

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN OILGEL A PARTIR DE
POLIGLICEROL**

**CARLOS MARIO TORRES JIMÉNEZ
SANDRA LORENA SILVA SUPELANO**

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

2014

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN OILGEL A PARTIR DE
POLIGLICEROL**

**CARLOS MARIO TORRES JIMÉNEZ
SANDRA LORENA SILVA SUPELANO**

**Trabajo presentado como requisito de
Ingeniero Químico**

Director

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico Ph. D**

Codirector

**CAROLINA ARDILA SUÁREZ
Ingeniera Química**

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

2014

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Química por brindarnos educación de calidad en la formación como profesionales íntegros.

Al personal del Parque Tecnológico Guatiguará por el apoyo brindado durante la elaboración del presente trabajo.

Al Doctor Gustavo Ramírez Caballero por darnos la oportunidad de emprender este proyecto en el grupo de polímeros y por su acompañamiento.

A la ingeniera Carolina Ardila Suárez por su paciencia, su tiempo, por transmitirnos sus conocimientos, por su acompañamiento constante y absoluta entrega en la realización de este trabajo.

A la ingeniera Diana Alejandra Rojas Avellaneda por sus aportes y su colaboración.

A la Doctora Andrea Juliana Garzón por la colaboración brindada para el desarrollo de este trabajo.

A la química Natalia Bedoya por su colaboración, su tiempo y sus conocimientos compartidos para el desarrollo de este proyecto de investigación.

Dedicado,

A Dios en primer lugar por su luz y guía en este camino, por llenarme de fuerza en momentos difíciles.

A mi papá Pablo Silva Fernández, a mi mamá Sandra Milena Supelano y mi hermano Pedro Daniel Silva, por ser el motor de mi vida, y el más grande apoyo de mis sueños. Gracias por creer siempre en mí, por transmitirme su fortaleza, por sus palabras llenas de amor justo cuando las necesito, por tantas enseñanzas que han hecho de mí lo que soy. Este triunfo, también es de ustedes, los amo con mi alma.

A el mejor de todos los seres humanos que he conocido en esta etapa de mi vida, Carlos Mario Torres J, las palabras de agradecimiento se quedan cortas, fueron muchos años de lucha juntos, de darme la mano en tantas oportunidades, de celebrar y alegrarse con mis triunfos y sufrir conmigo los momentos difíciles de la forma más incondicional, no solo en lo académico, sino en todos los aspectos. Hoy, como alguna vez empezamos llenos de ilusiones, estamos terminando este sueño juntos, con la esperanza que sigamos compartiendo por muchos años más. ¡Lo logramos Carlos!

A Carolina Ardila por su apoyo, paciencia y tempo, por compartir con nosotros sus conocimientos, y por su acompañamiento constante durante el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros de universidad, los que empezaron conmigo este desafío hace varios años en el Socorro, que por tantos momentos compartidos, se convirtieron en mi familia. De todos tengo los mejores recuerdos, especialmente Maritza y Andrea, ¡amigas! Gracias por tantos momentos de risas y lágrimas juntas, las quiero mucho.

Lorena

Dedicado,

A DIOS por darme su mano de bondad en cada uno de los caminos que decido emprender.

A mi madre Martha Lucy Jiménez S. por ser la mujer que inspira mi existencia y alegra mis días. Gracias por brindarme esa sonrisa que me llena de fuerza en los momentos más difíciles, por formarme como una persona íntegra con sus enseñanzas, por guiarme por el camino de la excelencia y por creer siempre en mí. Este triunfo es de nosotros.

A mi hermana Diana Carolina por confiar siempre en mí y estar en los momentos difíciles.

A una gran persona que desde el principio de la travesía por la universidad, me brindó su gran apoyo en cada uno de los momentos vividos, Sandra Lorena Silva S, fueron años donde crecimos como personas y profesionales íntegros que hoy son la base para un futuro acogedor, solo resta dar las gracias por haber confiado en este loco emprendedor, y que nos esperen años llenos de éxitos. ¡Lo logramos Lorena!

A Carolina Ardila por estar en todo el desarrollo de este proyecto, por su tiempo, dedicación, apoyo y su amistad.

A todos mis compañeros que de una u otra manera compartieron este proceso de formación, especialmente a Oscar Ojeda, Brayan Cortés, Cristian Laverde y Tatiana Garnica por estar presentes en esta etapa de mi vida y compartir gratos momentos que quedan en el recuerdo.

Carlos M.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
1.1 POLIGLICEROL.....	21
1.2 ESTERIFICACIÓN.....	22
1.3 ENTRECruzAMIENTO.....	23
1.4 OILGEL.....	25
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.1 REACTIVOS Y MATERIALES	27
2.2 DIAGRAMA DEL PROCESO	27
2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
2.3.1 Polimerización de glicerol y esterificación del poliglicerol.	28
2.3.2 Lavado y secado del poliglicerol éster	29
2.3.3 Entrecruzamiento	29
2.3.4 Curado del material.....	31
2.4 CARACTERIZACIÓN.....	31
2.4.1 Pruebas de absorción	31
2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	31
2.4.3 Espectroscopía infrarroja (IR)	32
2.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	33
3.1 PRUEBAS DE ABSORCIÓN	33
3.1.1 Absorción en Tolueno	33
3.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	35
3.3 ABSORCIÓN SOLUCIÓN TOLUENO-CRUDO AL 10 P/P%.....	37
3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	39

3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	41
4. CONCLUSIONES	44
5. RECOMENDACIONES.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	46
ANEXOS.....	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación de la secuencia de la polimerización del glicerol para obtener poliglicerol lineal [1].	22
Figura 2. Representación abreviada de la polimerización de glicerol para obtener poliglicerol ramificado.	22
Figura 3. Esterificación entre poliglicerol ramificado y ácido oleico.	23
Figura 4. Esquema representativo de algunas reacciones de entrecruzamiento...25	
Figura 5. Descripción del proceso realizado para la obtención y caracterización de los diferentes oilgels.	27
Figura 6. Absorción de tolueno de los experimentos del diseño, original y duplicado.	34
Figura 7. Espectros infrarrojos representativos del diseño de experimentos (ab, a, bc, abc).	40
Figura 8. Termograma DSC de los experimentos a, ab, abc.	41
Figura 9. Termograma TGA de los experimentos a, ab, abc.	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de reacción utilizadas para la polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol	28
Tabla 2. Niveles (alto y bajo) y variables de diseño (aceite de palma, divinilbenceno, estireno)	29
Tabla 3. Diseño de experimentos detallado, se presentan los experimentos a realizar y las variables de diseño	30
Tabla 4. Experimentos, niveles y variable de respuesta del diseño factorial 23. Los factores son aceite de palma (A, p/p%), divinilbenceno (B, p/p%) y estireno (C, p/p%) y la variable de respuesta la absorción [g/g].....	35
Tabla 5. Resultados obtenidos del análisis de varianza, donde se muestra el efecto de cada factor en la variable de respuesta y la interacción entre las mismas.	37
Tabla 6. Prueba de absorción solución Tolueno-crudo liviano del experimento abc.	38
Tabla 7. Prueba de absorción solución Tolueno-crudo pesado del experimento abc.	38

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Cálculo de la relación 1:1 Glicerol-Ácido oléico	50
ANEXO B. Protocolo de síntesis y esterificación del poliglicerol.....	52
ANEXO C. Protocolo de lavado de PGE.....	53
ANEXO D. Pruebas preliminares 1	54
ANEXO E. Pruebas preliminares 2	57
ANEXO F. Protocolo de entrecruzamiento	59
ANEXO G. Características del polímero obtenido	60
ANEXO H. Protocolo de absorción	61
ANEXO I. Resultados de la prueba de absorción en Tolueno	62
ANEXO J. Termograma DSC de poliglicerol éster.....	64
ANEXO K. Termograma TGA poliglicerol éster	65

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE OILGEL APARTIR DE POLIGLICEROL*

AUTORES: CARLOS MARIO TORRES JIMÉNEZ**
SANDRA LORENA SILVA SUPELANO

PALABRAS CLAVES: Oilgel, poliglicerol, Glicerol, Divinilbenceno, ácido oléico, esterificación, entrecruzamiento.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nuevos materiales con características de Oilgel, a partir de poliglicerol. Se busca darle valor agregado a este polímero por medio de su reacción con ácido oléico, de donde se obtiene poliglicerol éster, punto de partida para la síntesis de éste material.

Un oilgel se caracteriza por tener una estructura interna de red que le permite absorber componentes no polares y además no disolverse en ellos; este tipo de estructura se consigue mediante múltiples y simultáneas reacciones de entrecruzamiento efectuadas entre el éster de poliglicerol, Estireno y aceite de palma, mediante el uso de Divinilbenceno como agente entrecruzante. Las sustancias involucradas en la reticulación fueron escogidas con el fin de mejorar la capacidad de absorción del material, y para darle mejor manipulación.

Se estudió la capacidad de absorción de Tolueno de los oilgels obtenidos, encontrando resultados de materiales que llegaron a absorber hasta 30 veces su peso. Asimismo se probó su desempeño en una solución crudo-tolueno en donde se observaron absorciones satisfactorias. Con base en estos resultados se estableció que la cantidad de agente entrecruzante tiene gran influencia sobre la capacidad de absorción del material. Los materiales finales se caracterizaron determinando sus transiciones vítreas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la pérdida de peso en función de la temperatura por análisis termogravimétrico (TGA).

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Carolina Ardila Suárez

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OILGEL FROM POLYGLYCEROL^{*}

AUTHORS: CARLOS MARIO TORRES JIMÉNEZ^{**}
SANDRA LORENA SILVA SUPELANO

KEYWORDS: Oilgel, polyglycerol, glycerol, Divinylbenzene, oleic acid, esterification, crosslinking.

DESCRIPTION

In this work we synthesized and characterized new materials with characteristics of Oilgel, from polyglycerol. It seeks to add value to this polymer by reaction with oleic acid, from which is obtained polyglycerol ester starting point for the synthesis of this material.

A oilgel is characterized by an internal network structure that allows it to absorb non-polar components and it does not dissolve in them ; this type of structure is achieved by multiple and simultaneous cross-linking reactions carried out between the polyglycerol ester and palm oil Styrene , Divinylbenzene using as crosslinking agent . The substances involved in the crosslinking were chosen in order to improve the absorption capacity of the material, and to provide better handling.

The absorption capacity of the oilgels obtained from Toluene was studied, finding materials results reached absorb up to 30 times its weight. Furthermore, their performance was tested in a oil - toluene solution in which absorptions are found satisfactory. Based on these results it was determined that the amount of crosslinking agent greatly influences the absorption capacity of the material. Final materials were characterized by determining their glass transitions by differential scanning calorimetry (DSC) and the weight loss as a function of temperature by thermogravimetric analysis (TGA)

^{*} Thesis to achieve

^{**} Faculty of Engineering Physicochemical. School of Chemical Engineering . PhD .Director Emilio Ramirez Gustavo Caballero. Co : Mr. Suárez Carolina Ardila

ABREVIATURAS

DVB	Divinilbenceno
PGE	Poliglicerol éster
IR	Espectroscopía Infrarroja
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
EXP	Experimento

INTRODUCCIÓN

Un 10% p/p de la producción total de biodiesel es glicerol. Esta cantidad considerable de glicerol puede ser aprovechada en la obtención de nuevos materiales de utilidad industrial [1]. Dentro de estos materiales se encuentran los oilgels o absorbentes de solventes no polares, que aparecen como una oportunidad para aportar un valor agregado al glicerol. El poliglicerol es el polímero base en la síntesis de oilgels llevada a cabo en este trabajo, el cual es obtenido mediante la polimerización del glicerol y está formado por cadenas poliméricas lineales y ramificadas, de estructura central éter, además de una gran cantidad de grupos hidroxilos terminales [1]. El propósito de esta investigación fue la modificación del poliglicerol, tomando ventaja de los grupos hidroxilos externos del polímero para obtener una red polimérica que tenga un carácter hidrofóbico, además evaluar si se requiere de la adición de otros componentes a la red polimérica con el fin de obtener estructuras estables, manejables, con posibilidades de reutilización y que absorban solventes no polares.

En la actualidad, los problemas de separación de sustancias en la industria, y las técnicas utilizadas, constituyen uno de los mayores desafíos del sector químico y ha venido creciendo en forma exponencial en los últimos años, en respuesta a los requerimientos de la industria en varios aspectos como valor y calidad del producto final, disminución de la toxicidad, entre otros. De un buen proceso de separación además de los beneficios mencionados, se puede resaltar el aprovechamiento de materiales y disminución del impacto ambiental. Un oilgel como el propuesto en este estudio, puede responder a las necesidades expuestas; para obtenerlo, se planteó una ruta de síntesis que consiste en partir de poliglicerol modificado con ácido oléico, y mediante el empleo de sustancias apropiadas, formar redes de polímero aptas para la absorción.

Con base a experimentos preliminares, se determinó que las propiedades finales de un oilgel sintetizado a partir del glicerol dependen de la cantidad de agente entrecruzante y de la adición de otros monómeros que incrementan la estabilidad y absorción del oilgel final.

Como estrategia experimental se estudió el efecto de la cantidad de agente entrecruzante, la adición de monómeros vinílicos como el estireno y de aceites vegetales, en las propiedades finales de los materiales. Para esto, se planteó un diseño factorial 2^k , que permite determinar el efecto de cada una de las variables descritas en la capacidad de absorción de los oilgels.

La importancia de este proyecto radica en que un oilgel con las características buscadas, representaría una opción novedosa y viable para sistemas donde se necesite extraer componentes no polares. Más que una solución a un problema puntual, este trabajo explora una de las posibilidades que existen para sacar provecho al poliglicerol, con la ventaja adicional de que hasta donde se conoce, no ha habido ningún trabajo previo acerca de síntesis de oilgel a partir de poliglicerol.

Este trabajo de investigación está estructurado en cuatro partes principales. En la primera sección se presentan los fundamentos teóricos de la polimerización del glicerol, las reacciones de esterificación del poliglicerol, las características del poliglicerol éster obtenido, se realiza una revisión bibliográfica que permite establecer las posibles reacciones del poliglicerol éster con entrecruzantes y monómeros vinílicos para la obtención de estructuras poliméricas entrecruzadas y se finaliza con la descripción de las características y propiedades que debe presentar un material absorbente de sustancias no polares. En segundo lugar, se plantea la metodología experimental aplicada en el proceso de polimerización del glicerol, las reacciones de esterificación para pasar de un carácter hidrofílico a uno hidrofóbico del poliglicerol y las reacciones de polimerización en cadena para formar estructuras entrecruzadas, el montaje utilizado y el diseño de experimentos

empleado. En el apartado de resultados y análisis de resultados se presentan las diferentes propiedades finales de los materiales sintetizados y el análisis de los experimentos planteados, caracterizados mediante pruebas de hinchamiento, espectroscopia infrarroja, así como un Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Finalmente se presentan los anexos que contienen las pruebas preliminares realizadas y los cálculos más destacados durante la realización del proyecto.

El presente trabajo se encuentra enmarcado dentro de un proyecto del Grupo de Investigación en polímeros de la UIS que busca encontrar estructuras poliméricas complejas a partir del glicerol, que valorizarían este co-producto de la industria del biodiesel. Específicamente, surge de experiencias previas del Grupo de Investigación, ya que se ha venido trabajando en la síntesis de hidrogeles, estructuras análogas caracterizadas por la absorción de agua, encontrando buenos resultados [2].

Con el desarrollo de este proyecto se busca sintetizar y caracterizar un material con propiedades de oilgel, haciendo un aporte a las investigaciones del Grupo de Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, y dejando abierta la posibilidad para futuros estudios en esta materia.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 POLIGLICEROL

Los combustibles fósiles atienden mayoritariamente las necesidades energéticas mundiales, razón por la cual su producción está en constante aumento, sin embargo, estos combustibles tienen varias desventajas, debido a que no son renovables y son fuente de contaminación, por tanto surge la necesidad de buscar alternativas energéticas que permitan solucionar esta problemática [3]. Entonces crece de forma exponencial la industria de los biocombustibles con producciones anuales que superan los 1.2 millones de toneladas por año en 2010. Dentro de los biocombustibles, uno de los más producidos es el Biodiesel formado a partir de la transesterificación de aceites vegetales con un alcohol ligero en presencia de un catalizador alcalino, obteniendo como subproducto el glicerol.

El glicerol tiene múltiples aplicaciones, desde la elaboración de cosméticos y medicamentos, hasta la industria textil [1]. En el campo de los polímeros también tiene amplio rango de usos, entre los que se destaca la producción y modificación de poliuretanos [4], síntesis de hidrogeles [2], entre otros. En el caso de este trabajo, el glicerol es la materia prima principal, que mediante una reacción de polimerización, catalizada con ácido sulfúrico, se transforma en poliglicerol [ver figuras 1,2]. El poliglicerol posee una estructura formada por una columna éter y múltiples grupos hidroxilos terminales, que le otorgan un carácter hidrofílico. Los grupos hidroxilos terminales que posee el poliglicerol le permiten ser una estructura llamativa como punto de partida para la síntesis de estructuras poliméricas más complejas.

Figura 1. Representación de la secuencia de la polimerización del glicerol para obtener poliglicerol lineal [1].

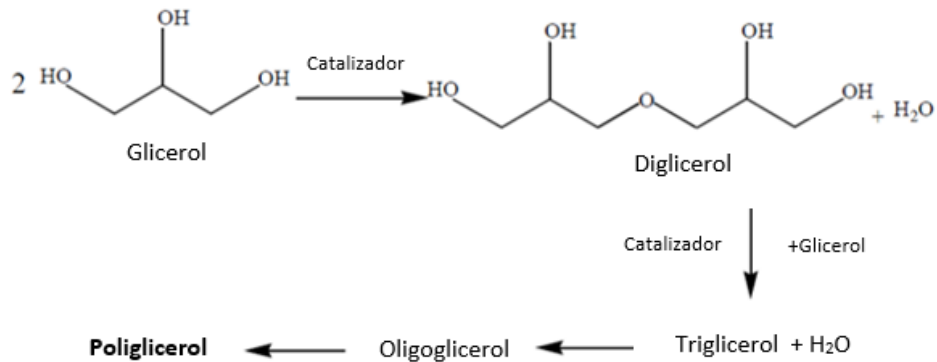
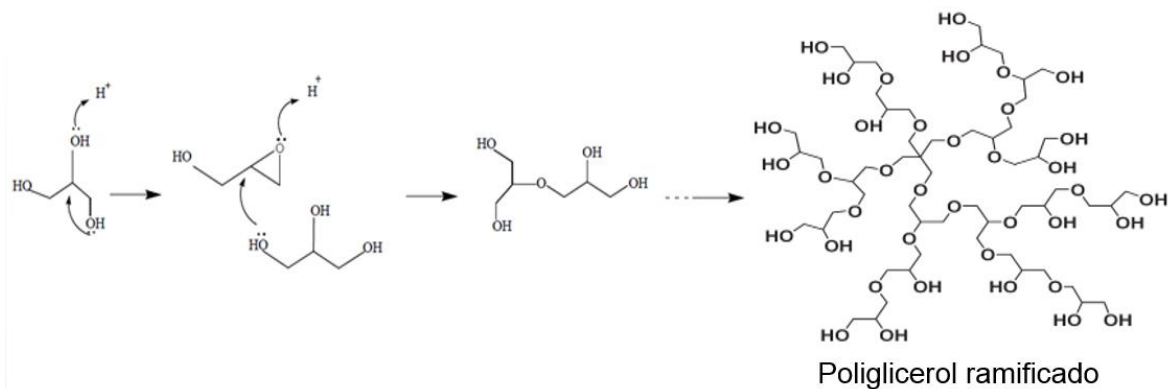


Figura 2. Representación abreviada de la polimerización de glicerol para obtener poliglicerol ramificado.



Fuente: Autores

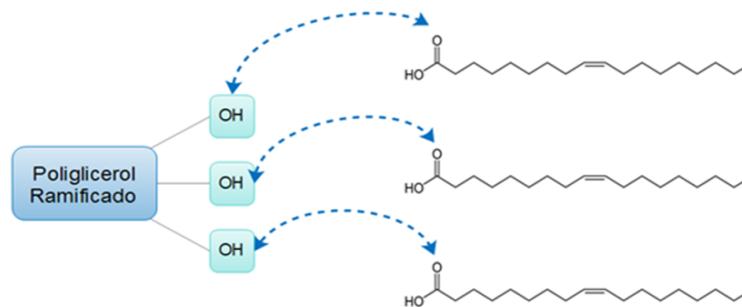
1.2 ESTERIFICACIÓN

La reacción de esterificación, en el caso del presente trabajo de investigación, se lleva a cabo entre los grupos hidroxilo terminales del poliglicerol con los grupos carboxilo de un ácido, en presencia de un catalizador ácido homogéneo, para dar lugar a un éster.

La funcionalización del poliglicerol se hace mediante el ácido oléico, que tiene una estructura con presencia de insaturaciones, brindando una posibilidad de futuros entrecruzamientos.

Como resultado de la esterificación se produce poliglicerol éster, que para las exigencias del proyecto requiere ser hidrofóbico, razón por la cual se emplea una relación 1:1 entre poliglicerol y ácido oleico, obteniendo así un PGE, que en teoría, no presenta grupos hidroxilo, y por lo tanto no es soluble en agua. El PGE es la estructura inicial en la ruta para obtener el oilgel.

Figura 3. Esterificación entre poliglicerol ramificado y ácido oleico.



Fuente: Autores

1.3 ENTRECruzAMIENTO

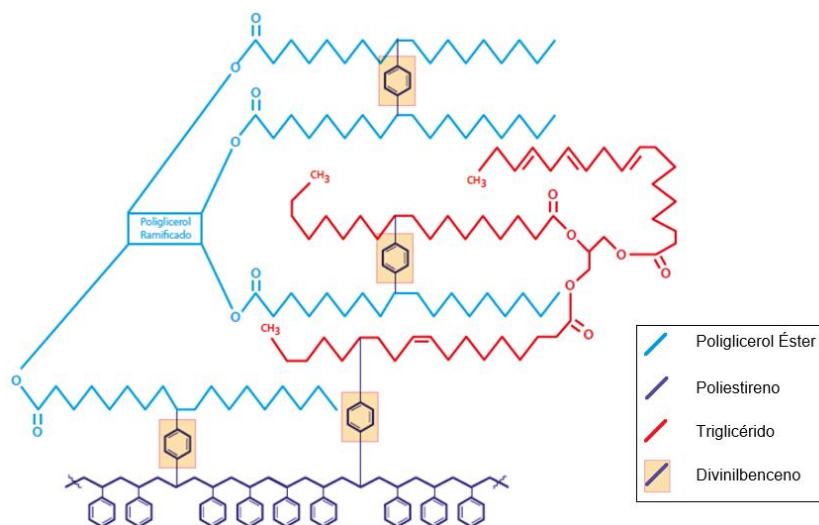
Estudios previos evidencian la existencia de reacciones de entrecruzamiento de aceites vegetales con Divinilbenceno y Estireno [5,6]. Los materiales obtenidos en estos estudios muestran el papel fundamental que desempeña el Divinilbenceno en el entrecruzamiento, la importancia que tiene el Estireno sobre la estructura de la muestra, y el aporte que dan los aceites vegetales en la disminución de la rigidez del material a obtener [7]. Acorde con lo expuesto anteriormente, este trabajo estudia los múltiples entrecruzamientos posibles entre las variables de diseño (entrecruzamiento PGE-DVB, DVB-Estireno, triglicérido-DVB, etc) teniendo en común el Divinilbenceno como agente entrecruzante y el peróxido de benzoilo

como iniciador. Estos entrecruzamientos simultáneos, llevan a tener una estructura interna de red que permite absorber y retener componentes no polares.

Para que la reticulación propuesta sea posible, las insaturaciones de los materiales involucrados, juegan un papel importante, ya que éstas son la condición principal para que el divinilbenceno actúe como agente entrecruzante. Mediante una reacción en cadena, iniciada por el peróxido de benzoilo (que aporta radicales libres), el divinilbenceno interactúa en las insaturaciones presentes. Por ejemplo, en el PGE (poliglicerol modificado) el divinilbenceno reacciona en las insaturaciones aportadas por el ácido oléico, creando una red polimérica entrecruzada; de forma similar, en los experimentos donde está presente el PGE, Divinilbenceno, Estireno y el aceite de palma, el agente entrecruzante reacciona de forma aleatoria en las distintas insaturaciones, dando lugar a la estructura de red propuesta. Simultáneamente ocurre una reacción iniciada también con el peróxido de benzoilo, que permite la formación de poliestireno a partir de la reacción del estireno, éste poliestireno participa también en la formación de reticulaciones.

El resultado del proceso de entrecruzamiento expuesto, es la formación de una red con distintas características, que van a ser determinantes en la capacidad de absorción del material [5,6].

Figura 4. Esquema representativo de algunas reacciones de entrecruzamiento.



Fuente: Autores

1.4 OILGEL

Un oilgel es una estructura polimérica entrecruzada y ramificada, que no se disuelve en componentes no polares y que tiene la capacidad de absorberlos. Se caracteriza por ser oleófilo e hidrófobo. La estructura de gel consta de una red elástica y un espacio intersticial, en donde se retienen los componentes no polares [8].

El carácter hidrofóbico además de la afinidad a componentes no polares, permite un amplio rango de aplicaciones posibles, entre las cuales se encuentran: purificación de agua, separación de ácidos grasos de agua y tolueno y principalmente en la recuperación de petróleo en casos de derrame accidental de éste en corrientes de agua [9-11].

Las propiedades que se esperan encontrar en el oilgel que se va a sintetizar son: una tasa de absorción rápida de solventes no polares, alta capacidad de

absorción, y densidad más baja en comparación con el agua para flotar con o sin aceite absorbido[12].

En materia de oilgels, existen algunos reportes de estudios realizados en torno a la síntesis y caracterización de estos materiales, a partir de distintos compuestos y en diferentes condiciones de reacción, todos con el fin de evaluar y mejorar la capacidad su absorción. Por ejemplo, se encuentra la síntesis de este tipo de absorbentes, sintetizados a partir de acrilatos polimerizados por irradiación de haz de electrones, usando como iniciador el peróxido de dibenzoilo y como agente entrecruzante el 1,1,1-Trimetilolpropano [12]. Otro estudio registra la copolimerización y la reticulación del metacrilato de cinnamoyloxyethyl (CEMA) con acrilato de octadecilo (ODA) [13]. Así como la síntesis de polímeros de acrilato reticulado a diferentes concentraciones de etilenglicol diacrilato (EGDA) y dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) a través de la iniciación catalítica o por irradiación de haz de electrones, en donde el objetivo era sintetizar nuevos polímeros para absorción de aceite en presencia de diferentes tipos de agentes de reticulación, de iniciación química o técnicas de irradiación [8].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

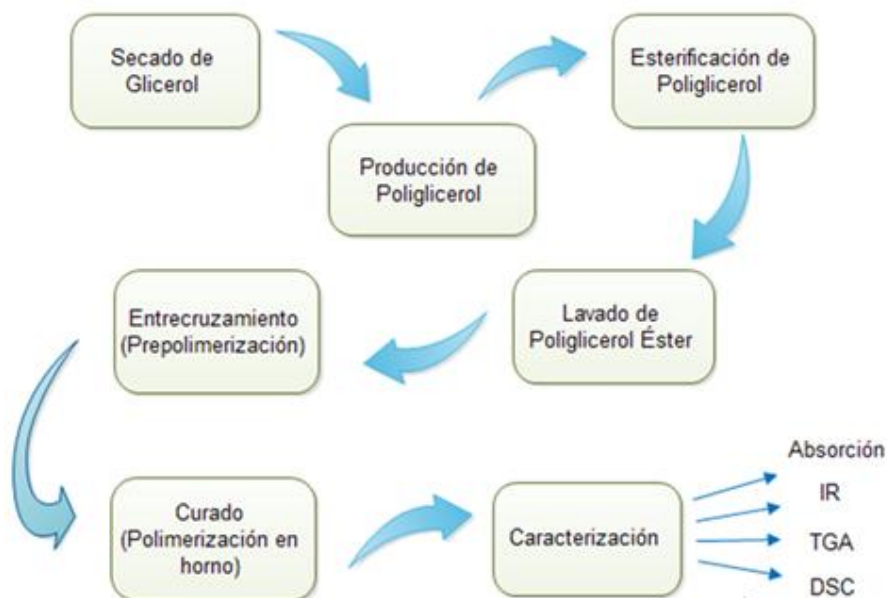
2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

La experimentación se desarrolló usando glicerol al 85% v/v (Merck), ácido sulfúrico al 95% de pureza (Merck), Divinilbenceno (Merck), Estireno (Merck), Peróxido de benzoilo (Merck), ácido oleico comercial y aceite de palma comercial.

2.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

En la figura 5 se muestra la secuencia del trabajo realizado.

Figura 5. Descripción del proceso realizado para la obtención y caracterización de los diferentes oilgels.



Fuente: Autores

2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.3.1 Polimerización de glicerol y esterificación del poliglicerol. Se emplearon los siguientes reactivos: glicerol seco, ácido sulfúrico como catalizador y ácido oléico. El montaje de laboratorio usado para la síntesis del oilgel consta de un reactor con capacidad de 50 mL, de tres boquillas para la entrada de nitrógeno, para ubicar el termómetro de control de temperatura interna y para el ingreso de los reactivos. Este reactor se ubicó en un baño de aceite mineral sobre una plancha de calentamiento. El reactor presenta una salida lateral la cual lo conecta a un condensador que a su vez, se encuentra conectado a una bomba de vacío con trampa (ver figura B1). El montaje se encuentra diseñado de tal forma que el equilibrio de las reacciones se desplace hacía la formación del producto principal.

El poliglicerol se preparó mediante una reacción de polimerización usando como catalizador ácido sulfúrico; posteriormente, cumplida la polimerización, se agrega el ácido oleico para iniciar la esterificación, utilizando como catalizador el mismo ácido sulfúrico. Estas reacciones se realizan a las siguientes condiciones:

Tabla 1. Condiciones de reacción utilizadas para la polimerización del glicerol y esterificación del poliglicerol

Temperatura	160°C
Presión de la bomba	22 in Hg
Cantidad de glicerol	10 mL
Cantidad de catalizador	4.8% de la cantidad de glicerol
Cantidad de ácido oléico	11.8 g*

*En el anexo A se realiza el procedimiento para el cálculo de la cantidad de ácido oléico.

El protocolo y montaje para la síntesis y esterificación del poliglicerol se presenta en el anexo B.

2.3.2 Lavado y secado del políglicerol éster. Al políglicerol éster obtenido, se le debe realizar un lavado, para garantizar la eliminación del catalizador (ácido sulfúrico), con el fin de evitar su intervención en el proceso de entrecruzamiento. El protocolo de lavado se puede verificar en el anexo C. Una vez lavada, la muestra entra a un proceso de secado en el horno durante 24 horas a 80°C.

2.3.3 Entrecruzamiento. En esta etapa se emplearon como reactivos: el políglicerol éster obtenido en el paso anterior, aceite de palma, Divinilbenceno como agente entrecruzante, Estireno y peróxido de Benzoilo como iniciador.

Se propone establecer la influencia de cada reactivo y sus cantidades en las propiedades del material final obtenido, para esto se plantea un diseño de experimentos 2^3 .

Las variables fueron escogidas con base en las pruebas preliminares (Ver anexo D) tomando aquellas que presentaron mayor influencia sobre el material (ver tabla 2); asimismo se decidió que la variable de respuesta es el hinchamiento que sufre el material al someterse a diferentes pruebas de absorción.

Tabla 2. Niveles (alto y bajo) y variables de diseño (aceite de palma, divinilbenceno, estireno)

Variables	Bajo (-)	Alto (+)
Aceite de palma	Sin aceite de palma	Con aceite de palma 20 p/p%
Divinilbenceno	5 p/p %	10% p/p %
Estireno	Sin estireno	Con estireno 10 p/p %

En la tabla 3 se expone en detalle el total de experimentos a realizar y sus proporciones.

Tabla 3. Diseño de experimentos detallado, se presentan los experimentos a realizar y las variables de diseño

	A	B	C
1	-	-	-
a	+	-	-
b	-	+	-
c	-	-	+
ab	+	+	-
ac	+	-	+
bc	-	+	+
abc	+	+	+

En donde A representa la cantidad de aceite de palma, B es la cantidad de Divinilbenceno, y C es la cantidad de Estireno; además, (+) y (-) representan nivel bajo y alto de las variables del diseño de experimentos.

De este diseño factorial de experimentos 2^3 , resultan 8 pruebas en donde se combinan diferentes proporciones de las tres variables escogidas con el fin de analizar como se ve afectada la variable de respuesta, es decir, el hinchamiento del material. Todas las pruebas se realizan por duplicado.

La cantidad de masa a entrecruzar, escogida a partir de las pruebas preliminares (ver anexo E) fue de 2,4 g, y se escogió una proporción de poliglicerol éster 80% y aceite de palma 20%, cuando éste último está incluido.

Para esta parte del desarrollo experimental, se empleó un reactor de 100 mL de una boquilla, un agitador magnético, un baño de aceite y una plancha de calentamiento, de acuerdo al protocolo en el anexo F.

2.3.4 Curado del material. El proceso de polimerización se continúa en el horno, donde la muestra es llevada durante 24 horas a una temperatura de 100°C, tiempo establecido por las pruebas preliminares (ver anexo D).

Posteriormente, la muestra es sometida a pruebas de absorción y a caracterización.

2.4 CARACTERIZACIÓN

2.4.1 Pruebas de absorción. La prueba de absorción es la que indica de forma directa la funcionalidad del material sintetizado, evaluando si los objetivos propuestos y los resultados esperados teóricamente, se cumplen en la práctica.

En este caso, las propiedades de absorción de los oilgels, se examinan usando Tolueno, líquido incoloro e inflamable de olor característico, que se evapora cuando se expone al aire y es insoluble en agua además de ser un compuesto no polar. Debido a su baja viscosidad y densidad, puede considerarse parte de los contaminantes orgánicos a base de aceite y como combustible. Así, los escurrimientos de tolueno en cuerpos de agua causan contaminación similar a otros residuos de aceite [14].

Adicionalmente se evaluó el desempeño del oilgel con mejores capacidades de absorción de tolueno, tanto en una solución crudo liviano-tolueno como crudo pesado-tolueno [8].

2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) permite estudiar qué ocurre cuando un polímero es calentado, mediante el análisis de sus transiciones térmicas.

La principal transición térmica que se estudia es la transición vítrea, de donde se extrae la temperatura de transición vítrea (T_g), característica exclusiva de los polímeros, y propia de cada material.

Para este análisis se utilizó el equipo DSC Discovery, TA Instruments, Inc. Las mediciones se llevaron a cabo de manera modulada, con una temperatura de amplitud modulada de 1°C y un periodo de 60 segundos, en un rango de temperaturas de -90°C hasta 300°C , a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de nitrógeno de $50\text{ mL}/\text{min}$.

2.4.3 Espectroscopía infrarroja (IR). La espectroscopía infrarroja es utilizada para identificar la composición de polímeros, para monitorear los procesos de polimerización, para caracterizar la estructura del polímero, para examinar las superficies de polímero y para investigar los procesos de degradación del polímero [15]. En este caso, las muestras de oilgel fueron pasadas por un espectrómetro Shimadzu 8400s en modo transmitancia en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} , teniendo como resultado un espectro que revela las bandas de absorción características del material y de esta manera permite establecer los grupos funcionales presentes.

2.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA). El análisis termogravimétrico permite realizar un seguimiento de la variación del peso del polímero en función del tiempo y temperatura. El análisis se llevó a cabo en un equipo TGA Discovery, TA Instruments, Inc., en un rango de temperaturas de 20 a 300°C a una velocidad constante de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmósfera de nitrógeno ($50\text{ ml} / \text{min}$) con el fin de evitar la degradación termo oxidativa.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el anexo G se presenta el análisis de las características físicas de los materiales sintetizados, con base a la presencia y nivel de cada una de las variables de diseño.

3.1 PRUEBAS DE ABSORCIÓN

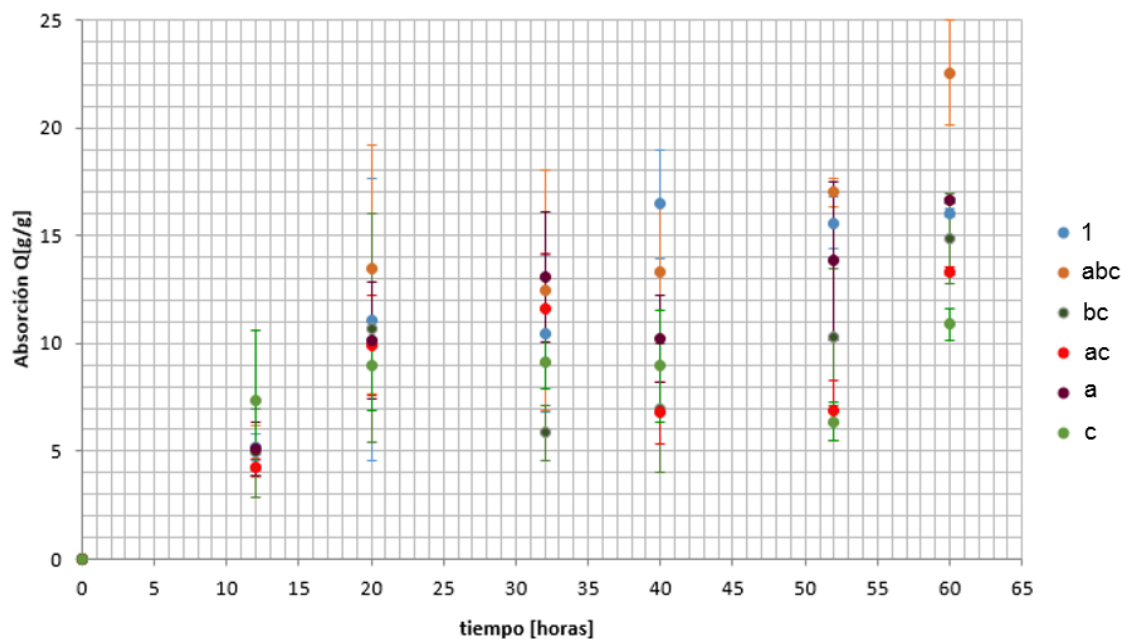
3.1.1 Absorción en Tolueno. Las pruebas de absorción, realizadas por duplicado al material, según el protocolo expuesto en el anexo H, permiten identificar los experimentos con mejor desempeño como absorbentes de compuestos no polares, en este caso, Tolueno.

La mayor parte de los materiales presentaron absorciones satisfactorias (Ver anexo I), sin embargo, los experimentos ab y b son descartados debido a que no pudieron superar la etapa de lavado, en donde el material presenta un fraccionamiento, de modo que queda disminuido a partículas de difícil manipulación.

También se destaca el oilgel correspondiente al experimento abc que presenta los mejores resultados de absorción, llegando a absorber cerca de 30 veces su propio peso. Este comportamiento es, posiblemente, en respuesta a la presencia de la combinación divinilbenceno-estireno, que permite conformar una red con capacidad de retener grandes cantidades de sustancia. Además, la presencia de aceite de palma, aporta otra cualidad a este oilgel: le permite ser un material con textura compacta y fácil de manipular.

Los resultado de absorción permiten hacer varias observaciones importantes: los materiales que tuvieron mayores absorciones son aquellos cuya cantidad de agente entrecruzante fue de 10% lo que quiere decir que esta cantidad de Divinilbenceno, permite tener una estructura bien entrecruzada para absorber y con espacio libre suficiente para albergar la sustancia absorbida.

Figura 6. Absorción de tolueno de los experimentos del diseño, original y duplicado.



La efectividad del oilgel sintetizado puede evaluarse, comparando su máxima capacidad de absorción con la de materiales absorbentes de otros estudios. Se tienen reportes de capacidad máxima de absorción de 15 g absorbidos/g de absorbente [14], 33 g absorbidos/g de absorbente [16], 18 g absorbidos/g de absorbente [12] que, comparados con el promedio obtenido en este estudio (22 g absorbidos/g de absorbente), figura 6, resultan ser similares a los resultados expuestos, lo que quiere decir que se trata de un material, en general, con buenas capacidades para absorción con la ventaja adicional de ser sintetizado a partir de monómeros en su mayoría, renovables.

3.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se realiza, utilizando los resultados obtenidos en la prueba de absorción en tolueno (ver anexo I). La tabla 6 presenta la cantidad de tolueno absorbido, variable de respuesta escogida y con la cual se realizó el análisis estadístico indicando de forma directa el desempeño del material. Los datos de absorción trabajados fueron los correspondientes a 60 horas, tiempo en el cuál todos los experimentos presentaron su máximo de absorción. Para determinar la significancia de las variables escogidas en el diseño de experimentos, sobre la variable de respuesta, se escogió el análisis de varianza ANOVA, mediante el software Design –Expert 9.0.2.

Tabla 4. Experimentos, niveles y variable de respuesta del diseño factorial 2³. Los factores son aceite de palma (A, p/p%), divinilbenceno (B, p/p%) y estireno (C, p/ p%) y la variable de respuesta la absorción [g/g]

Experimentos	A	B	C	Absorción [g/g]	
(1)	-	-	-	16.041 ± 0.1768	
a	+	-	-	16.611 ± 0,1184	
b	-	+	-	0	
ab	+	+	-	0	
c	-	-	+	10.874 ± 0.7296	
ab	+	-	+	13.333 ± 0.2057	
bc	-	+	+	19.028 ± 2.097	
abc	+	+	+	22.558 ±2.430	
Factores			Niveles		
			-	+	
A			0 p/p%	20 p/p%	
B			5p/p%	10 p/p%	
C			0p/p%	10 p/p%	

Para el análisis de varianza (ANOVA) se escogió un nivel de significancia del 5%. Esto con el fin de evaluar la contribución de cada variable y eliminar los efectos de las demás.

El análisis de varianza para el diseño factorial se presenta en la Tabla 5. Los resultados de este diseño experimental muestran que el principal factor que afecta la absorción es la interacción Divinilbenceno-Estireno, después el estireno, seguido por el Divinilbenceno. El efecto de los otros factores y las demás interacciones son no significantes en la capacidad de absorción del material, bajo las condiciones evaluadas. Cabe destacar que el efecto que el aceite de palma tiene sobre la variable de respuesta, no es representativo en ninguna de las proporciones utilizadas, por lo tanto, su presencia en los materiales cumple solo la función de dar una apariencia de gel disminuyendo la rigidez del polímero final.

La interacción DVB – estireno tiene un efecto positivo en la absorción de los materiales ya que hay una mayor probabilidad de que las cadenas de poliestireno entrecrucen con las otras fases del polímero permitiendo volúmenes libres con capacidad de albergar solvente dentro de la estructura, además la estructura aromática del poliestireno junto con las cadenas hidrocarbonadas de los demás monómeros permiten mayor afinidad del polímero con el solvente no polar, en este caso, tolueno.

El experimento c presenta un efecto negativo en la absorción del material debido a que probablemente, la cantidad de divinilbenceno presente no es suficiente para entrecruzar la cadena creciente de poliestireno por consiguiente no habría suficientes volúmenes libres para albergar solvente dentro del polímeros. El experimento b también presenta un efecto negativo en la absorción, posiblemente debido a que la cantidad de divinilbenceno presente conlleva a una alta densidad de entrecruzamiento del poliglicerol ester y no permite que el polímero pueda albergar solvente dentro de su estructura.

Tabla 5. Resultados obtenidos del análisis de varianza, donde se muestra el efecto de cada factor en la variable de respuesta y la interacción entre las mismas.

Factores	Efecto	Valor P negativo	Valor F
A	0.057031	0.1424	2.65
B	-3.20812	0.0186*	8.67
C	-2.51651	0.0024*	19.17
Ab	-5.70314E-003	0.4977	0.50
Ac	-0.019742	0.1840	2.11
Bc	+0.39998	0.0001*	48.07
Abc	+5.83692E-003	0.4030	0.78

*Significancia: valor P < 0,05

3.3 ABSORCIÓN SOLUCIÓN TOLUENO-CRUDO AL 10 P/P%

Se realizó una prueba más de absorción al oilgel obtenido del experimento abc, es decir, el que contiene cantidades máximas de Estireno, Divinilbenceno y aceite de palma. Se escogió este material debido a que mostró mayor capacidad de absorción en la prueba con tolueno.

La prueba consistió en sumergir el material en una solución al 10% (p/p) de crudo en tolueno durante 90 horas, condiciones tomadas de estudios hechos por otros autores [8]. Las condiciones de la prueba y los resultados se encuentran a continuación:

Tabla 6. Prueba de absorción solución Tolueno-crudo liviano del experimento abc.



Tipo de crudo	Liviano
Tiempo de absorción	90 horas
Peso inicial de la muestra	0,0586 g
Peso final de la muestra	0,1262 g
Porcentaje de absorción	117%
Absorción de aceite Q=W/Wo	2,15 g/g
Oilgel luego de la absorción	

Tabla 7. Prueba de absorción solución Tolueno-crudo pesado del experimento abc.

Tipo de crudo	Pesado
Tiempo de absorción	90 horas
Peso inicial de la muestra	0,0694 g
Peso final de la muestra	0,1089 g
Porcentaje de absorción	56,9%
Absorción de aceite Q=W/Wo	1,57 g/g
Oilgel luego de la absorción	

De los resultados se puede concluir que el oilgel cumple su función de absorción y tiene hinchamiento tanto en la solución con crudo liviano, como pesado; sin

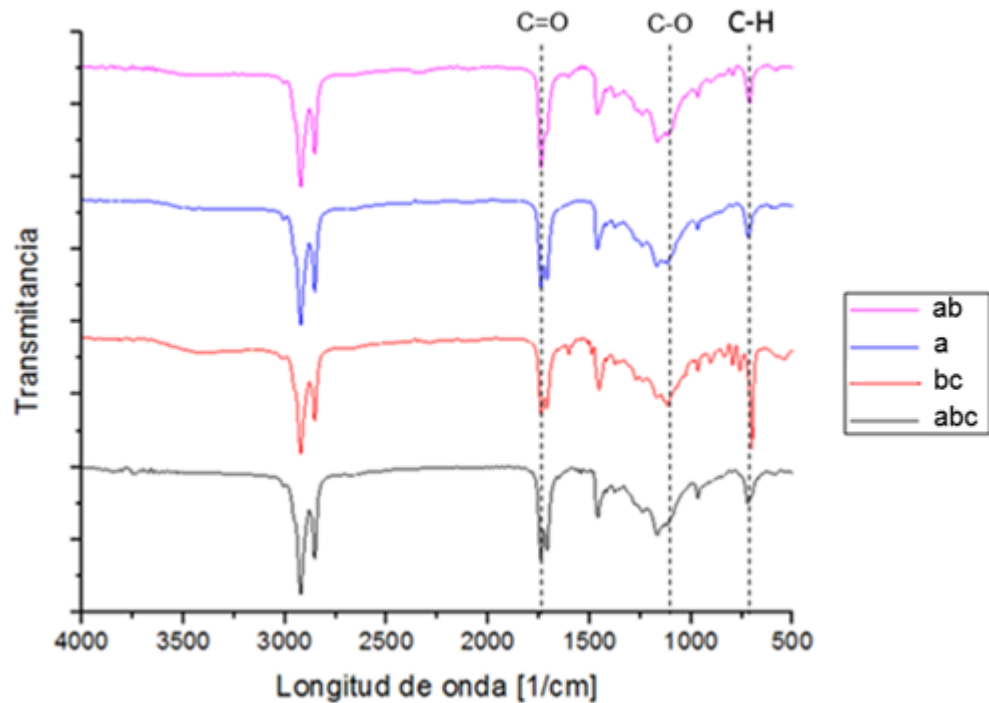
embargo, se observa que la absorción con crudo pesado es menor, debido a que la viscosidad propia de este crudo genera una mayor dificultad de difusión a través de las paredes del oilgel, y por lo tanto se limita su poder de absorción, este análisis se puede realizar si comparamos el comportamiento de los materiales durante el mismo tiempo. Además, el color de los materiales después de la prueba, da la sensación visual que efectivamente aloja en su interior parte de la solución en la que se introdujo.

3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los espectros infrarrojos obtenidos para las 8 muestras del diseño factorial 2^3 presentan señales características en común: inicialmente, dos señales entre $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la vibración -C-H alcano, debido a la presencia de cadenas carbonadas en el aceite de palma, ácido oléico y poliglicerol. Posteriormente, se registra una banda en 1735 cm^{-1} que refleja la presencia de ésteres, ratificando la reacción llevada a cabo entre los grupos carboxilos del ácido oléico y los grupos hidroxilos que hacen parte de la estructura del poliglicerol. En 1100 cm^{-1} se revela el estiramiento C-O, que en este caso se refiere al grupo éter, que corresponde a la columna éter característica del poliglicerol. La presencia de aromáticos (monómeros: Divinilbenceno, Estireno-si es el caso-) se pone en evidencia en los picos entre 700cm^{-1} y 750cm^{-1} .

En la figura 7 se exponen cuatro espectros representativos, escogidos del diseño de experimentos que permiten ver el comportamiento de las bandas características según la cantidad de reactivos presentes en el oilgel.

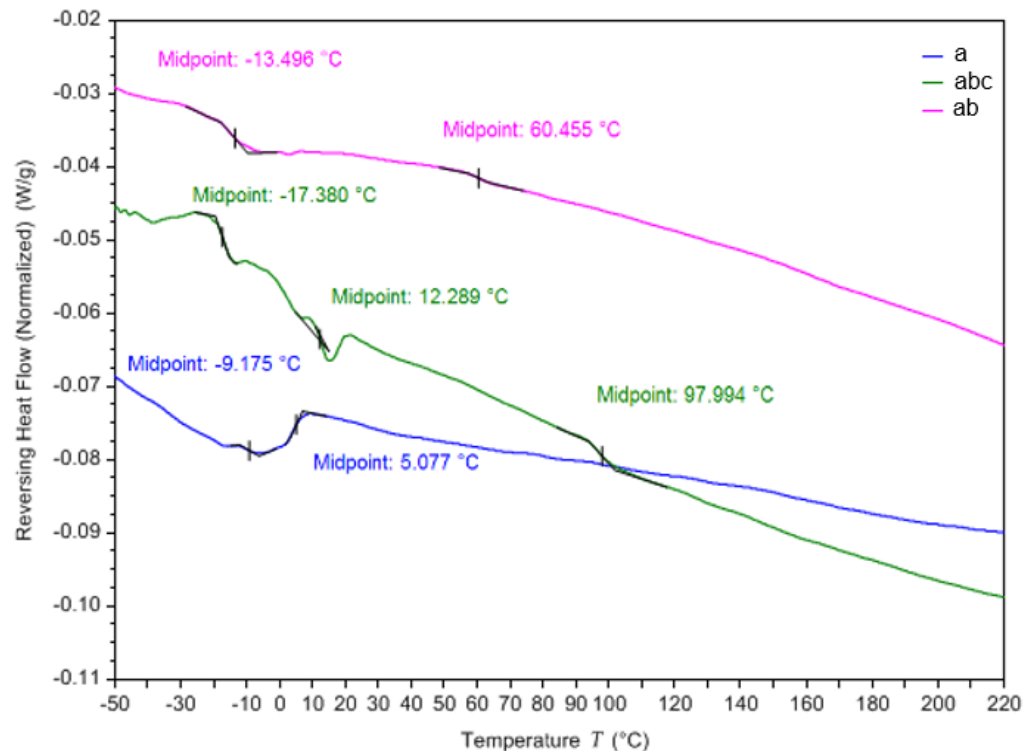
Figura 7. Espectros infrarrojos representativos del diseño de experimentos (ab, a, bc, abc).



El divinilbenceno puede entrecruzar, ya sea en las insaturaciones presentes en el poliglicerol éster como en el triglicérido, así como en la red creciente de poliestireno; por tanto, la ausencia de alguna variable de diseño, incrementa la probabilidad de reacción entre las variables disponibles. Por ejemplo, en el caso del experimento bc, el cual presenta cantidad máxima de divinilbenceno y con presencia de estireno pero no del triglicérido, el divinilbenceno tiene mayores probabilidades de entrecruzar las cadenas crecientes de poliestireno ya que en la masa reaccionante no se encuentran presentes las insaturaciones del aceite de palma. Lo anterior se ve evidenciado en que, para el experimento bc, el pico presente entre $700 - 750 \text{ cm}^{-1}$, presenta una menor transmitancia comparado con los demás experimentos del diseño.

3.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Figura 8. Termograma DSC de los experimentos a, ab, abc.



En la gráfica arrojada por el DSC, se observa el comportamiento de tres materiales sintetizados escogidos del diseño de experimentos para mostrar sus principales transiciones térmicas. Se observa, según los tres termogramas, que hay más de una transición vítrea en cada material. Una posible explicación que será estudiada en trabajos posteriores es que el oilgel sintetizado hace parte de un conjunto de polímeros denominados redes poliméricas interpenetradas (IPN). Los IPN se definen como una combinación de dos o más polímeros en forma de red, en la cual una de ellas es sintetizada y/o entrecruzada en presencia de la otra, o como en este caso, todas las redes son formadas simultáneamente, al adicionar el agente entrecruzante [17]. Las propiedades finales del IPN suelen depender de la

proporción de componentes poliméricos [18], lo que quiere decir, que se trata de una mezcla polimérica donde cada fase (poliglicerol entrecruzado, triglicérido entrecruzado, poliestireno entrecruzado) es representada por una transición. Por esta razón se suele observar transiciones vítreas como fases del polímero se encuentren presentes.

Los tres experimentos que se muestran, presentan su primera transición vítrea a temperaturas negativas, que responden probablemente a la fase correspondiente al poliglicerol ester (ver anexo J). Lo siguiente que se observa, es que los termogramas presentan además una T_g en un rango de 0 – 65°C, causada por la red de triglicérido –Divinilbenceno, suposición respaldada por estudios de otros autores donde se concluye que la temperatura de transición vítrea de materiales con presencia de triglicéridos reticulados con DVB se encuentra en este rango de temperaturas [19].

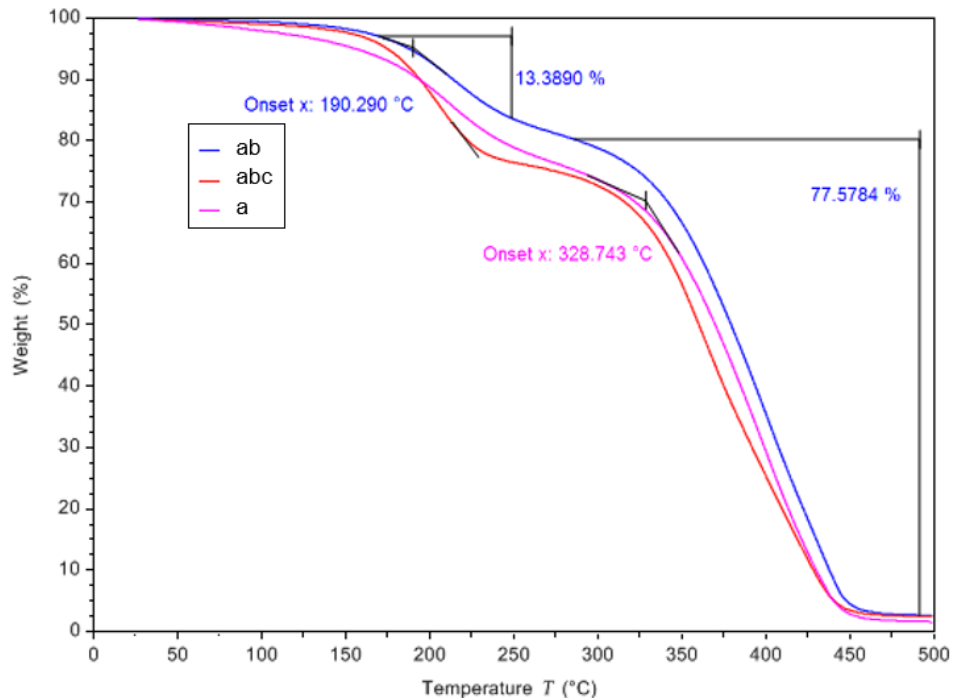
Si se compara el comportamiento de los termogramas, se observa el corrimiento de la transición vítrea entre los experimentos **a** (T_g de 5°C) y **ab** (T_g de 60.45°C) que se debe probablemente a que en estas muestras varía la cantidad de DVB. Como resultado de esta variación hay un mayor entrecruzamiento en el tratamiento (ab) que conlleva a menor movilidad de las cadenas y se refleja en un aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) [20]. Se observa entonces, que la temperatura de transición vítrea es una función del grado de entrecruzamiento triglicérido-Divinilbenceno [19].

Por otra parte, el comportamiento del experimento abc muestra transiciones vítreas menores con relación al experimento ab a pesar de tener la misma cantidad de Divinilbenceno, 12,28°C y 60,45°C respectivamente. La explicación a esto radica, posiblemente, en que la presencia de Estireno en el experimento abc, hace que la reticulación triglicérido-Divinilbenceno sea menor, ya que éste entra a participar como un agente de reticulación adicional, lo que se ve reflejado en una

menor temperatura de transición vítrea. Además, este oilgel (abc) presenta una transición vítrea correspondiente a la red de poliestireno (97°C) [21].

3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Figura 9. Termograma TGA de los experimentos a, ab, abc.



La figura 9 presenta el comportamiento de 3 diferentes muestras del diseño de experimentos. No se observan variaciones significativas en el comportamiento de los termogramas.

La primera pérdida de peso, que inicia en 190°C, se debe principalmente a la descomposición del poliglicerol ester (ver anexo K) correspondiente al 13,38%. La pérdida final, equivalente al 77,57%, se debe a la descomposición de la estructura polimérica y se da en temperaturas superiores a 328°C. Finalmente el material terminará en cenizas a los 450 °C.

4. CONCLUSIONES

Oilgels fueron sintetizados mediante reacciones de entrecruzamiento llevadas a cabo entre poliglicerol éster, aceite de palma, Estireno y Divinilbenceno como agente entrecruzante, estableciendo el efecto que cada reactivo tiene sobre la absorción de Tolueno y obteniendo como mejor material un oilgel que absorbe 30 veces su peso inicial (abc).

Se estableció también que la capacidad de absorción de estos materiales está relacionada con el grado de entrecruzamiento, presentando mejor desempeño a reticulaciones moderadas, así mismo, se observó que el aceite de palma no tiene efecto sobre la capacidad de absorción, sin embargo, su presencia da a los polímeros finales mayor estabilidad y una apariencia de gel.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda sintetizar los oilgeles mediante polimerización por microemulsión, con el fin de evaluar y comparar las propiedades de los productos del presente trabajo con aquellas de los materiales obtenidos con tamaños nanométricos.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SALEHPOUR, Somaieh ZULIANI, Christopher J. DUBE, Marc A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p 38-48.
2. MARTÍNEZ COLMENARES, Angelo Alexander y URIBE SANTOS Dora Lucia. Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de ácido cítrico como agente entrecruzante. Universidad Industrial de Santander. 2014.
3. F. MANZANO-AGUGLIARO a,n, A. ALCAYDE A, F.G. MONTOYA A, A. ZAPATA-SIERRA a, C. GIL. Scientific production of renewable energies worldwide: An overview. Department of Engineering, University of Almería, La Cañada de San Urbano, Almería 04120, Spain. 2013.
4. CIFUENTES VELEZ Paola Katherine y SARMIENTO SOTO Fernando. Evaluación del desempeño de un poliuretano producido a partir de aceite de ricino modificado con glicerol como recubrimiento industrial. Universidad Industrial de Santander. 2014
5. V. SHARMA¹, J. S. BANAIT², R. C. LAROCK, P. P. KUNDU. Synthesis and characterization of styrene-co-divinylbenzene-graft-linseed oil by free radical polymerization. India 2008. EXPRESS Polymer Letters Vol.2, No.4.
6. YONGSHANG Lu. LAROCK, Richard C. Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
7. AYMAN M. ATTA, Witold BROSTOW, Haley E. HAGG Lobland, ABDUL-RAHEIM M. HASANA, and PEREZ, Jose. Porous crosslinked copolymers of octadecyl acrylate with acrylic acid as sorbers for crude petroleum spills. 2013
8. AYMAN M. ATTA, K.-F. Arndt. Swelling and Network Parameters of High Oil-Absorptive Network Based on 1-Octene and Isodecyl Acrylate Copolymers. Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo, Egypt-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Dresden University of Technology, Dresden, Germany. 17 November 2004.

9. A. ŻWIR-FERENC, M. BIZIUK. Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications. Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk university of Technology. 2006
10. ROBABEH, Asadpour; NASIMAN, Bin Sapari; ZUHAR, Zahir Tuan; HISYAM, Jusoh; ALI, Riahi y ORJI, Kalu Uka. Application of Sorbent materials in Oil Spill management. Geosciences & Petroleum Engineering Department, Universiti Teknologi PETRONAS, Tronoh, Perak, Civil Engineering Department, 2013.
11. SHUGUANG, Deng. Sorbent Technology. Chemical Engineering Department, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico, U.S.A.
12. REEM K. FARAG; SHIMAA M. El-Saeed. Synthesis and Characterization of Oil Sorbers Based on Docosanyl Acrylate and Methacrylates Copolymers. Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo, Egypt. 15 April 2008.
13. AYMAN M. ATTA; RASHA A. M. EI-GHAZAWY; REEM K. FARAG y ABDEL-AZIM A. ABDEL-AZIM. Swelling and Network Parameters of Oil Sorbers Based on Alkyl. Acrylates and Cinnamoyloxy Ethyl Methacrylate Copolymers. Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo Egypt, November 2005. p7
14. ERANDIMALA U. KULAWARDANA, DOUGLAS C. NECKERS. Photoresponsive Oil Sorbers. Ohio 22 September 2009. Center for Photochemical Sciences. p2-7
15. STUART, Bárbara. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. 2004. p118
16. AYMAN M. ATTA; RASHA A.M. EI-GHAZAWY; REEM K. FARAG, ABDEL-AZIM A. ABDEL-AZIM. Crosslinked reactive macromonomers based on polyisobutylene and octadecyl acrylate copolymers as crude oil sorbers. 2006. p9
17. OLVERA IZAGUIRRE, Verónica; RIVERA ARMENTA, José Luis; ANTONIO CRUZ, Rocío del Carmen y MENDOZA MARTÍNEZ, Ana María. Comportamiento térmico de ipn's de poliuretano/poli (metacrilato de metilo) modificados con cargas inorgánicas.2007. p2
18. CABRERA ANAYA, Juan Manuel; NAVAS GÓMEZ, Kelly Johanna; PULIDO FLÓREZ, Jorge Enrique y VALERO VALDIVIESO, Manuel Fernando. Síntesis y

- caracterización de redes poliméricas simultáneamente interpenetradas (SINs) formadas por poliestireno y poliuretano obtenido a partir de polirol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca. 2007. p2
19. LA SCALA, John; WOOL, Richard P. Fundamental Thermo-Mechanical Property Modeling of Triglyceride-Based Thermosetting Resins. Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Newark, Delaware. 2012.
 20. MEIORIN, Cintia; ARANGUREN, Mirta I. y MOSIEWICKI, Mirna A. Smart and Structural Thermosets from the Cationic. p3
 21. J. CHOI, S.-Y. KWAK, S. KANG, S.-S. LEE, M. PARK, S. LIM, J. KIM, C. R. CHOE, S. I. HONG. Synthesis of Highly Crosslinked Monodisperse Polymer Particles: Effect of Reaction Parameters on the Size and Size Distribution. 2002. p4
 22. MILENA RINCÓN, Sandra M., MARTÍNEZ C., Daniel Mauricio. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. PALMAS Vol. 30 No. 2, 2009.
 23. Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents. ASTM International. Designation: F726 – 12.

BIBLIOGRAFÍA

- AYMAN M. ATTA; RASHA A. M. EI-GHAZAWY; REEM K. FARAG y ABDEL-AZIM A. ABDEL-AZIM. Swelling and Network Parameters of Oil Sorbers Based on Alkyl. Acrylates and Cinnamoyloxy Ethyl Methacrylate Copolymers. Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo Egypt, November 2005. p7M
- SALEHPOUR, Somaieh ZULIANI, Christopher J. DUBE, Marc A. Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. p 38-48.
- V. SHARMA¹, J. S. BANAIT², R. C. LAROCK, P. P. KUNDU. Synthesis and characterization of styrene-co-divinylbenzene-graft-linseed oil by free radical polymerization. India 2008. EXPRESS Polymer Letters Vol.2, No.4.
- YONGSHANG Lu. LAROCK, Richard C. Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

ANEXOS

ANEXO A. Cálculo de la relación 1:1 Glicerol-Ácido oléico

Glicerol inicial: 10 MI

Poliglicerol contenido: 4,36 mg

- ✓ Previamente en el grupo de polímeros se había hallado experimentalmente el índice de hidroxilo del poliglicerol y se obtuvo un índice de hidroxilo de 470 mgKOH/g de muestra y 500mg KOH/ g de muestra, promediando se trabaja con un índice de hidroxilo de 485 mgKOH/g de muestra.

Numero de moles de hidroxilo presentes en el poliglicerol:

$$\text{No. moles} = \frac{\text{gramos poliglicerol} * \text{índice de hidroxilo} \left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g poliglicerol}} \right]}{1000 * 56,1 \left[\frac{\text{gKOH}}{\text{mol}} \right]}$$

$$\text{No. moles} = \frac{4,36 \text{g} * 485 \text{ mgKOH/g}}{1000 * 56,1 \text{mgKOH/mol}}$$

$$\text{No. moles} = 0,0377 \text{ mol}$$

Para tener una relación 1:1 entonces se requiere la misma cantidad de moles de ácido oléico:

$$\text{moles ácido oléico} = \frac{\text{g ácido oléico} * \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular}}$$

$$\text{gramos ácido oléico} = \frac{\text{moles ácido oléico} * \text{peso molecular ácido oléico}}{\text{funcionalidad}}$$

Dónde:

Peso molecular ácido oléico= 282,46 g/mol

Funcionalidad=1, debido a que el ácido oléico solo tiene un grupo funcional carboxilo COOH.

$$g \text{ ácido oléico} = \frac{0,0377 * 282,4}{1}$$

$$g \text{ ácido oléico} = 10,6487$$

Para tener la cantidad de ácido oléico en volumen:

$$\text{Volúmen de ácido oléico} = \frac{\text{densidad ácido oléico}}{\text{masa ácido oléico}}$$

$$\text{Volúmen ácido oléico} = \frac{10,6487 \text{ g}}{0,895 \text{ g/mL}}$$

$$\text{Volúmen ácido oléico} = 11,8973 \text{ mL}$$

Entonces la cantidad requerida de ácido oléico es 11.8973 mL para tener una relación 1:1 con 10 ml de poliglicerol.

ANEXO B. Protocolo de síntesis y esterificación del poliglicerol

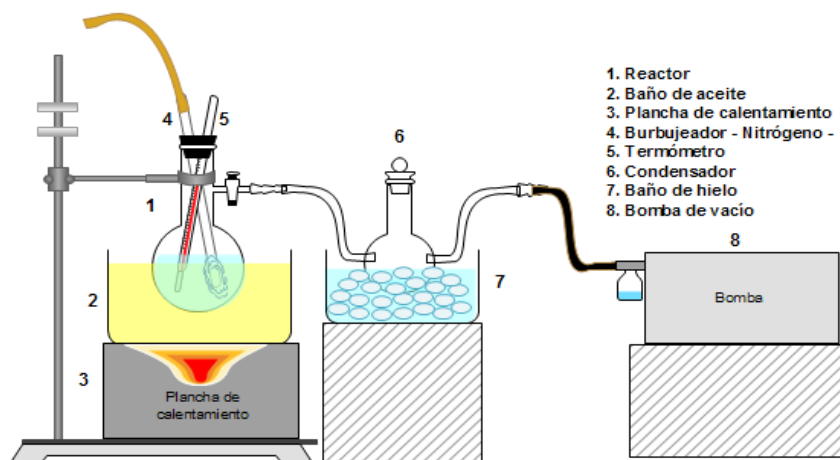
1) Síntesis del poliglicerol:

- a. El montaje para la polimerización es el de la figura B1.
- b. Se introducen 10 mL de glicerol seco en el reactor.
- c. Se acondiciona la entrada de nitrógeno que garantiza un ambiente inerte y una agitación. Se tiene control de temperatura en el reactor que debe ser de 160°C para que la reacción se lleve a cabo. Cuando se tenga listo el montaje se enciende el flujo de Nitrógeno y la bomba de vacío.
- d. Cuando la temperatura esté estabilizada en 160°C, se aplica el catalizador y se deja la reacción por 12 minutos.

2. Síntesis del poliglicerol éster

- a. Se adiciona al reactor, donde se encuentra el poliglicerol, 11.8 mL de ácido oléico.
- b. Después de aplicado el ácido oléico, se deja reaccionar por 36 minutos. Ahora se tiene poliglicerol éster listo para el lavado.

Figura B1. Montaje para la polimerización de glicerol y esterificación de poliglicerol



Fuente: Autores

ANEXO C. Protocolo de lavado de PGE

1. El PGE obtenido se ingresa en un embudo de decantación.
2. Se adiciona agua destilada, de tal forma que se sumerja todo el PGE.
3. Cada 12 horas se realiza cambio de agua destilada con toma de PH.
4. El lavado se detiene cuando el PH es el del agua destilada (5).

ANEXO D. Pruebas preliminares 1

Inicialmente se realizan pruebas con el fin de observar y analizar el efecto que brindan factores como la presencia de Estireno, cantidad de Divinilbenceno, tiempo y temperatura de reacción y tiempo de secado sobre el material, también para garantizar que bajo las condiciones escogidas se lleva a cabo el entrecruzamiento. Se realiza un diseño de experimentos (tabla D1):

Tabla D1. Experimentos y variables de diseño con su respectivo nivel

N° experimento	DVB[% p/p]	Estireno
1	5	Sí
2	5	No
3	10	Sí
4	10	No

Para la experimentación preliminar existen datos base, extraídos de la literatura*, a continuación se identifican en la tabla D2:

Tabla D2. Datos extraídos de la literatura*

Castor oil [g]	Divinilbenceno [g]	Estireno [g]
14,22	0,71 (5 % p/p)	3,55 (25% p/p)
14,22	1,42 (10% p/p)	3,55 (25% p/p)

Para el desarrollo del diseño de experimentos, se llevan algunos datos a unidades volumétricas (tabla D3):

Tabla D3. Cambio de unidades de las variables de diseño

Castor oil [g]	Divinilbenceno [g]	Divinilbenceno [ml]	Estireno [g]	Estireno [ml]
14,22	0,71 (5 % p/p)	0.776	3,55 (25% p/p)	3.9054
14,22	1,42 (10% p/p)	1.553	3,55 (25% p/p)	3.9054

En la tabla D4 se expresan las densidades necesarias de algunas sustancias a trabajar:

Tabla D4. Densidades de DVB y Estireno

Sustancia	Densidad [g/ml]
Divinilbenceno	0,914
Estireno	0,909

Protocolo de entrecruzamiento de pruebas preliminares

1. En una plancha de calentamiento poner aceite hasta obtener una temperatura de 80°C.
2. Pesar 14,22g de Castor oil y junto con un agitador magnético agregarlo al reactor.
3. Si en la prueba se debe agregar ya sea Divinilbenceno o Estireno, este es el momento de realizarlo.
4. Ingresar el reactor al aceite precalentado a 80°C, mezclar por 10 minutos.
5. Pasados los 10 minutos, se ingresa el peróxido de benzoílo, que actúa como el iniciador de la reacción, y su cantidad está representada por el 1% p/p.
6. Se deja la reacción por una hora con control de temperatura.
7. Se pasa al horno precalentado a 100°C para su proceso de curado, y se deja por 24 horas.

En esta parte, se realizaron dos procedimientos de curado, el primero se lleva a cabo mediante una rampa de calentamiento, iniciando a 100°C por 12 horas, continuando a 120°C durante el mismo tiempo y el segundo se da a 100°C por 24 horas. En base a los resultados obtenidos mediante los dos procedimientos de curado, se concluye que el uso de cualquiera de los dos modos expuestos anteriormente no afecta de forma significativa el material, por tanto, es más práctico realizar el curado a 100°C por 24 horas.

Resultados

A todas las pruebas se les realizó duplicado para garantizar su comportamiento.

Tabla D5. Resultados y observaciones finales de los experimentos realizados.

Número de experimento	Observaciones finales
1	Material de color blanco y Rígido
2	Material de color blanco, muy viscoso
3	Material de color blanco, rígido, a simple vista no se notan más características
4	Material de color blanco, rígido, a simple vista no se notan más características.

De estas pruebas preliminares se concluye la existencia de reacción, debido a los cambios físicos que presentan los materiales obtenidos.

ANEXO E. Pruebas preliminares 2

Debido a los resultados obtenidos en el anexo D, se puede decir, que los materiales tienen una apariencia rígida, esto no es una buena característica, ya que después de la absorción de la sustancia no polar, sería muy dispendioso extraer el oilgel. Por tanto, se propone la adición de una sustancia con cadena carbonada larga, que permita una estructura con menor rigidez.

Para dar solución a esta situación, se realizó una escogencia entre el aceite de oliva y el aceite de palma, los cuales cumplen con las características necesarias para la reacción y la intensión de las pruebas preliminares.

Tanto el aceite de palma como el aceite de oliva tienen cadenas carbonadas largas y presencia de insaturaciones que favorecen el objetivo. Hablando económicamente, el aceite de palma tiene un costo más bajo que el aceite de oliva, en cuanto al comercio los dos aceites son fáciles de conseguir.

En base a los parámetros anteriores, se decide el uso del aceite de palma que ha sido uno de los productos de mayor crecimiento en la industria colombiana. Está constituido por una mezcla de ésteres de glicerol (triglicéridos). Gracias a su versatilidad, dada por su composición de ácidos grasos saturados e insaturados y su aporte nutricional y con base en el aumento significativo de su producción a nivel mundial, se han diversificado sus usos en campos como el de combustibles, detergentes, cosméticos, plásticos, farmacéuticos entre otros, ya que cumple con las especificaciones de productos requeridas en estos sectores. Lo anterior hace del aceite de palma una materia prima de gran interés para el desarrollo industrial [22].

En esta parte del proyecto se realiza un diseño de experimentos de la siguiente manera (tabla E1):

Tabla E1. Diseño de experimentos, pruebas preliminares 2

Exp	Peso total (poliglicerol + aceite de palma) g	Poliglicerol Éster p/p %	Aceite de palma p/p %	Divinilbenceno p/p %	Peróxido de Benzoilo p/p %	Estireno p/p %
1	15	80	20	10	1	0
2	10	20	80	10	1	0
3	12	80	20	15	1	0
4	15	80	20	10	1	10

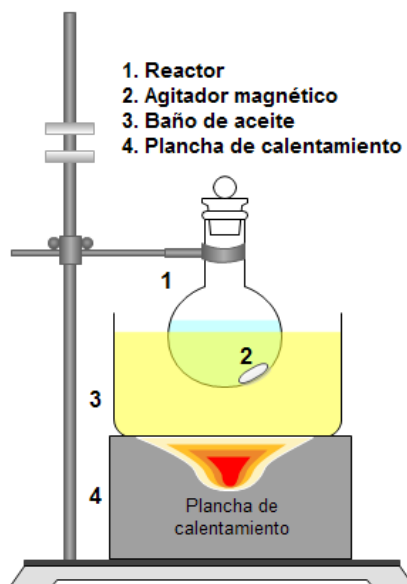
Para este entrecruzamiento se realiza el mismo protocolo que en el anexo D.

De estas pruebas, observando las características finales del polímero obtenido se concluyó que el material con mejores características es el que trabaja con 80 p/p % de PGE y 20 p/p % de aceite de palma, por tanto, en el diseño de experimentos del proyecto se realizará con base a estos porcentajes.

ANEXO F. Protocolo de entrecruzamiento

1. Ingresar al reactor: PGE, aceite de palma (en los experimentos en que se incluye), Divinilbenceno, Estireno (en los diseños que incluye este reactivo).
2. Llevar el reactor al baño de aceite, en la plancha de calentamiento, garantizando 80°C. (Ver figura F1)
3. Encender la agitación y dejar agitando por 10 minutos para garantizar homogeneidad de la mezcla.
4. Agregar el peróxido de benzoilo.
5. El tiempo de reacción es de 1 hora y 30 minutos.
6. Se retira el material obtenido, se envasa, se rotula y se lleva al horno.




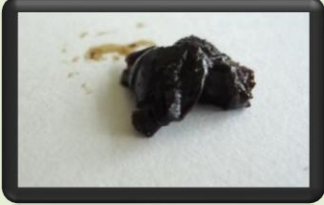
Figura F1. Montaje para realizar los entrecruzamientos



Fuente: Autores

ANEXO G. Características del polímero obtenido

Tabla G1. Polímeros obtenidos. Algunos polímeros sintetizados, escogidos para mostrar el efecto de las variables de diseño sobre las características físicas del material.

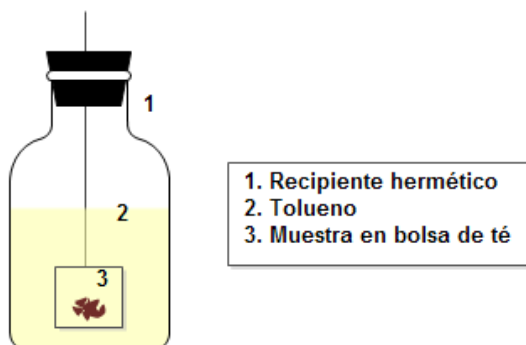
Experimento	Características	Imagen
1	Material blando con apariencia de gel, pero no quebradizo, coloración oscura.	
Abc	Material compacto, blando, con textura rugosa, presenta coloración más clara que el experimento 1.	
B	Material no compacto, frágil, su coloración tiende a café.	
bc	Material compacto con apariencia de pasta, flexible, con coloración oscura.	

ANEXO H. Protocolo de absorción

NOTA: Antes de realizar el procedimiento de absorción, es necesario realizar un lavado a las muestras, con el fin de eliminar el material que no reaccionó. Este lavado consiste en llevar la muestra dentro de una bolsa de té a un vaso de precipitado con 15 mL de Tolueno, con agitación magnética durante 10 minutos. El lavado se debe realizar dos veces, posteriormente se deja secar a condiciones ambiente por 24 horas.

1. El montaje se muestra en la figura G1, donde se garantiza el menor escape posible de tolueno.
2. Inicialmente se pesa el montaje sin muestra.
3. Se pesa la muestra y se introduce en bolsitas de té, previamente pesadas.
4. Luego, se introduce la bolsa en el recipiente con tolueno y se tapa.
5. Se realiza la medición del cambio de peso del montaje.
6. Con este método (adaptación de la norma F726 – 12) [23] se busca tener el peso perdido de Tolueno, que teóricamente, debe corresponder a la cantidad, en peso, de tolueno ganado por el oilgel.

Figura H1. Montaje utilizado para llevar a cabo la absorción



Fuente: Autores

ANEXO I. Resultados de la prueba de absorción en Tolueno

Se tomaron datos de absorción cada 8 y 12 horas, durante 60 horas (máximo de absorción), por duplicado, registrando el peso absorbido.

Los resultados que se presentan en las siguientes tablas, fueron calculados mediante la ecuación 11 [21-23] y corresponde a la cantidad en peso, de tolueno absorbido por el oilgel.

$$Ecuación 11 \quad Q = \frac{Wf - Wi}{Wi} \frac{g}{g}$$

$Q = \text{Absorción}$
 $Wi = \text{Peso inicial}$
 $Wf = \text{Peso final}$

Experimento 1

Tiempo	Promedio de Absorción [g/g]
0	0
12	5,219 ± 0,615
20	11,090 ± 6,523
32	10,480 ± 3,644
40	13,723 ± 2,503
52	15,581 ± 1,184
60	13,324 ± 0,177

Experimento abc

Tiempo	Promedio de Absorción [g/g]
0	0
12	5,0154 ± 0,202
20	13,445 ± 5,766
32	12,450 ± 5,582
40	10,768 ± 3,152
52	10,612 ± 0,627
60	14,0520567 ± 2,43

Experimento bc

Tiempo	Promedio de Absorción [g/g]
0	0
12	4,94913571 ± 2,053
20	10,7015615 ± 5,300
32	5,84807478 ± 1,309
40	6,99014438 ± 2,969
52	10,2691024 ± 3,175
60	14,8330029 ± 2,097

Experimento ac

Tiempo	Promedio de Absorción [g/g]
0	0
12	4,26210392 ± 0,361
20	9,90134248 ± 2,306
32	11,5951034 ± 2,567
40	6,7729585 ± 1,462
52	6,87163487 ± 1,409
60	13,3334998 ± 0,206

Experimento a

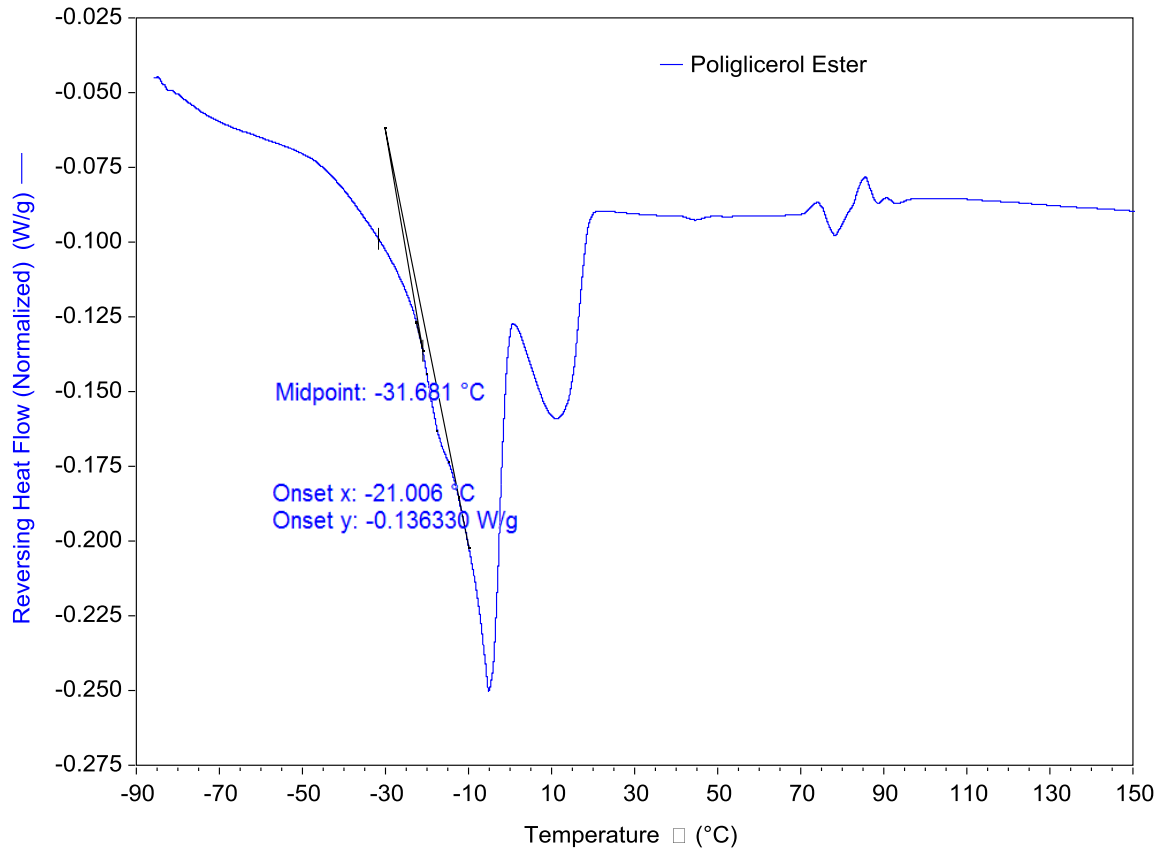
Tiempo	Promedio de Absorción [g/g]
0	0
12	5,12624528 ± 1,250
20	10,162865 ± 2,712
32	13,0575389 ± 3,017
40	10,2087875 ± 1,985
52	13,8155888 ± 3,711
60	16,6109338 ± 0,118

Experimento c

Tiempo	Promedio de Absorción [g/g]
0	0
12	7,38107717 ± 3,251
20	8,98098767 ± 2,086
32	9,12908323 ± 1,222
40	8,96614742 ± 2,601
52	6,36466736 ± 0,874
60	10,8745931 ± 0,729

ANEXO J. Termograma DSC de poliglicerol éster

Figura J1. Termograma DSC Poliglicerol Éster



ANEXO K. Termograma TGA poliglicerol éster

Figura K1. Termograma TGA Poliglicerol Éster

