en Polímeros - Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [2] A. Mendoza y A. Morales, Síntesis y caracterización de poliglicerol a partir de hidróxido de sodio como catalizador, Bucaramanga: Grupo de Investigación en Polímeros - Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [3] P. Bookong, S. Ruchirawat y S. Boonyarattanakalin, «Optimization of microwave-assisted etherification of glycerol to polyglycerols by sodium carbonate as catalyst,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 275, pp. 253-261, 2015.
- [4] F. Anaya Vega, Obtención de jarabes de glucosa a partir de almidón de yuca mediante hidrólisis ácida asistida por microondas, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2004.
- [5] J. Crecente, *Síntesis orgánica asistida por microondas. Obtención de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y nucleos de dendrímeros. Aplicaciones.*, Santiago de Compostela, 2010.
- [6] A. Díaz, E. Dominguez, J. Monzó y M. E. Requena, *Principios fundamentales y aplicaciones del calentamiento por microondas*, Cartagena: Grupo de Ingeniería de Microondas, Radiocomunicaciones y Electromagnetismo. Universidad Politécnica de Cartagena, 2004

- [7] Z. Cheng, X. Zhu, N. Zhou, J. Zhu y Z. Zhang, «Atom transfer radical polymerization of styrene under pulsed microwave irradiation,» *Radiation Physics and Chemistry* 72, vol. 72, pp. 695-701, 2005.
- [8] C. Ardila, D. Rojas y G. Ramírez, «Effect of temperature and catalyst concentration on polyglycerol during synthesis,» *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- [9] P. Bookong y S. Boonyarattanakalin, «Application and process development of microwave radiation for etherification of glycerol to value-added polyglycerols,» *Thammasat International Journal of Science and Technology*, vol. 20, nº 2, pp. 33-43, 2015.
- [10] P. Mazo, O. Yarce y L. Ríos, «Síntesis de Espumas rígidas de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor y poliglicerol empleando calentamiento por microondas,» *Polímeros*, vol. 21, nº 1, pp. 59-66, 2011.
- [11] H. Soi y Z. Bakar, «Process of producing polyglycerol from crude glycerol». Estados Unidos Patente 0118508 A1, 19 Mayo 2011.
- [12] C. Bravo y L. Solano, Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oléico como agente entrecruzante, Bucaramanga: Grupo de Investigación en Polímeros - Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [13] R. Correa, Reactor Químico de Micro-ondas. DIF-7963, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 1996
- [14] J. Iruin y M. Fernández, *Fundamentos de la Ciencia de Polímeros*, Zaragoza: CRC Press, 1996

- [15] I. Sierra, S. Gómez, D. Pérez y S. Morante, Análisis instrumental, Netbiblo, 2009, p. 139.
- [16] D. Cangialosi y J. Colmenero, «A novel route to calculate the length scale for the glass transition in polymers,» *Physical Review E*, pp. 1-5, 2013.
- [17] J. Meneses, C. Corrales y M. Valencia, «Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca,» *Revista EIA*, pp. 57-67, 2007.
- [18] Z. Gholami, A. Zuhairi y K.-t. Lee, «Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 327-341, 2014.
- [19] I. Hanno, M. Centini, C. Anselmi y C. Bibiani, «Green cosmetic surfactant from rice: Characterization and application,» *Cosmetics*, pp. 322-341, 2015.
- [20] D. Martínez, Producción de ésteres de poliglicerol y evaluación de diferentes formulaciones como plastificante de PVC, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [21] J. Coreño y M. T. Méndez, «Relación estructura-propiedades de polímeros,» *Revista Scientific Electronic Library Online*, vol. 21, nº 4, 2010.
- [22] M. L. Maminski, R. Szymański, P. Parzuchowski, A. Antczak y K. Szymona, «Hiperbranched polyglycerols with bisfenol A core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives,» *BioResources*, vol. 7, pp. 1440-1451, 2012

ANEXOS

ANEXO A. Protocolo para la síntesis de poliglicerol vía microondas.

1. Agregar 50 mL de glicerol previamente roto-evaporado al reactor, y pesar el reactivo adicionado.
2. Calcular y adicionar la cantidad de catalizador requerida, considerando que los porcentajes son en peso.
3. Agitar por 10 min en una plancha de agitación magnética. Si el catalizador usado es NaOH, se recomienda un precalentamiento hasta 100°C para facilitar la disolución de los pellets.
4. Introducir el reactor en el microondas conectando los acoples correspondientes a la entrada de nitrógeno y la bomba de vacío.
5. Encender el horno: Oprimir la tecla “Cocción”, marcar el tiempo; luego aparecerá en pantalla “PL 10”, potencia con la que el horno trabaja por defecto, marcar el número de potencia a utilizar; por último, oprimir la tecla “Inicio”.

**ANEXO B. Determinación de índice de hidroxilo según la norma ASTM
D4274-16.**

Reactivos:

-Piridina

-Fenolftaleína

-Anhídrido acético

-Hidróxido de sodio

Protocolo:

1. Preparar la solución acetilante, el indicador y una solución de NaOH al 0.5 N

a) Agente de acetilación: Mezclar mL de piridina con 7 mL de anhídrido acético.

b) Indicador: Adicionar 0.04 g de Fenolftaleína a 4 mL de piridina.

2. Suponer un valor de índice de hidroxilo inferior a 1800 [mg KOH/g], teniendo en cuenta que este índice está asociado al glicerol y que al realizar la polimerización va disminuyendo a causa de la reacción de eterificación. Este valor permite calcular el peso de la muestra a utilizar, basado en la siguiente ecuación:

$$m_{\text{muestra}} = \frac{561 * 0.98}{\text{número de hidroxilo aprox.} * 3}$$

Nota: La ecuación se divide entre 3 porque se realiza una reducción a la norma debido a la capacidad de los balones a usar y para minimizar el gasto de reactivos.

3. Pesar las muestras en balones no aforados de 100 mL, teniendo en cuenta los valores obtenidos con la ecuación anterior, dejando dos balones libres de muestra para tomarlos como blanco.

4. Adicionar 6.66 mL de solución acetilante a cada uno de los balones, incluyendo los correspondientes al blanco. Luego, tapar y agitar hasta que la muestra esté totalmente disuelta.
5. Poner los balones dentro de unas bolsas de tela, y sumergirlos en agua a 98°C aprox. durante dos horas.
6. Luego de las dos horas de reacción, sacar los balones del baño maría y las bolsas de tela, procediendo a secarlos.
7. Agregar 8.33 mL de agua enjuagando la tapa y las paredes del recipiente, también adicionar 0.33 mL de indicador y 2 cubos de hielo de agua destilada a cada uno.
8. Titular el contenido de cada balón con la solución de NaOH 0.5N, empezando por los dos blancos.

La ecuación para calcular el número de hidroxilo es la siguiente:

$$\text{Índice de hidroxilo} = \frac{(A - B)N * 56,1}{m_{\text{muestra}}}$$

Donde:

- A, volumen promedio consumido por los blancos.
- B, volumen consumido por la muestra.
- N, normalidad de solución de hidróxido de sodio.
- m_m , peso de la muestra.

Para que la prueba sea válida, las muestras deben consumir al menos el 80% del volumen promedio requerido por los blancos. Si es menor, se debe disminuir la cantidad de muestra (aumentar el valor de IH supuesto) y repetir el procedimiento.

ANEXO C. Corrección de temperatura.

Figura C1. Corrección de temperatura, emisividad= 0.8.

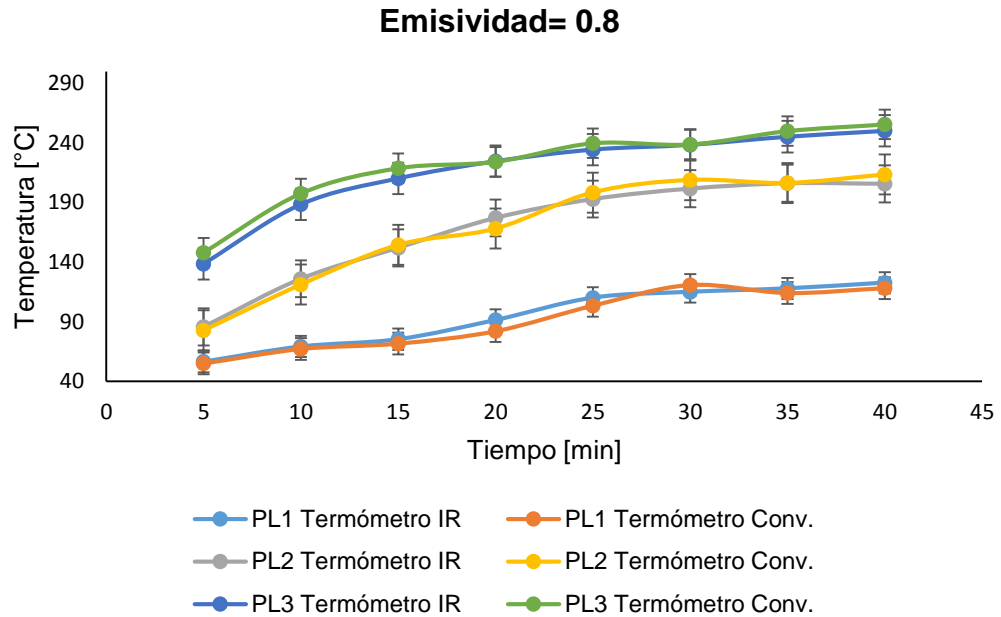
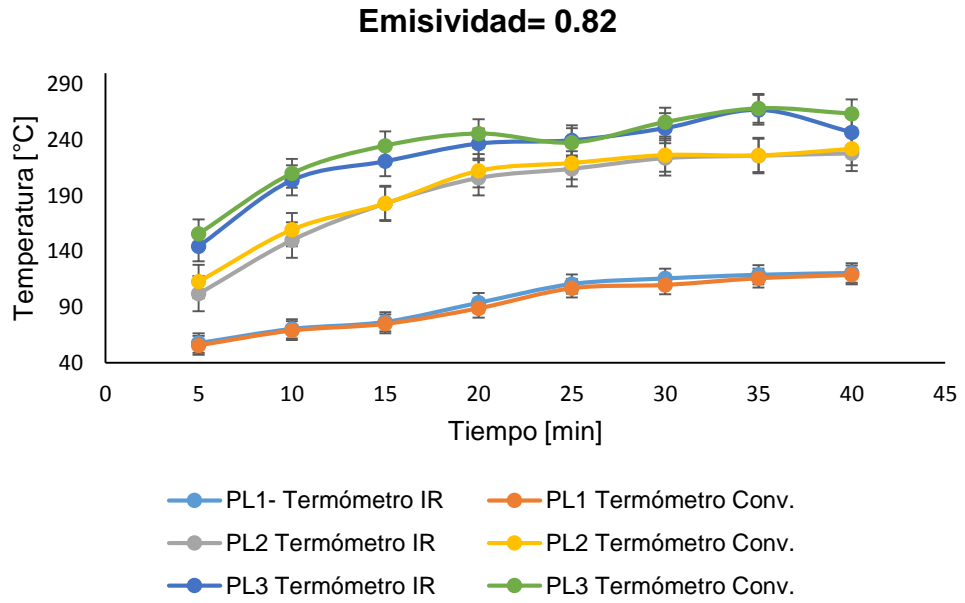


Figura C2. Corrección de temperatura, emisividad= 0.81.



Figura C3. Corrección de temperatura, emisividad= 0.82

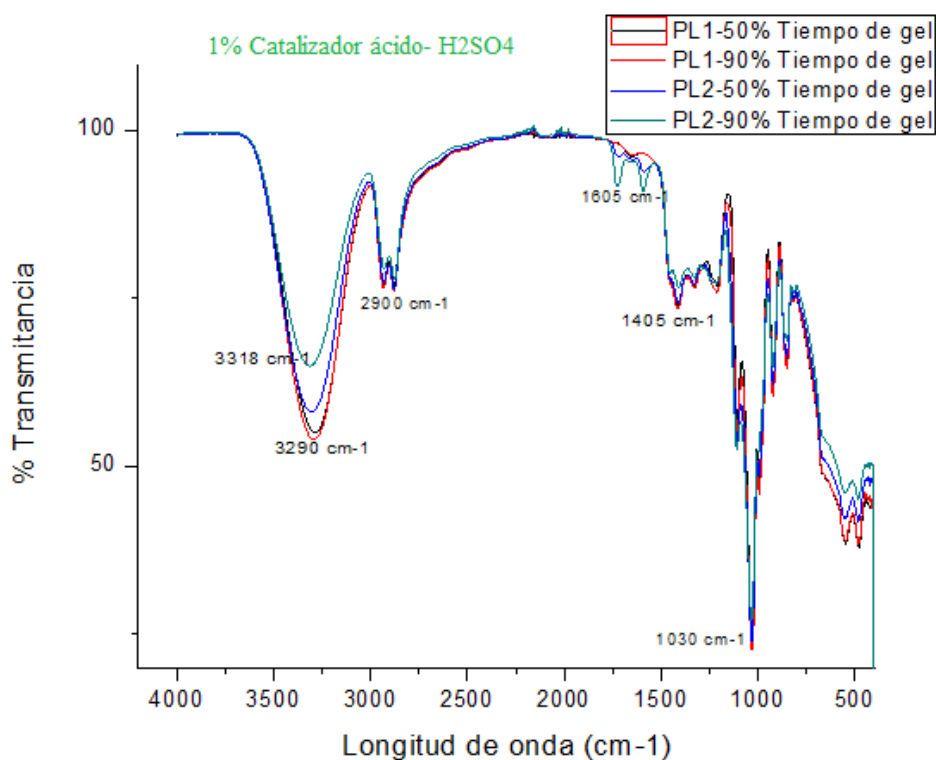


ANEXO D. Espectro infrarrojo según la cantidad y tipo de catalizador utilizado.

Catalizador ácido, H₂SO₄.

En la Figura D1 es posible observar la disminución de intensidad de las bandas representativas de los grupos O-H cuando se aumenta el nivel de potencia, utilizando 1% p/p de H₂SO₄. Ahora bien, para cada nivel de potencia se observa un comportamiento particular con respecto al tiempo; puesto que en el caso de PL1 se evidencia que dicha variable no influye significativamente en la intensidad de los picos; caso contrario a PL2 donde es notable la reducción de intensidad de la banda al incrementar el tiempo desde 50 a 90% con respecto al de gelificación.

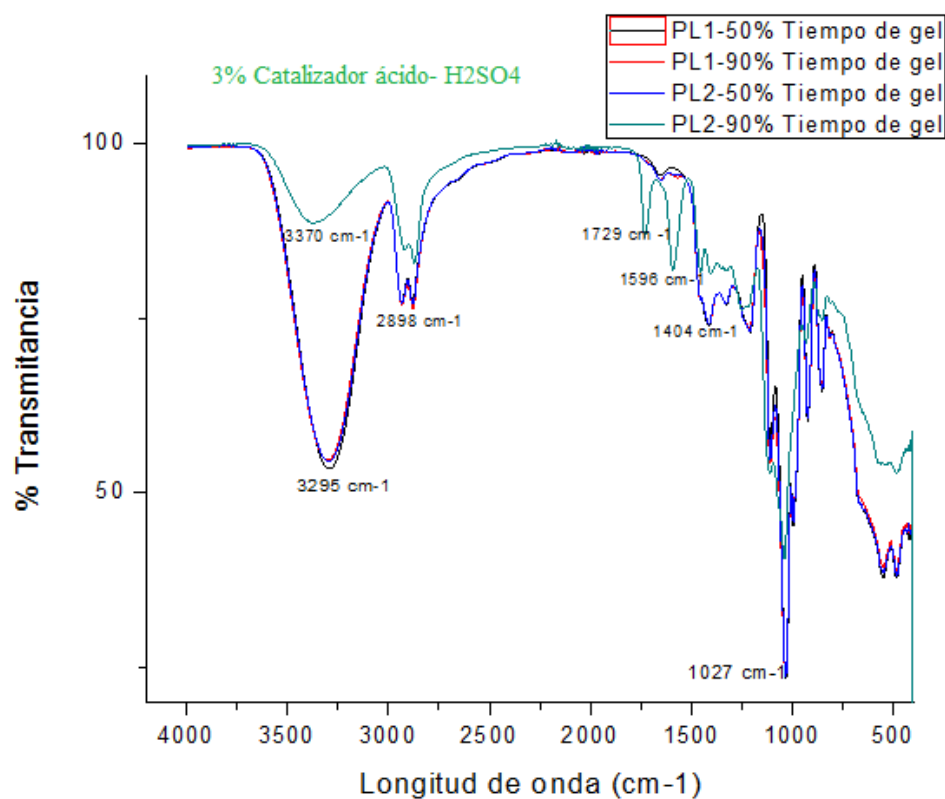
Figura D1. Espectro infrarrojo para las reacciones con 1% de catalizador ácido.



Al aumentar la cantidad de catalizador ácido al 3%p/p (Ver Figura D2), se observa que la banda de los grupos O-H (3295 cm^{-1}) aportados por el glicerol, en el primer nivel de potencia (PL1) no presenta reducción de intensidad considerable al aumentar el tiempo; además, en el nivel de potencia dos (PL2) con un 50% de tiempo de gel, el pico se superpone a los de PL1.

En cuanto al producto de la reacción llevada a cabo con 3%p/p de H_2SO_4 en PL2 y mayor tiempo, se tiene baja intensidad en la banda de grupo hidroxilo, por lo que se podría inferir que el grado de polimerización es alto; sin embargo, el pico del enlace éter es menos intenso con respecto a los demás en la gráfica, y aparece uno nuevo alrededor de 1729 cm^{-1} , representativo del grupo funcional éster.

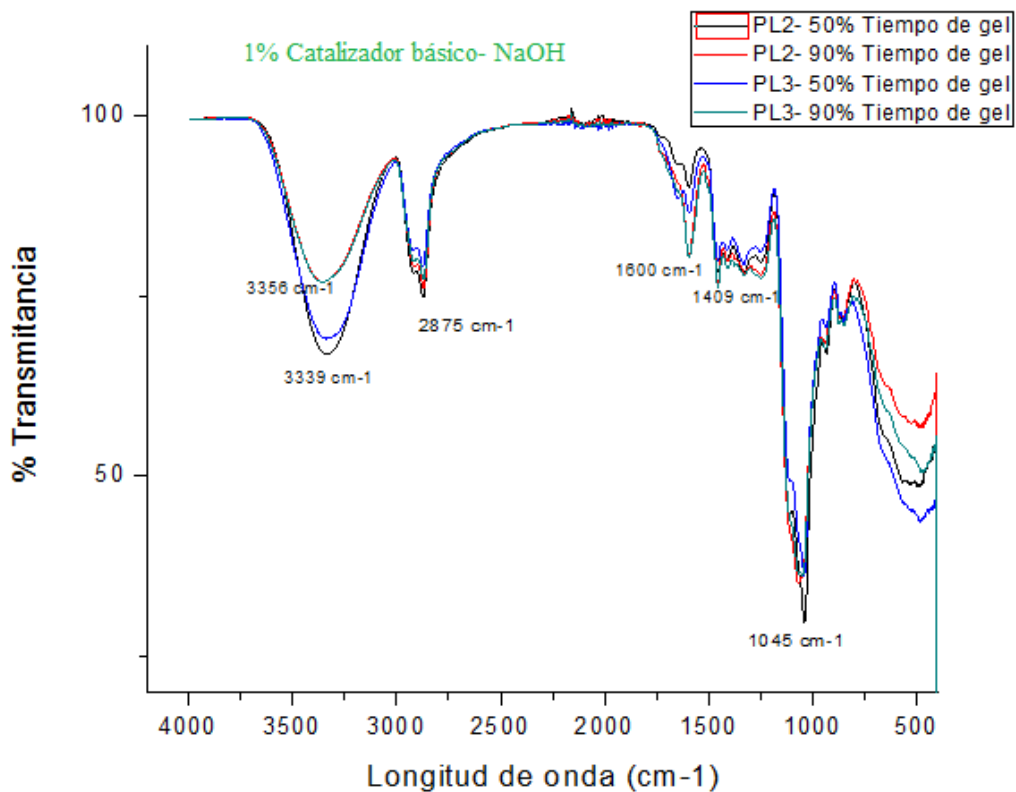
Figura D2. Espectro infrarrojo de las reacciones con 3% de catalizador ácido.



Catalizador básico, NaOH.

En la Figura D3 se muestra el espectro de los productos obtenidos con 1%p/p de catalizador básico, donde es posible observar que, a la mitad del tiempo de gelificación se reduce un poco la intensidad del pico cuando se aumenta la potencia de PL2 a PL3. Por otra parte, al aumentar el tiempo al 90%, la intensidad es la misma para ambos niveles de potencia.

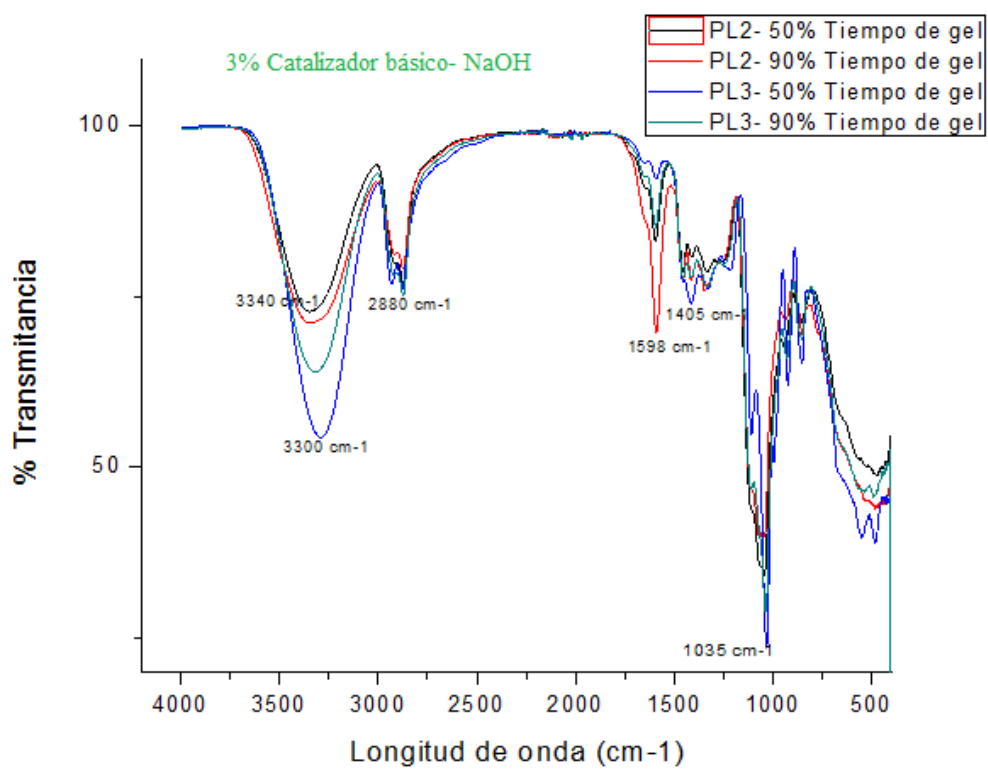
Figura D3. Espectro infrarrojo para las reacciones con 1% de catalizador básico.



Con respecto al 3%p/p de hidróxido de sodio como catalizador (Ver Figura D4), se presentan diferencias considerables en la intensidad del pico que representa a los O-H al analizar los niveles de potencia. No obstante, observando particularmente la potencia del nivel tres, se nota una disminución de intensidad conforme

aumenta el tiempo; diferenciándose del segundo nivel de potencia donde las intensidades poseen valores similares.

Figura D4. Espectro infrarrojo para las reacciones con 3% de catalizador básico.



ANEXO E. Cromatogramas de las muestras de poliglicerol obtenidas.

Figura E1. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de NaOH, en PL2 y al 50% tiempo de gel.

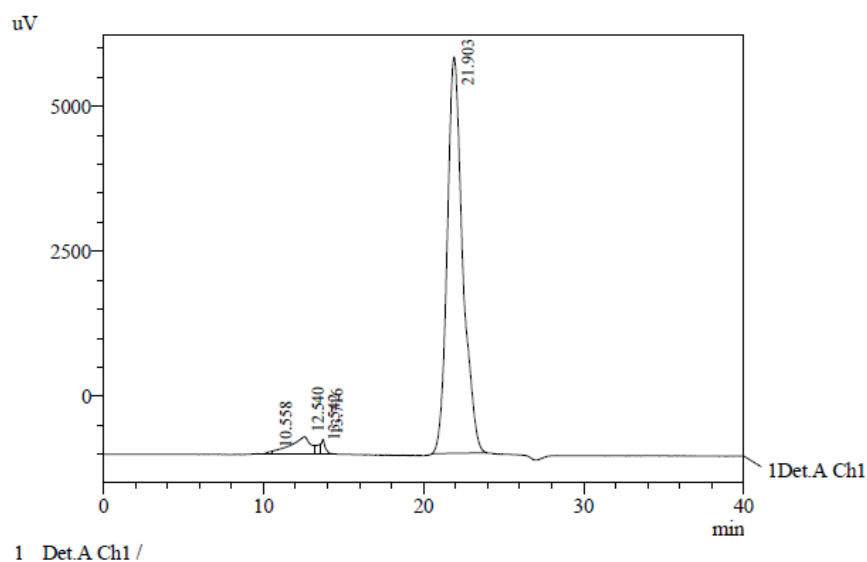


Figura E2. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de NaOH, en PL2 y al 90% tiempo de gel.

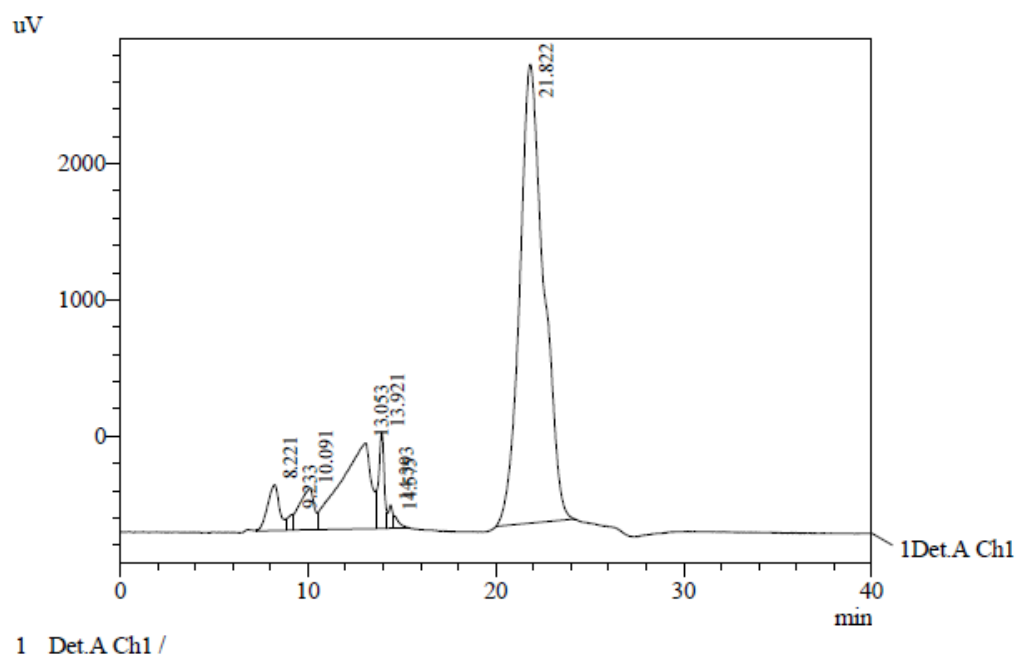


Figura E3. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de NaOH, en PL3 y al 50% tiempo de gel.

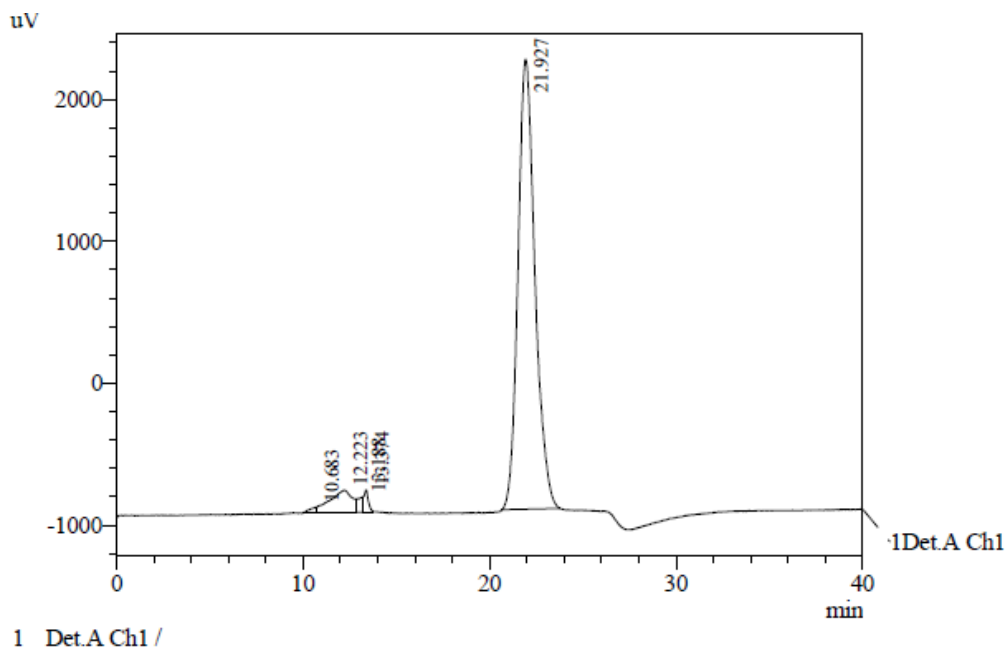


Figura E4. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de NaOH, en PL3 y al 90% tiempo de gel.

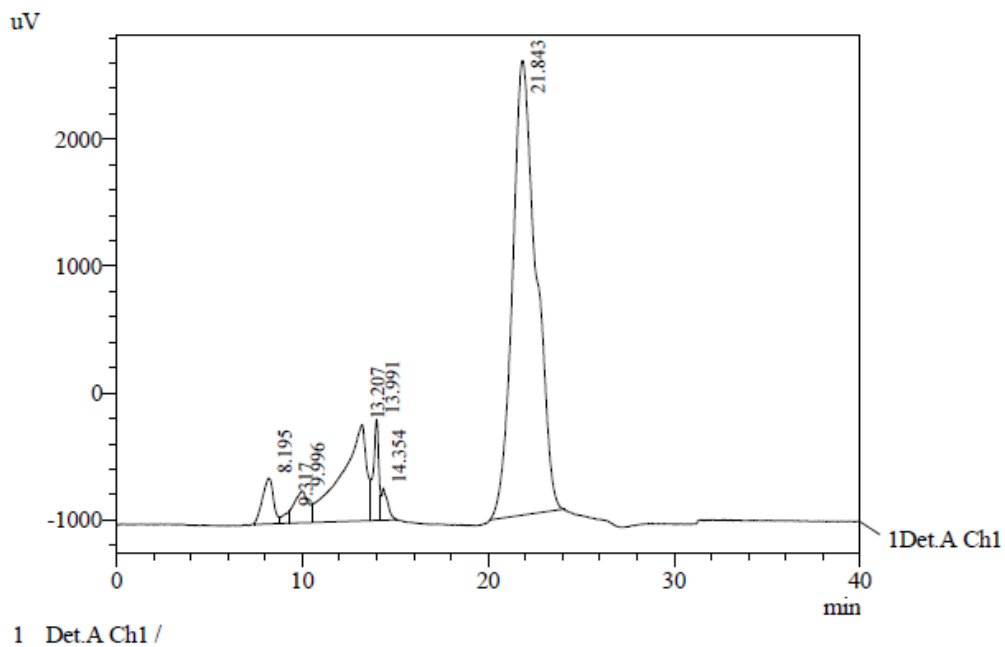


Figura E5. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de NaOH, en PL2 y al 50% tiempo de gel.

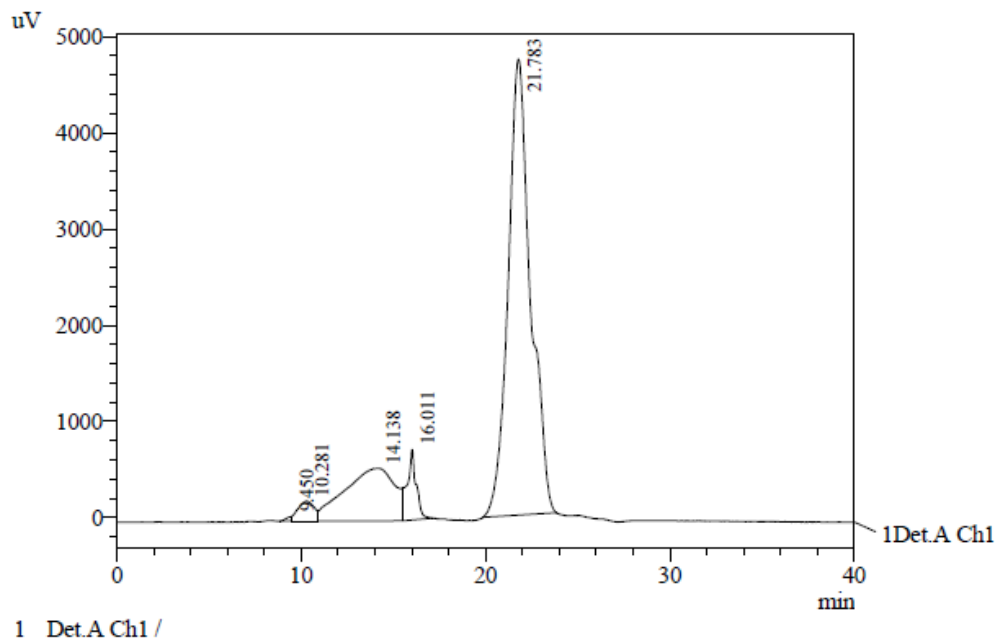


Figura E6. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de NaOH, en PL2 y al 90% tiempo de gel.

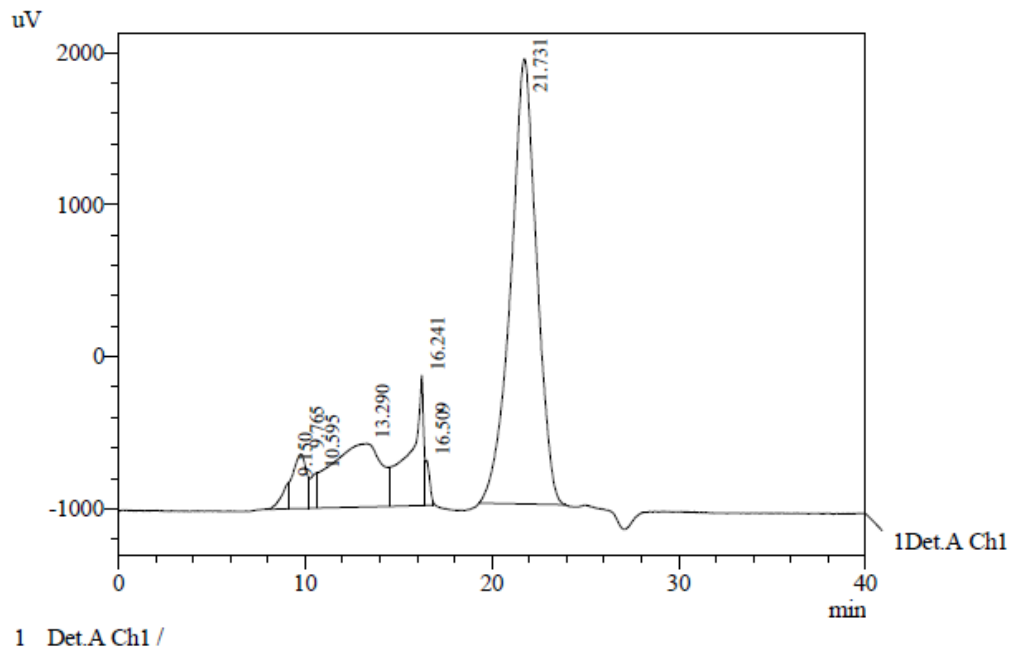


Figura E7. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de NaOH, en PL3 y al 50% tiempo de gel.

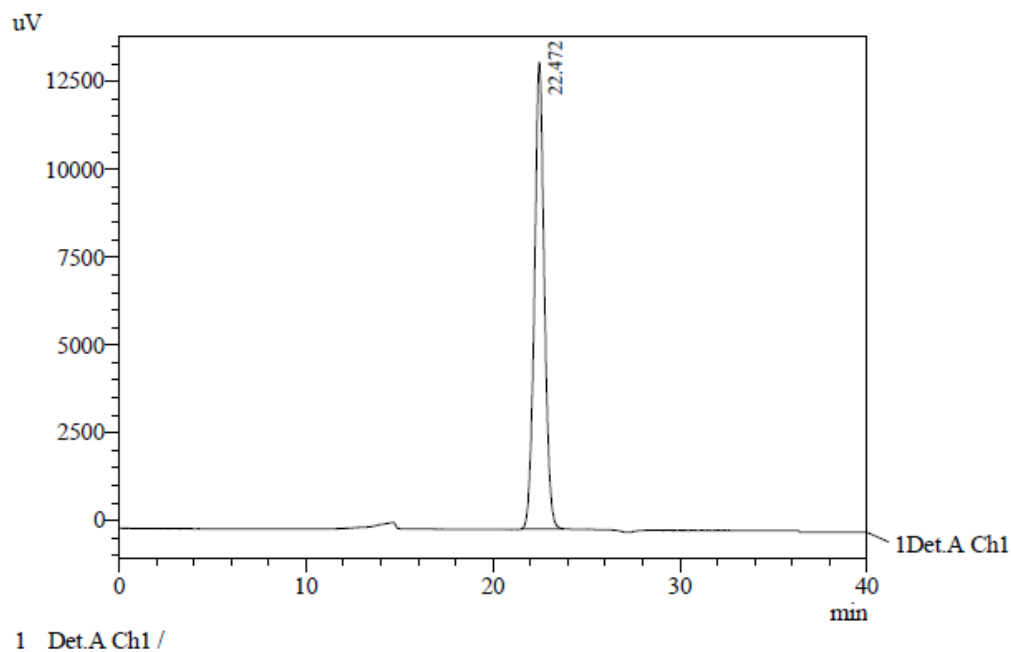


Figura E8. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de NaOH, en PL3 y al 90% tiempo de gel.

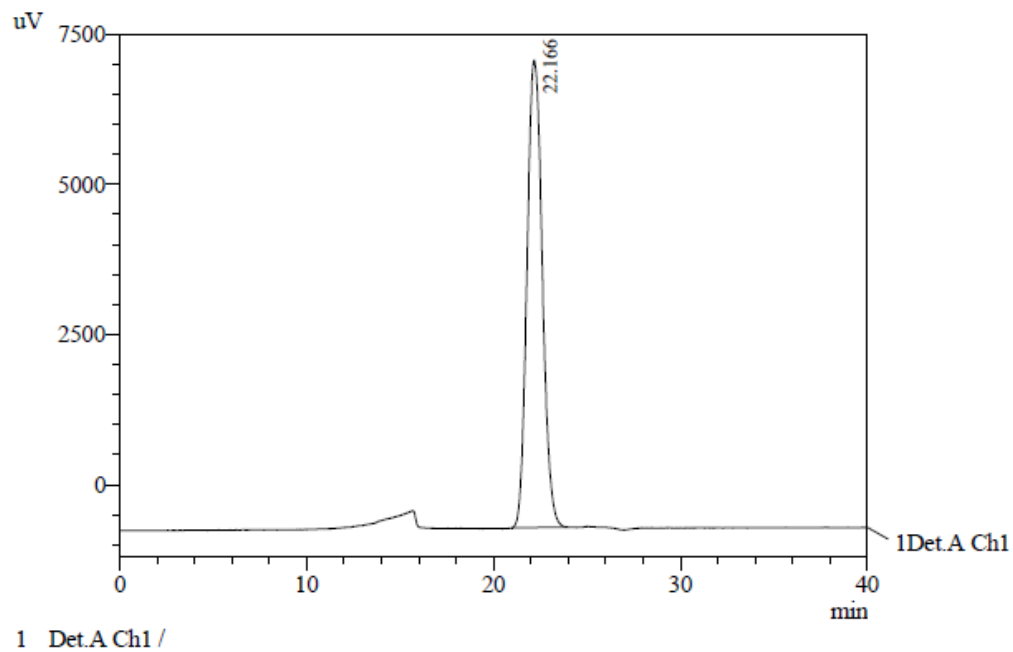


Figura E9. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de H₂SO₄, en PL1 y al 50% tiempo de gel.

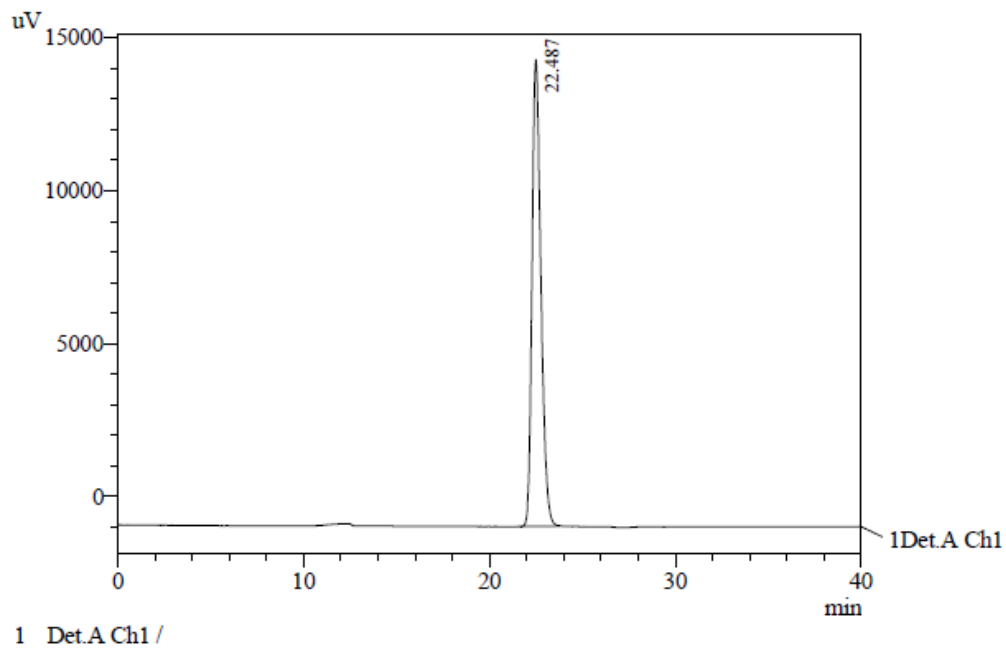


Figura E10. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de H₂SO₄, en PL1 y al 90% tiempo de gel.

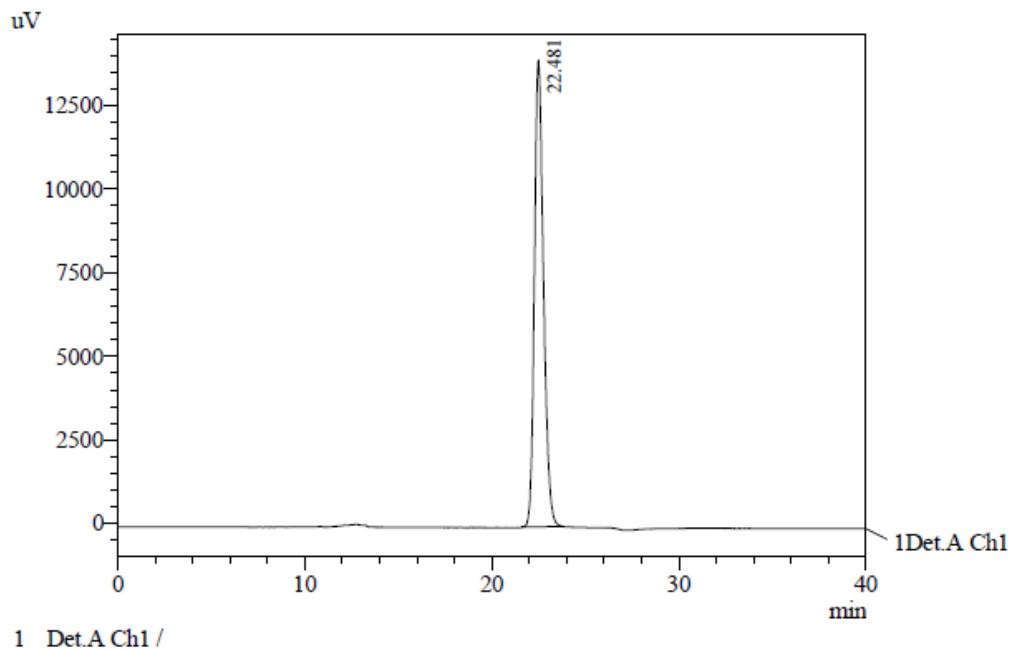


Figura E11. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de H₂SO₄, en PL2 y al 50% tiempo de gel.

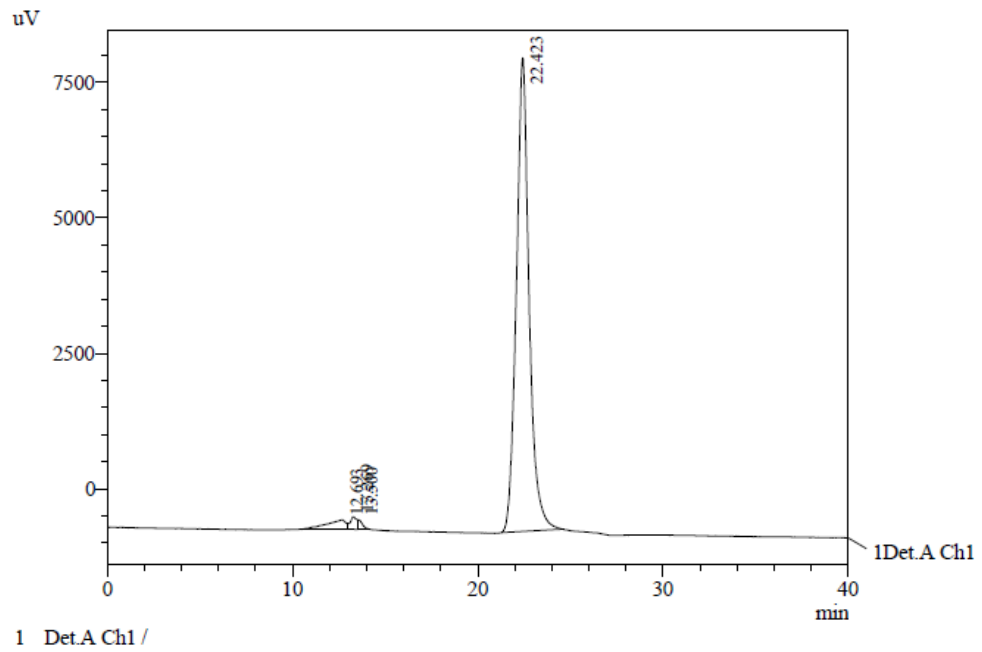


Figura E12. Cromatograma del producto obtenido con 1% p/p de H₂SO₄, en PL2 y al 90% tiempo de gel.

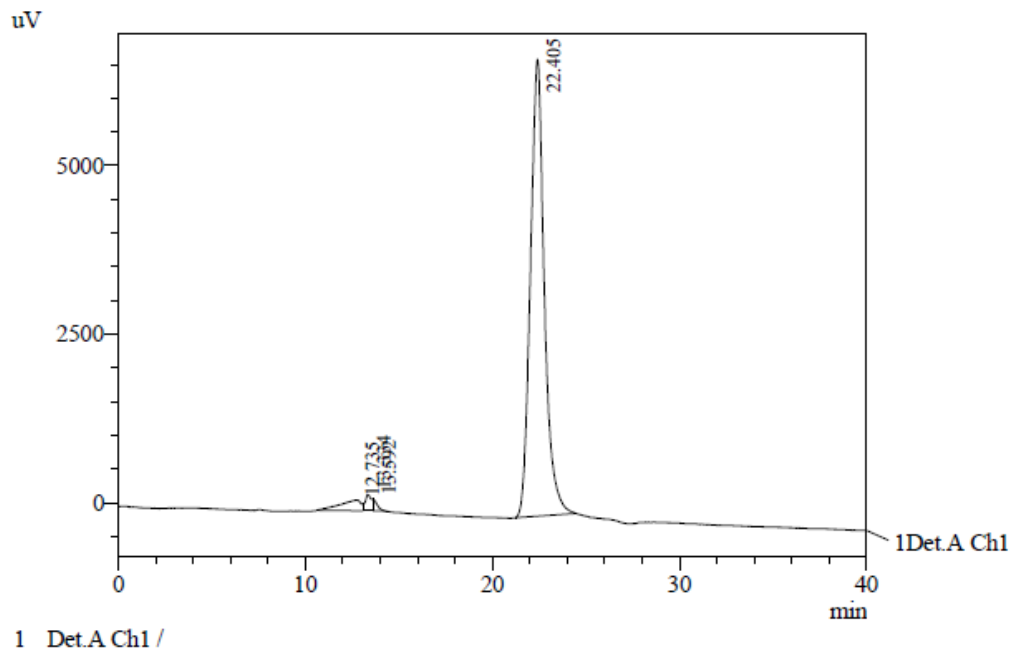


Figura E13. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de H₂SO₄, en PL1 y al 50% tiempo de gel.

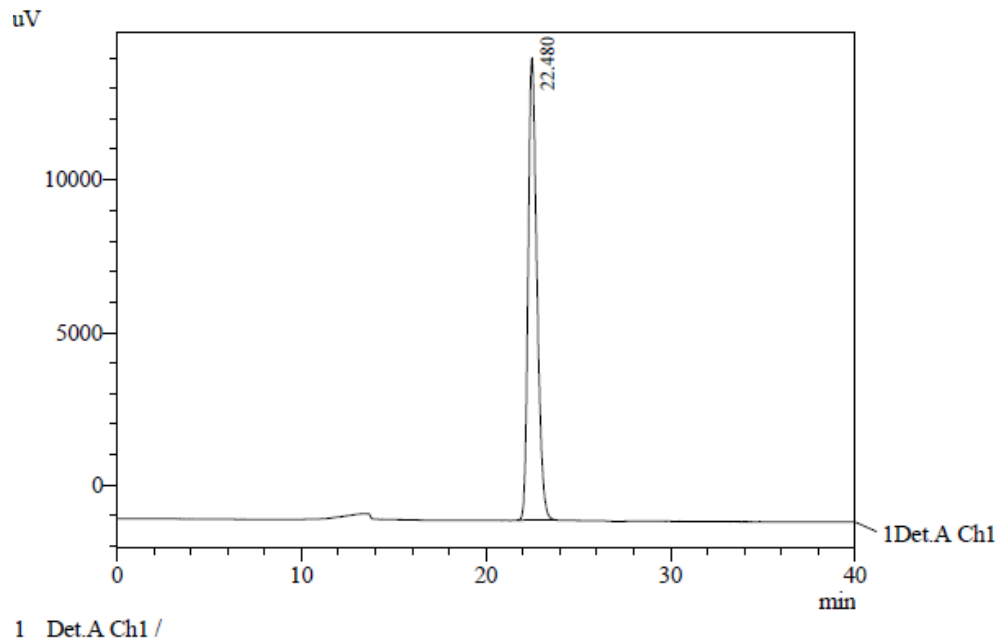


Figura E 14. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de H₂SO₄, en PL1 y al 90% tiempo de gel.

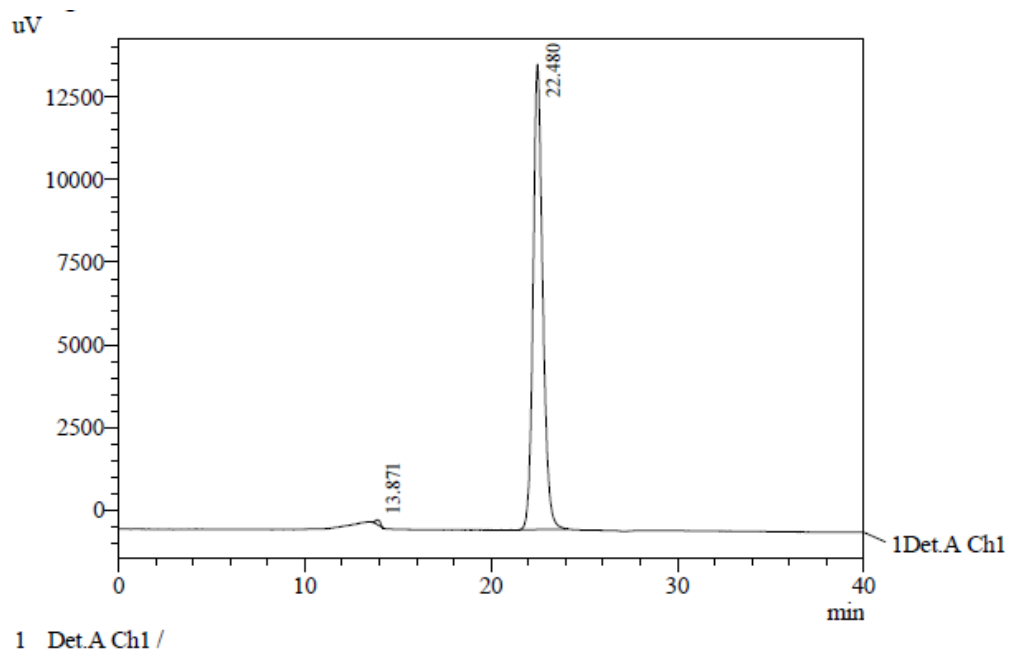


Figura E15. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de H₂SO₄, en PL2 y al 50% tiempo de gel.

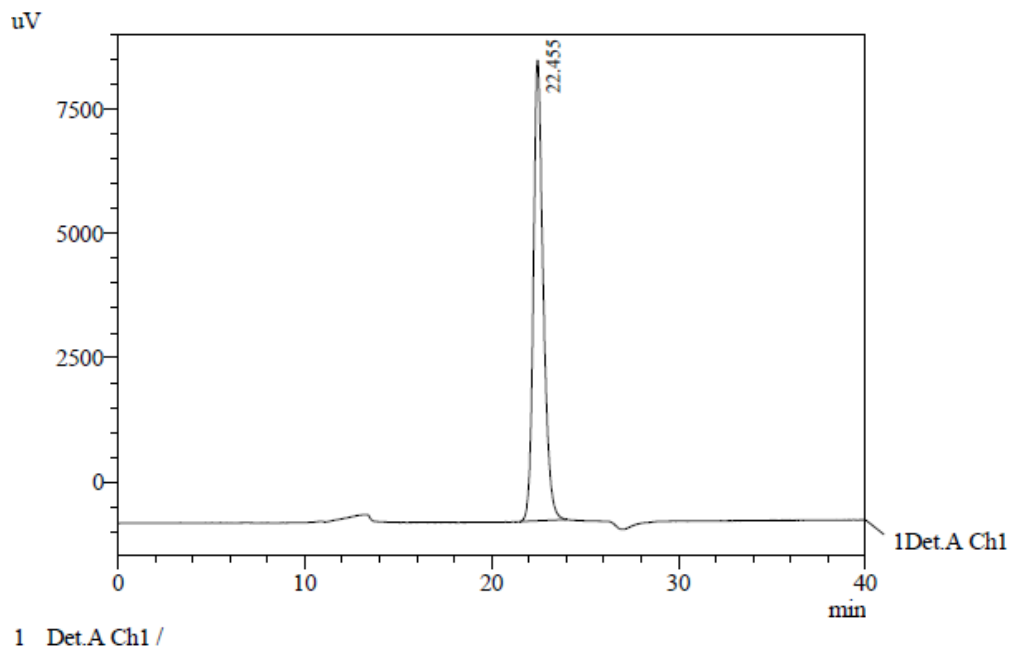
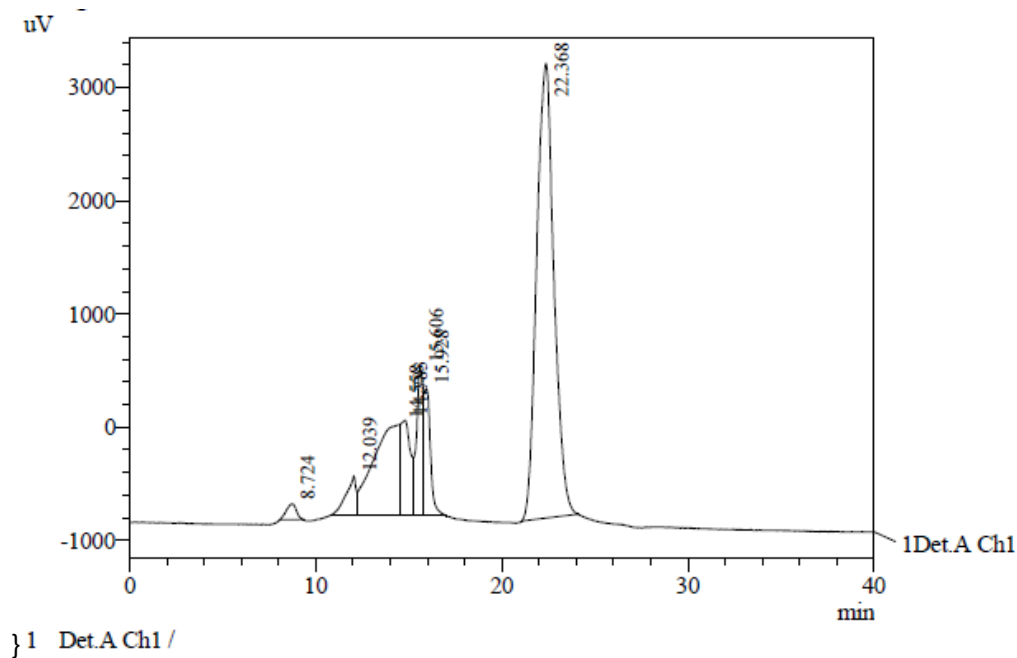
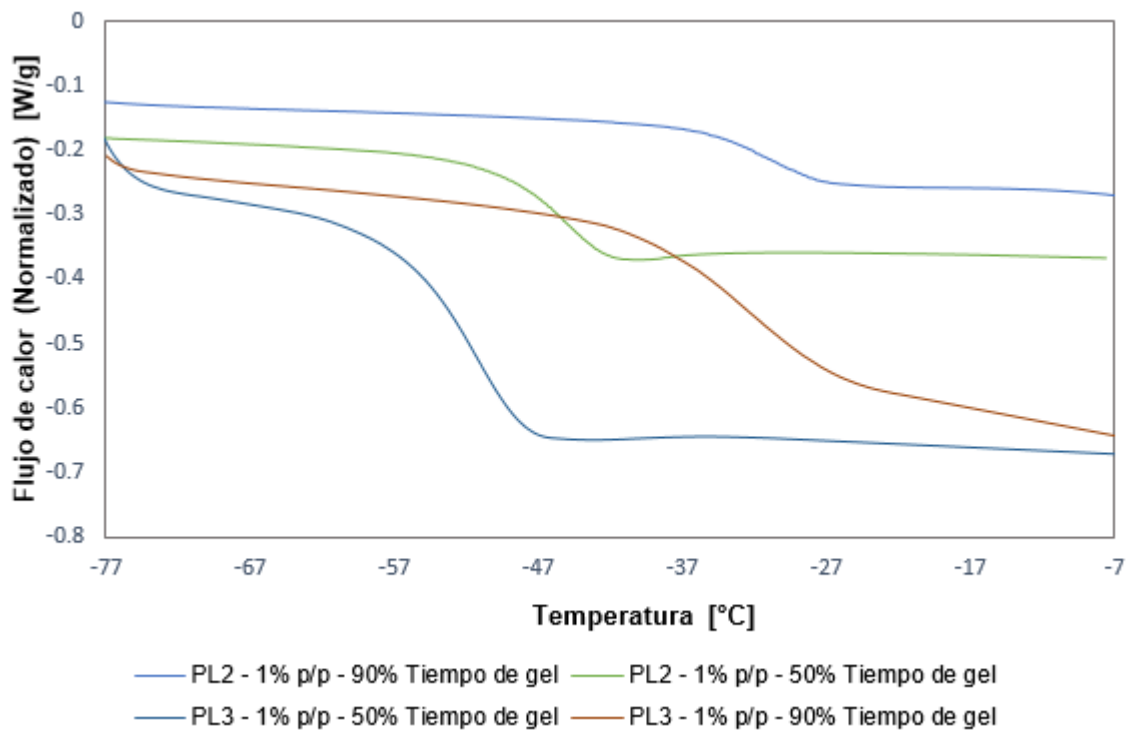


Figura E16. Cromatograma del producto obtenido con 3% p/p de H₂SO₄, en PL2 y al 90% tiempo de gel.



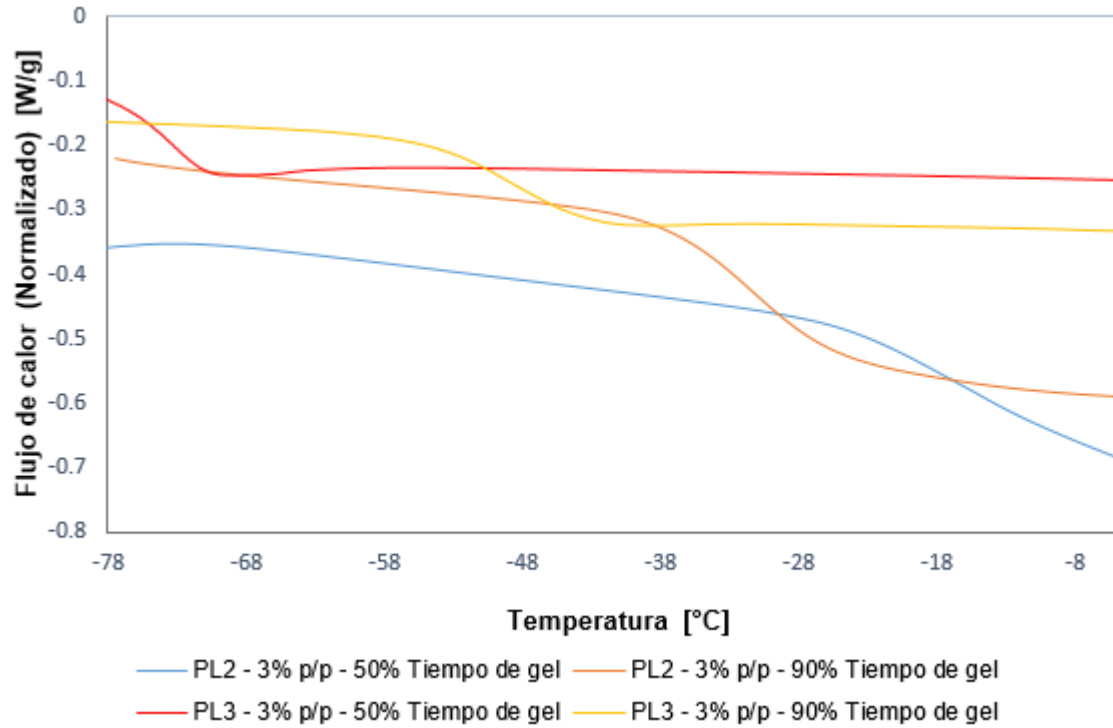
ANEXO F. Resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Figura F1. Temperatura de transición vítrea, 1% p/p de NaOH.



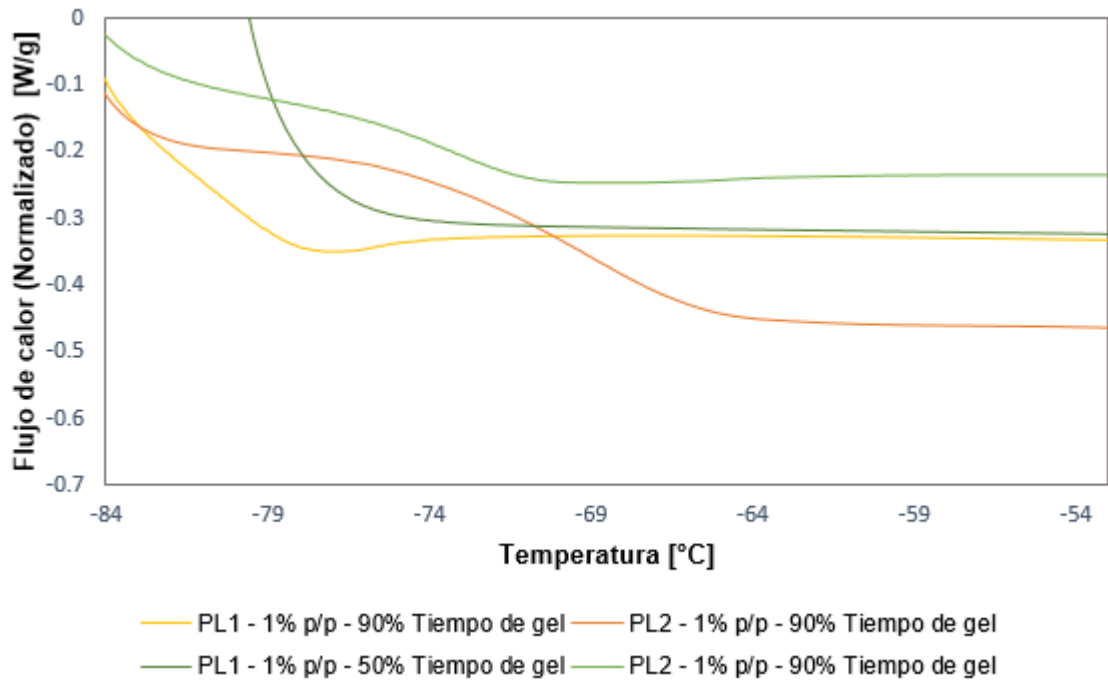
En la Figura F1, se observa que la temperatura de transición vítrea se afecta por nivel de potencia, al cambiar de PL2 a PL3 se genera una disminución en dicha temperatura, se espera una cadena polimérica más rígida y con mayor grado de polimerización para PL2 con respecto a PL3. Independientemente de la potencia al incrementar de 50% a 90% el tiempo de gel, la temperatura aumenta lo cual evidencia que el avance de la reacción y el aumento del grado de polimerización.

Figura F2. Temperatura de transición vítrea, 3% p/p de NaOH.



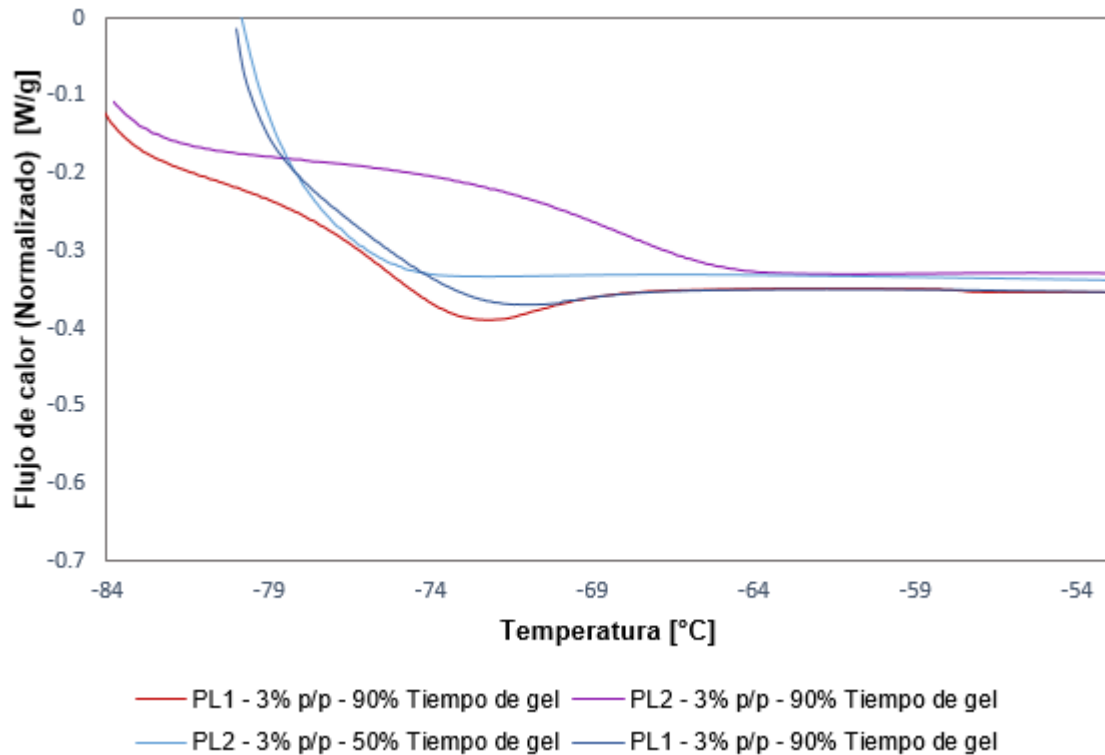
La temperatura de transición vítrea para 3%p/p de NaOH (Ver Figura F2) se reduce al elevar la potencia de PL2 a PL3, al reducir la temperatura de transición el polímero posee más volumen libre, es más flexible y con un grado de polimerización bajo con respecto a PL2.

Figura F3. Temperatura de transición vítrea, 1% p/p de H₂SO₄.



Al incrementarse el nivel de la potencia para H₂SO₄, incrementan los valores de temperatura de transición vítrea, se espera que la cadena polimérica con PL2 sea menos flexible y de mayor grado de polimerización que con PL1; para una misma potencia, el porcentaje de tiempo de gel no afecta la temperatura de transición vítrea de forma significativa, por lo tanto, la cadena polimérica será muy parecida.

Figura F4. Temperatura de transición vítrea, 3% p/p de H₂SO₄.



Los valores de la temperatura de transición vítrea son muy cercanos independientemente de la potencia PL1 o PL2, igualmente sucede al incrementar el tiempo de gel, pero se puede evidenciar que para PL2 con 90% de tiempo de gel, la temperatura de transición vítrea aumenta por lo tanto se espera que sea de mayor grado de polimerización con respecto a los demás.