



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

**POLIÉSTERES BIODEGRADABLES
APROVECHANDO EL GLICEROL
CONCOMITANTE EN LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

Alumno: Francisco Javier Montoro García

Tutor: Antonio J. Ortiz Hernández

Depto.: Química Inorgánica y Orgánica

Febrero, 2016

INDICE

Resumen	1
Objetivos del Proyecto.....	1
1. Introducción y Antecedentes.....	2
2. Glicerina	5
2.1 Clasificación de la Glicerina	5
2.2 Mercado de la Glicerina	6
3. Materiales Poliméricos. Poliesteres	8
3.1 Poliésteres	8
3.2 Biodegradabilidad polimérica	9
3.2.1 Biodegradabilidad	10
3.2.2 Degradación Hidrolítica.....	11
4. Materiales, Métodos y Técnicas de Caracterización.....	12
4.1 Materiales.....	12
4.1.1 Ácido Cítrico	12
4.1.2 Glicerina	14
4.1.3 Glicerina Cruda	16
4.2 Métodos	17
4.2.1 Proceso Síntesis de Biodiesel a partir de Aceite Usado	17
4.2.2 Purificación de la glicerina hasta un contenido en sal menor al 5%.....	19
4.2.3 Síntesis Polimérica. Reacción Ácido Cítrico y Glicerina. Caracterización	20
4.3 Técnicas de Caracterización	23
4.3.1 Preparación de muestras	23
4.3.2 Espectroscopia Infrarroja	24
4.3.3 Calorimetría Diferencial	25
4.3.4 Termogravimetría.....	26
5. Resultados.....	27
5.1 Síntesis y Estudio de los factores influyentes en la Polimerización	27
5.1.1 Contenido en glicerol	27
5.1.2 Contenido en humedad	30
5.1.3 Influencia del PH.....	31
5.1.4 Influencia de sales y otros residuos	31
5.2 Proceso de Post-polimerización	32
5.2.1 Variable Temperatura	32

5.2.2 Variable Tiempo	34
5.3 Caracterización del polímero	36
5.3.1 Espectroscopia Infrarroja	36
5.3.2 Calorimetría Diferencial	38
5.3.3 Termogravimetría.....	43
5.3.4 Biodegradabilidad	44
5.4 Uso como difusor de componentes.....	46
6. Conclusiones.....	47
7. Bibliografía.	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Proceso de purificación al 88% y al 98% en peso	6
Figura 2.2: Proceso de síntesis de glicerina. Pureza al 99.7% en peso	6
Figura 2.3: Calidades de la glicerina	6
Figura 2.4: Mercado de la glicerina	7
Figura 3.1: Diagrama de los factores que intervienen en la degradación del biopolímero	10
Figura 3.2: Mecanismo de degradación de polímeros biodegradables	11
Figura 4.1: Formula química desarrollada Ácido Cítrico	12
Figura 4.2: Ácido cítrico Anhidro Técnico.....	13
Figura 4.3: Fórmula química desarrollada del Glicerol	14
Figura 4.4: Glicerina pura utilizada	15
Figura 4.5: Glicerina cruda a tras procesos de transesterificación con catálisis básica	16
Figura 4.6: Especificaciones de calidad para cada grado de glicerina.....	17
Figura 4.7: Etapas consecutivas de reacción.....	18
Figura 4.8: Reacción de Transesterificación.....	19
Figura 4.9: Separación de las fases Ester-Glicerina.....	19
Figura 4.10: Procesos purificación de la glicerina. a), b), c)	20
Figura 4.11: Reacción polimérica de condensación en la síntesis del polímero	21
Figura 4.12: Montaje del equipo para la síntesis del polímero. a) R 1:2. b) R 1:1	22
Figura 4.13: Rango de polímeros para la caracterización	23
Figura 4.14: Transformaciones más comunes. Técnica DSC.	26
Figura 5.1: Polímero relación molar 1:1.....	28
Figura 5.2: Polímero relación molar 1:1.....	30
Figura 5.3: Polímero utilizando glicerina cruda. Relación molar 1:1.....	32
Figura 5.4: Post-polimerización variable temperatura. Polímero 1:2	33
Figura 5.5: Post-polimerización variable tiempo. Polímero 1:2	35
Figura 5.6: Polímero tras Post-polimerización y total pérdida de agua. Polímero 1:2	36
Figura 5.7: Polímero tras Post-polimerización y total pérdida de agua. Polímero 1:1	36
Figura 5.8: Espectro infrarrojo del polímero relación 1:2	37
Figura 5.9: Espectro infrarrojo del polímero con glicerina cruda relación 1:2	38
Figura 5.10: Técnica DCS. Polímero Cruda R1:1	39
Figura 5.11: Técnica DCS. Polímero Cruda R1:2	40
Figura 5.12: Técnica DCS. Polímero Cruda R1:3	40
Figura 5.13: Técnica DCS. Polímero Pura R1:1	41

Figura 5.14: Técnica DCS. Polímero Pura R1:2	41
Figura 5.15: Técnica DCS. Polímero Pura R1:3	42
Figura 5.16: Termogravimetría.....	44
Figura 4.17: Proceso de degradación en condiciones ambiente. Polímero Cruda 1:2	45
Figura 4.18: Proceso de degradación hidrolítica.....	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1:Antecedentes	4
Tabla 4.1: Optimización proceso polimerización para caracterización polimérica.....	23
Tabla 5.1: Optimización proceso polimerización. Relación molar 1:2	28
Tabla 5.2: Optimización proceso polimerización. Relación molar 1:1	29
Tabla 5.3: Optimización proceso polimerización. Relación molar 1:2. Exceso de Agua	30
Tabla 5.4: Optimización proceso polimerización. Rel. molar 1:2. Exceso de Agua. pH 10	31
Tabla 5.5: Optimización proceso polimerización utilizando glicerina cruda. Rel. molar 1:1	32
Tabla 5.6: Ensayos post-polimerización a temperatura variable. Polímero 1:2	33
Tabla 5.7: Ensayos post-polimerización a tiempo variable. Polímero 1:2	34
Tabla 5.8: Fases DSC.....	42
Tabla 5.8: Componentes Introducidos en a matriz polimérica	46

RESUMEN.

Título: POLIÉSTERES BIODEGRADABLES APROVECHANDO EL GLICEROL CONCOMITANTE EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

Autor: FRANCISCO JAVIER MONTORO GARCÍA.

El desarrollo de combustibles de origen vegetal origina grandes cantidades de glicerina cruda, dando lugar a un exceso de oferta de esta. La posibilidad de usarla en la producción de un poliéster biodegradable a base de ácido cítrico, resulta una posible salida comercial de este residuo, ya que no necesita procesos previos de purificación para que se dé lugar a la reacción. La síntesis de este se lleva a cabo con diferentes condiciones de concentración y a temperatura constante que se desarrollaron mediante un proceso económicamente viable.

Este polímero fue caracterizado, y se realizó un estudio de su proceso de degradación. Posteriormente determinamos su aplicación como difusor de componentes, ya que las cualidades que ofrece, son prometedoras.

OBJETIVOS DEL PROYECTO.

Grandes cantidades de glicerina cruda se generan y acumulan en el desarrollo de combustibles vegetales convirtiéndose en un residuo. El objetivo de este proyecto es la reutilización de esta como componente en una matriz polimérica, y otorgarle un posible uso facilitando su salida comercial. De esta manera, la glicerina cruda no necesitará una pureza determinada como es el caso actual, donde todos los usos que posee necesitan de alto grado de calidad.

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.

Las energías renovables se han desarrollado para hacer frente a la escasez de combustibles fósiles, al precio del barril de petróleo y al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Este marco común, lleva a la industria directamente al mayor uso de residuos, e investigación para la búsqueda de otras materias primas que sirvan como sustitutivo para de tal manera cumplir así con los requerimientos ecológicos y éticos impuestos [3].

En el ámbito que nos concierne de la industria oleoquímica, existen procesos en busca de la eficiencia y reducción de la contaminación. Es interesante la generación de forma secundaria de glicerina en la producción de biodiesel, el cual es un combustible alternativo al diesel, producido a través de la transesterificación de aceites vegetales o grasa animal, con alcohol en presencia de un catalizador. Ese combustible es definido por la American Society for Testing Materials, como un combustible renovable y constituido por una mezcla de esteres alquílicos de ácidos grasos de cadenas largas, derivados de aceites vegetales o grasas animales [1]. Dicho proceso de transesterificación, requiere varios pasos energéticamente costosos en el procesamiento, tales como la purificación de glicerol bruto, así como la separación del exceso de metanol (corriente reciclable), el subproducto glicerol y agua (de lavado y pre-tratamiento). El gran problema es la separación de la mezcla ternaria metanol-agua-glicerol ya que todavía se lleva a cabo en una secuencia directa convencional que requiere dos columnas de destilación, lo que se traduce en altas cantidades de energía consumida [3].

De tal manera, surge la idea del uso de las grandes cantidades de glicerina cruda existente como desecho, para cubrir otra vertiente del uso de hidrocarburos; ya que la mayoría de productos usados por el hombre actualmente son derivados del petróleo y este es extraído a gran escala en los diferentes países que lo poseen, lo que lleva a pensar que siendo este un recurso no renovable, dentro de un periodo relativamente corto de tiempo se agote, lo cual limitaría las actividades humanas que hoy en día gracias al petróleo nos resultan fáciles de realizar. Además su extracción, explotación y transformación causa grandes alteraciones ambientales, culturales y sociales; por esta razón nos vemos en la necesidad de buscar nuevas opciones de obtención de productos y energías a base de materias orgánicas [8].

Como antecedentes a la síntesis de un polímero a partir de glicerina y ácido cítrico, nos encontramos actualmente que existen líneas de investigación en la ingeniería biomédica, en las que se utiliza la glicerina como reactivo para la síntesis de elastómeros biodegradables, creando un polímero a base de ácido cítrico. Esto ha tenido un impacto considerable en campos tan destacables como la ingeniería de tejidos y la administración de fármacos [4].

Utilizar ácido cítrico y glicerol para formar poliésteres biodegradables, D. Pramanick y T.T Ray, 1988, observaron que todas las muestras que obtuvieron fueron inicialmente insolubles en agua y en solventes orgánicos comunes, sin embargo, si se mantenían suspendidos en agua, llegaban a ser solubles dentro de 8 y 10 días probablemente gracias a la hidrólisis de los enlaces. [13]

En el 2005, Justin R. Barone, observó que las moléculas que contienen hidrógeno y oxígeno, tales como glicerol, sorbitol o polietileno glicol, reaccionaron con el ácido cítrico para producir polímeros conteniendo grupos esteres. Las materias formadas son poliésteres biodegradables. Estudios adicionales mostraron que la viscosidad de un material puede variar. [14]

En el 2007, Vaughn Steven, Holser Ronald, estudiaron las propiedades químicas y físicas de polímeros a base glicerol y ácido cítrico. Observaron que a temperaturas menores a 100° C no hay una polimerización, a mayores temperaturas se crean polímeros porosos, y a temperaturas bajas forman polímeros más densos. En específico, los polímeros a base de ácido cítrico se descomponen en agua. [15]

Justin R Barone, Naresh K Budhavaram en el 2008, realizaron una polimerización que fue monitoreada mediante caracterización de viscosidad y por espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FT-IR). Se encontró que una reacción completa ocurrió rápidamente a 140°C pero a la vez, se obtienen también polímeros útiles en una reacción incompleta. La polimerización cinética se dio más rápido usando glicerol crudo como un reactante en lugar de glicerol puro. [16]

Dworakowska, S., Kasprzyk, W., Bednarz, S. & Bogdal, W., en la Universidad Politécnica Superior de Cracovia en Polonia, realizaron estudios sobre los poliésteres de ácido cítrico y dioles, determinando que son materiales prometedores para la ingeniería biomédica. Se caracterizan por la sencillez de síntesis además de su no toxicidad, así como la facilidad para controlar las propiedades mediante las condiciones de operación

en el proceso de polimerización. Además existen intentos de modificación de poliésteres a base de ácido cítrico, esto conduce al cambio de las propiedades mecánicas de los poliésteres obtenidos. [5]

<i>Investigador</i>	<i>Año</i>	<i>Título</i>	<i>Revista o Libro</i>
D. Pramanick & T. Ray	1988	Síntesis y biodegradación de poliésteres del ácido cítrico y glicerol.	Polymer Bulletin (Springer-Verlag)
Justin R. Barone	2005	Nuevos polímeros biodegradables a base de ácido cítrico.	Chemical Engineering
Vauhn, Steven Holser, Ronald	2007	Formulación y características de glicerol polímeros.	Association for the Advancement of Industrial Crops.
Justin R Barone Naresh K Badhavaram	2008	Esteres Simples de Glicerol Crudo y Ácido Cítrico.	American Society of Agricultural and Biological Engineers
Dworakowska, S., Kasprzyk, W., Bednarz, S. & Bogdal, W.	2011	Los poliésteres de fuentes renovables.	Faculty of Chemical Engineering and Technology. Cracovia, Polonia.

Tabla 1.1. Antecedentes. [20]

2. GLICERINA.

2.1 Clasificación de la Glicerina

El suministro de este material se mantuvo relativamente estable hasta 2003, cuando la producción de biodiesel comenzó a aumentar en Estados Unidos. A partir de ese momento, la disponibilidad de glicerina cruda casi se ha duplicado, mientras que la necesidad del producto se ha mantenido sin cambios. Esta poca demanda y gran exceso de oferta, ha dado lugar a que los precios de glicerina se mantengan bajos. [2]

Actualmente la mayor comercialización de este material está relacionada con el uso de la glicerina de grado USP, la cual debe satisfacer estrictos requisitos, por su posterior empleo en productos farmacéuticos o alimenticios.

Existe otro grado en el mercado, no estando certificada como glicerina de alta pureza, la cual es la glicerina de grado técnico. Esta procedente de una purificación de la glicerina cruda, y usada para aplicaciones de tipo industrial.

Destacar que la glicerina, en su composición, viene caracterizada por las materias primas utilizadas y las condiciones en el proceso de producción de biodiesel. No existirá el mismo porcentaje de glicerol en la glicerina cruda proveniente de una transesterificación de ácidos grasos monoinsaturados, que a partir de un aceite de desecho de cocina. Aun así la glicerina cruda contiene una gran cantidad de metanol, agua, jabones y sales, con un contenido de glicerol entre 40% y 88% en peso. Mientras que la glicerina de grado técnico posee un mínimo del 98% de glicerol (Figura 2.1), y la glicerina refinada grado UPS un 99,7% de glicerol; siendo este el parámetro clasificatorio de las distintas gliceras. Tal grado de pureza en la USP solo puede obtenerse mediante su síntesis directa (Figura 2.2). La Figura 2.3, presenta los tres tipos, así como las concentraciones de glicerol que cada una contiene y el tipo de aplicaciones para las cuales son efectivas [2].

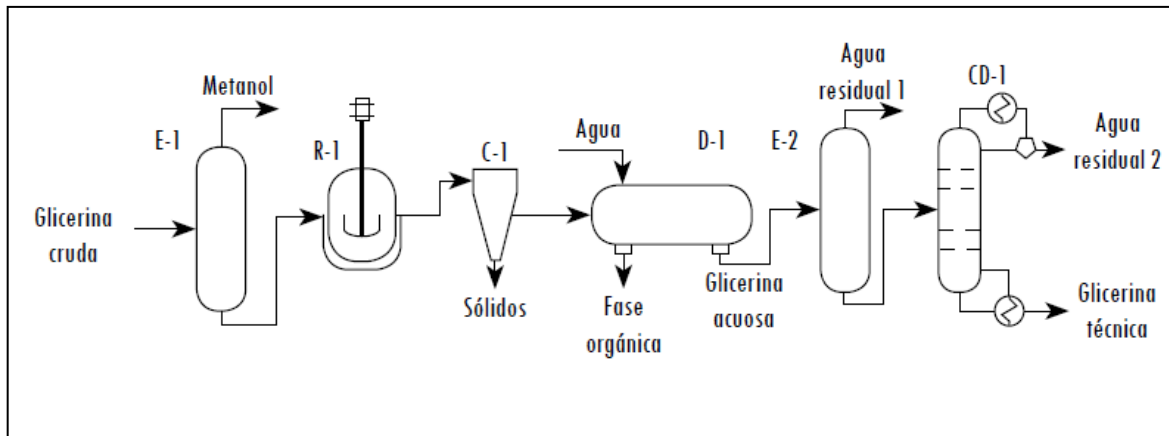


Diagrama de flujo del proceso de purificación de glicerina: purificación al 88 y al 98% en peso. Figura 2.1. [2]

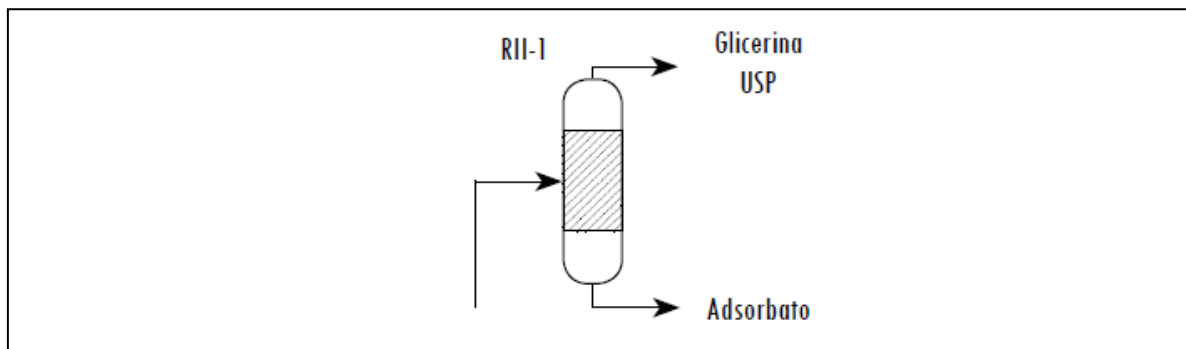
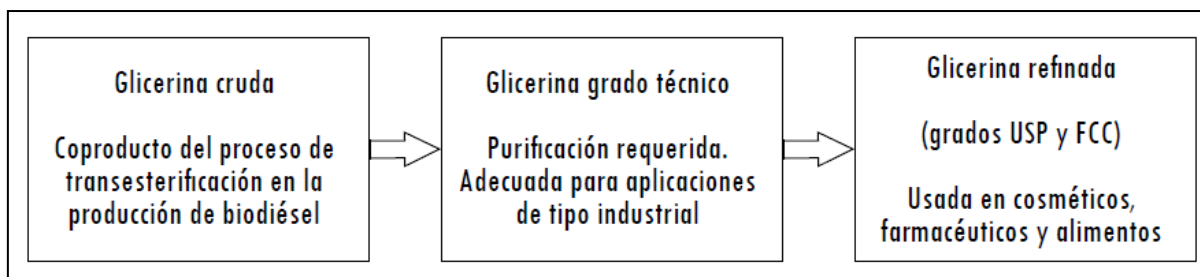


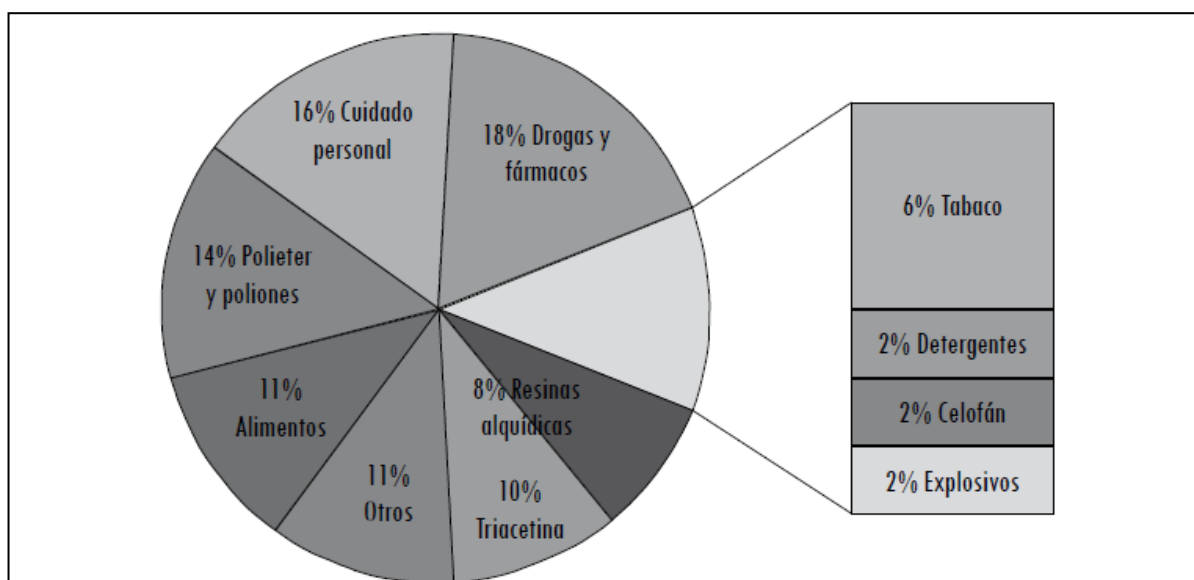
Diagrama de flujo del proceso de síntesis de glicerina: purificación al 99,7% en peso. Figura 2.2. [2]



Calidades de la glicerina. Figura 2.3. [2]

2.2 Mercado de la glicerina.

Las aplicaciones comerciales tradicionales del glicerol están relacionadas con su uso como aditivo o como material crudo, en productos alimenticios, tabaco, fármacos, para la síntesis de trinitroglicerina, resinas alquídicas y poliuretanos. Como muestra la Figura 2.4. [2]



Mercado de la Glicerina. Figura 2.4. [2]

Actualmente la cantidad de glicerol que se destina a aplicaciones técnicas es de alrededor de 160.000 toneladas y se espera un crecimiento anual de 2,8%. Por otro lado, los precios de la glicerina refinada han permanecido casi sin cambios durante los últimos años, mientras que la saturación del mercado con glicerina cruda ha hecho caer vertiginosamente sus precios. Por esto, últimamente han estado aumentando los usos alternativos para la glicerina cruda y la capacidad para refinarla. Según GIA (Global Industry Analysts, Inc) en el mercado mundial de glicerina se prevé llegar a 4,4 mil millones de libras en el año 2015 (aproximadamente 2,2 millones de toneladas). [2]

El mercado de la glicerina cruda seguirá siendo débil en la medida en que se tengan disponibles grandes existencias de este componente no refinado. Una alternativa para generar valor a esta corriente y quizá la más elemental de todas es su refinación en glicerina técnica. Por otro lado, se están desarrollando usos alternativos para este abundante biomaterial. [2]

Una vez comercializadas estas tecnologías, se aumentaría el potencial para mejorar la economía de la producción del biodiesel. Estos proyectos van desde la producción de etanol a partir de glicerina cruda, hasta el análisis del valor nutritivo de la glicerina en la alimentación del ganado. Diferentes revisiones sobre las rutas de transformación de glicerol han mostrado la importancia comercial de la glicerina y su potencial como posible materia prima para sintetizar componentes de valor añadido como son los obtenidos por oxidación, hidrólisis, esterificación, pirolisis y gasificación, así como las rutas de transformación biotecnológica. [2]

3. MATERIALES POLIMÉRICOS. POLIESTERES.

Los polímeros, se definen como: “Un compuesto molecular que se distingue por tener una masa molar grande, que comprende desde miles a millones de átomos, y por estar formado por unidades que se repiten unidas mediante enlace químico. [8]

Los polímeros se pueden clasificar en función de su comportamiento mecánico y térmico. Los termoplásticos están formados de largas cadenas producidas al unir los monómeros; comúnmente se comportan de una manera plástica y dúctil, y al calentarse se ablandan y se funden. Se pueden reciclar fácilmente. [10]

Los polímeros termoestables están constituidos por largas cadenas (lineales o ramificadas) de moléculas que están fuertemente unidas por enlaces cruzados (entrelazados) para formar estructuras de redes tridimensionales. Por lo general son más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos. Estos no se funden al calentarse, sino que empiezan a desintegrarse, lo que conlleva a que su reciclaje sea difícil. [10]

Los elastómeros, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces reticulares entre cadenas. Tienen la capacidad de deformarse elásticamente alcanzando grandes deformaciones que no producen cambios permanentes de forma [10].

Algo importante para caracterizar a los polímeros es en base a su degradabilidad, esta es la principal propiedad que permite que los polímeros puedan competir con otros materiales. Otras características a tener en cuenta son su resistencia química, física y mecánica. [12]

3.1 Poliésteres.

Los poliésteres son los polímeros biodegradables más estudiados. El mecanismo de degradación de éstos materiales puede ser clasificado como un proceso de degradación en masa con rupturas hidrolíticas al azar de las cadenas poliméricas. Los poliésteres y polianhidridos son mayoría dentro de los polímeros entrecruzados reabsorbibles. Las características de estas redes están gobernadas por las propiedades de los monómeros utilizados y además por la densidad de entrecruzamiento, la cual está relacionada con la distancia entre puntos de entrecruzamiento. Un aumento de la densidad de entrecruzamiento implica que el peso molecular de la cadena entre puntos de entrecruzamiento disminuye, aumentando la temperatura de transición vítrea, T_g .

También el entrecruzamiento de los poliésteres ha sido diseñado para obtener materiales reabsorbibles con alta resistencia o con propiedades elásticas. [23]

3.2 Biodegradabilidad Polimérica.

Las principales propiedades que permiten que los polímeros puedan competir con otros materiales como el vidrio y los metales son su resistencia química, física y mecánica. Con base a estas, las investigaciones en este campo siempre han ido encaminadas a aumentar la vida de ciertos polímeros. Sin embargo, la longevidad puede derivar en problemas. En los últimos años, los residuos poliméricos sintéticos han aumentado su porcentaje dentro de los residuos sólidos totales. Como resultado, los científicos han cambiado de dirección, orientándose hacia la síntesis de polímeros degradables, ya sea por efecto de la temperatura (degradación térmica), debido al contacto con el agua (degradación hidrolítica), o por efectos medioambientales como la luz solar (fotodegradación) o los microorganismos (biodegradación). [12]

La definición de degradabilidad no siempre es clara y está abierta a una gran variedad de interpretaciones, como requisito indispensable para que los materiales poliméricos sean considerados degradables es que contengan grupos en la cadena principal que se puedan romper fácilmente por la acción de agentes externos de naturaleza física o química. Lo que se pretende conseguir es el mantenimiento de las propiedades durante el periodo de utilización del polímero y posterior cambio de estructura química para descomponerse en componentes compatibles con el medio ambiente. [12]

De forma general, los factores que influyen en la velocidad de degradación son:

- Condiciones del medio: temperatura, humedad, pH.
- Características del polímero: presencia de enlaces químicos susceptibles a la hidrólisis, estereoquímica, peso molecular, superficie específica, temperatura de transición vítrea y de fusión, presencia de monómero residual o aditivos, distribución de la secuencia.
- Características de los microorganismos: cantidad, variedad, fuente, actividad. [20]

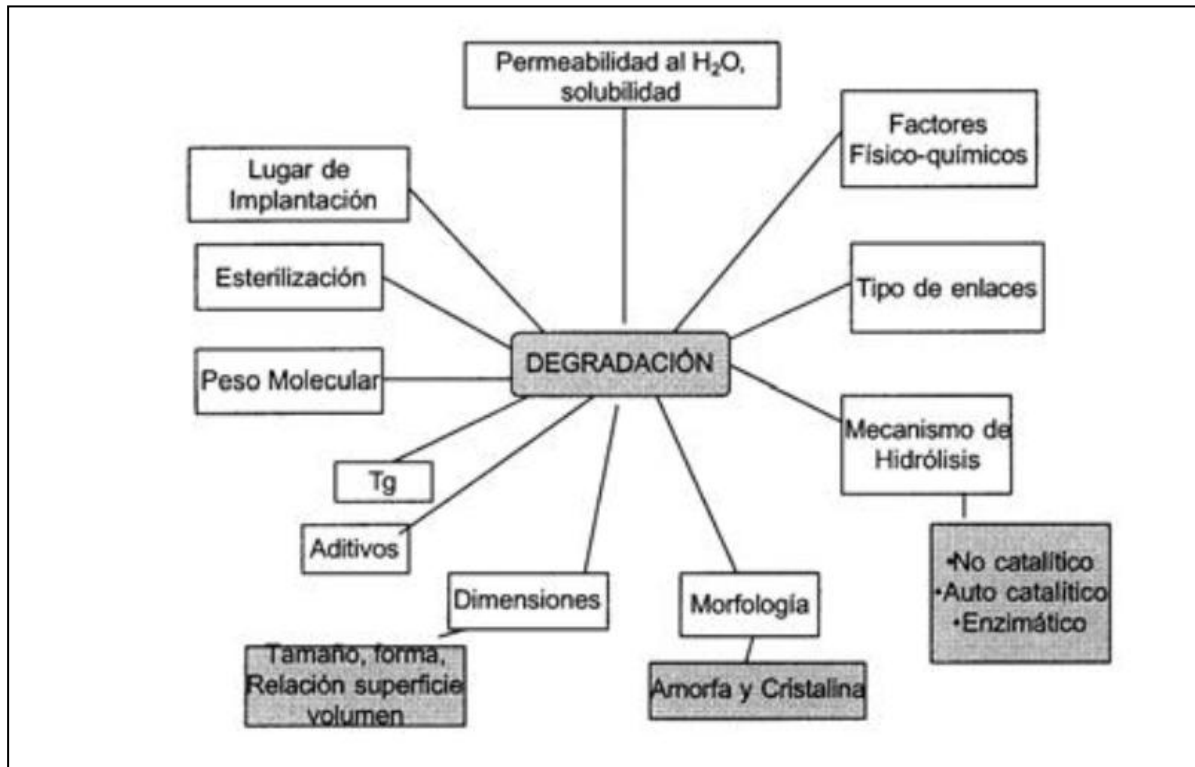
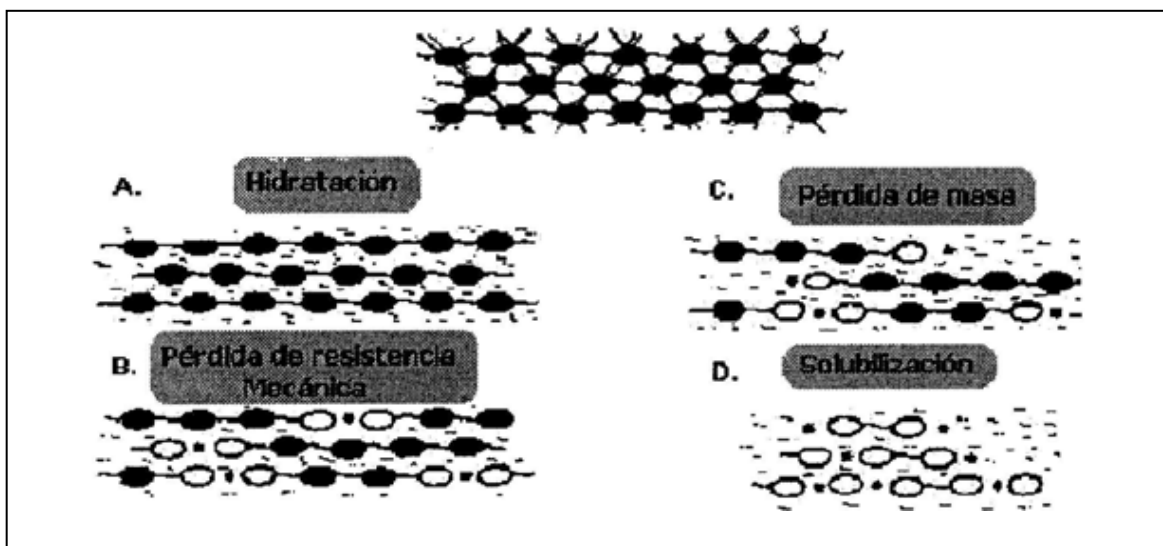


Diagrama de los factores que intervienen en la degradación del biopolímero. Figura 3.1.

[20]

3.2.1 Biodegradabilidad.

Conforme a la norma europea EN 13432, la biodegradabilidad, consiste en la conversión metabólica del material compostable en dióxido de carbono. Esta propiedad puede medirse con un método de prueba estándar, el método EN 14046. El nivel de aceptación es igual a 90% y se debe alcanzar en un periodo menor de 6 meses [9]. Y en sí, es un proceso que supone en el material, pérdidas de resistencia mecánica y pérdidas de masa, entre otras (Figura 3.2). Estando todo esto determinado por las condiciones del medio, como por ejemplo a temperatura y la humedad. Además de las características propias del polímero, como la susceptibilidad del enlace, peso molecular, superficie específica, etc. [12]



Mecanismo de degradación de polímeros biodegradables. Figura 3.2. [12]

3.2.2 Degradación Hidrolítica.

La degradación hidrolítica de un polímero se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso. La penetración del agua dentro de la matriz provoca expansión, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La rotura de los grupos funcionales por hidrólisis, puede suceder tanto en los grupos situados en la cadena principal como en los sustituyentes laterales. [20]

El concepto de degradación de un polímero se asocia con el decrecimiento del peso molecular, por este motivo, es necesario que la cadena principal se rompa en diferentes puntos. Por tanto, la degradación implica la hidrólisis de los grupos funcionales que estén situados en la cadena principal. [20]

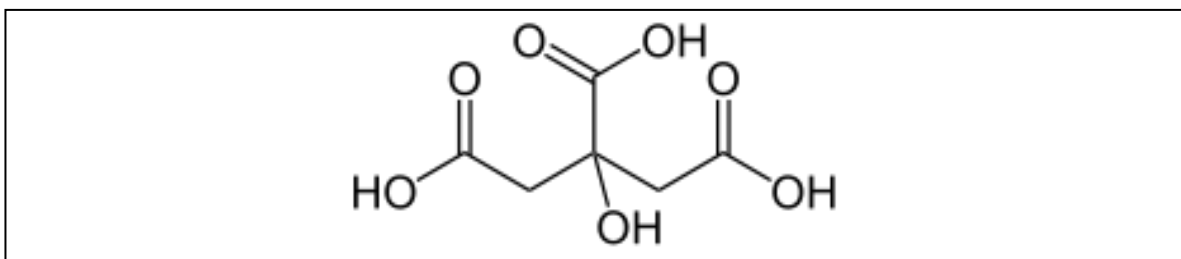
4. MATERIALES, METODOS Y TECNICAS CARACTERIZACION.

En este capítulo desarrollaremos los materiales necesarios, así como los distintos métodos utilizados para la caracterización del biopolímero sintetizado.

4.1 Materiales.

4.1.1 Ácido Cítrico.

El ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) es un acidulante ampliamente usado, inocuo con el medio ambiente (Figura 4.1). Es prácticamente inodoro, de sabor ácido no desagradable, soluble en agua, éter y etanol a temperatura ambiente. [17]



Formula química desarrollada Ácido Cítrico. Figura 4.1.

Es un sólido incoloro, traslúcido o blanco, que se presenta en forma de cristales, granular o polvo. Puede ser anhidro o contener una molécula de agua de hidratación. [17]

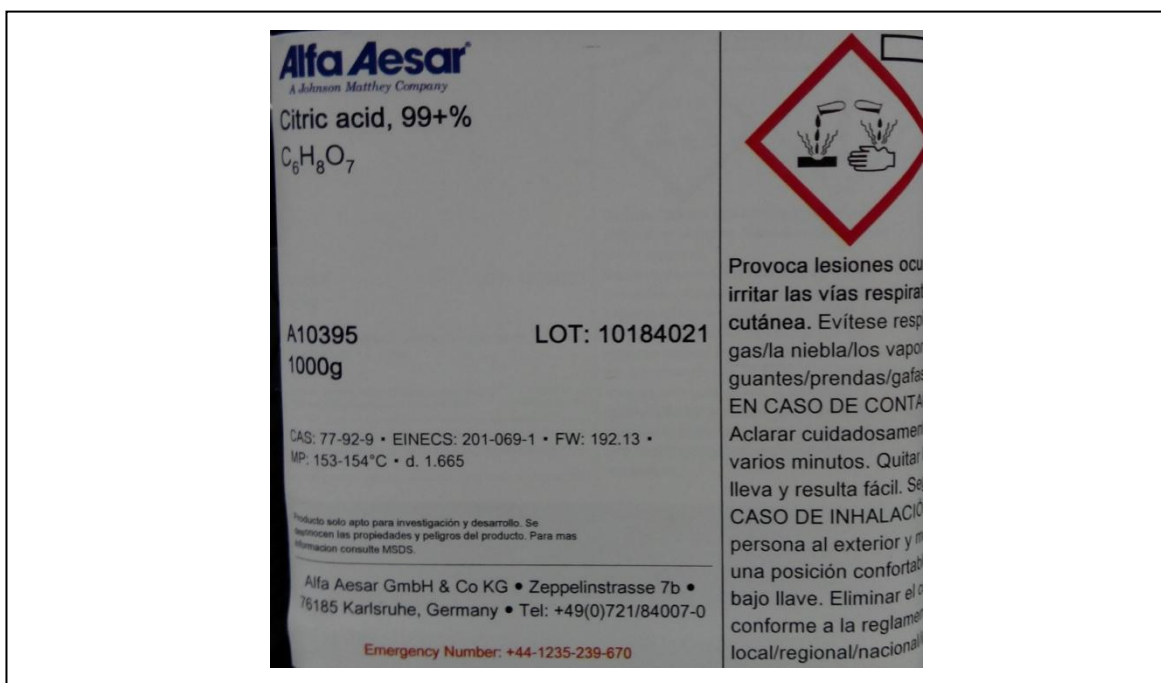
Químicamente, el ácido cítrico comparte las características de otros ácidos carboxílicos. Al calentarse a más de 175°C, se descompone produciendo dióxido de carbono y agua. [17]

Es producido mediante la fermentación, que puede llevarse a cabo en tanques profundos (fermentación sumergida, método más común) o en tanques no profundos (fermentación de superficie) usando carbohidratos naturales, tales como azúcar y dextrosa como sustratos, y *Aspergillus niger* como organismo de fermentación. El proceso de obtención tiene varias fases como la separación del sustrato, la fermentación aeróbica de la sacarosa por el *Aspergillus*, la separación del ácido cítrico de sustrato por precipitación al añadir hidróxido de calcio o cal apagada para formar citrato de calcio. La eliminación de impurezas se realiza con carbón activo o resinas de intercambio iónico, se continúa con la cristalización del ácido cítrico, el secado o deshidratación y el empaquetado del producto. [17]

El ácido cítrico es un buen conservador y antioxidante natural que se añade industrialmente como aditivo. Se utiliza como agente secuestrante, agente dispersante y acidificante. [17]

Este material es usado en los sectores de las bebidas, dulces y conservas, caramelos, verduras procesadas, alimentos congelados, frutas y hortalizas, aceites y grasas, confitería y repostería, quesos pasteurizados y procesados, lácteos, productos de pesca, carnes. [17]

Los derivados más comunes del ácido cítrico son los citratos solubles, como el citrato de potasio y el citrato de sodio. Otros a tener en cuenta, son los ésteres: citrato de metilo, etilo, ésteres de glicerol, entre otros. [17]



Ácido cítrico Anhidro Técnico, utilizado para la síntesis de nuestro polímero. Figura 4.2.

Las características típicas de un ácido cítrico anhidro comercial son:

- Peso molecular: 192.13. kg./mol.
- Solubilidad en agua: 162 g/100 ml. a 25° C.
- Pureza: 99.5 - 100.5 % mínimo.
- Humedad: 0.3% máximo.
- Carbonizables: MFK: 100% máximo.
- Metales pesados: 5 ppm máximo.
- Plomo: 0.5 % máximo.
- Cenizas: 0.05% máximo.

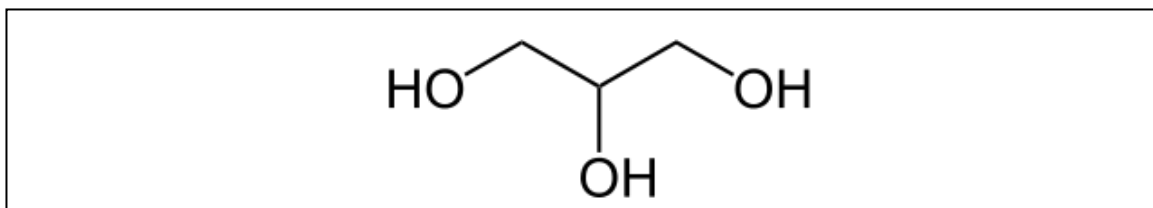
- Arsénico: 0.3 ppm máximo.
- Hierro: 5 ppm máximo.
- Oxalatos, sulfatos y nitritos: pasa la prueba.
- Retenido en tamiz malla 30: 1.0 % máximo.
- Pasa tamiz malla 100: 5.0% máximo.

4.1.2 Glicerina.

La glicerina, en su origen se obtenía como subproducto de la saponificación de las grasas [2]. Podemos caracterizar la glicerina como un líquido incoloro, siruposo, de sabor dulce y punto de ebullición 290°C, que se disuelve en agua y alcohol en todas proporciones, pero no en éter. Totalmente anhidra, solidifica formando cristales (p.f. 18°C [291 K]) [8].

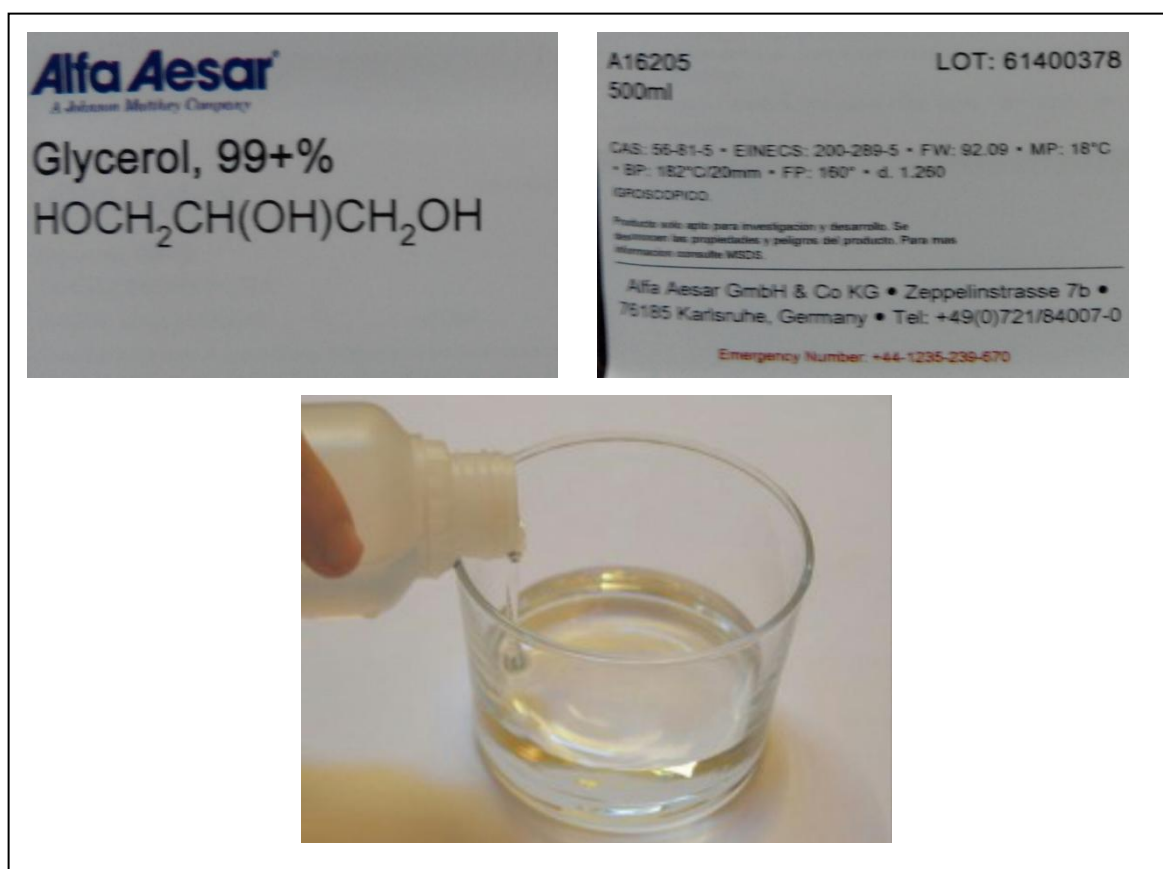
Químicamente el glicerol (C₃H₈O₃), es un trialcohol que posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario (Figura 4.3), los cuales ofrecen diferentes posibilidades de reacción y son la base de la versatilidad como materia prima. Otras características a tener en cuenta son su relativa no toxicidad y la contribución que realiza en las propiedades del producto como son la estabilidad y compatibilidad hacia otros compuestos químicos. [2] En la oxidación de la glicerina se ataca tanto al grupo OH primario como el secundario, con formación de gliceraldehído y dihidroxiacetona. Con ácido nítrico concentrado se produce la oxidación a ácido glicérico [8].

Actualmente, como ya hemos citado anteriormente, es un producto químico obtenido como concomitante en la industria oleoquímica [2]. Sus aplicaciones son muy variadas, en farmacia se utiliza en la preparación de pomadas, pastas dentífricas y cosméticos. También se le atribuye importancia en la industria del tabaco y en la de los explosivos, para la fabricación de nitroglicerina o dinamita. Otro uso a tener en cuenta es la obtención de resinas alquídicas, las cuales son poliésteres obtenidas por policondensación [8].



Fórmula química desarrollada del Glicerol. Figura 4.3

Recordamos lo ya expuesto en el capítulo reservado para a Glicerina: “De tal manera la glicerina, en su composición, viene caracterizada por las materias primas utilizadas y las condiciones en el proceso de producción de biodiesel. No existirá el mismo porcentaje de glicerol en la glicerina cruda proveniente de una transesterificación de ácidos grasos monoinsaturados, que a partir de un aceite de desecho de cocina. Aun así la glicerina cruda contiene una gran cantidad de metanol, agua, jabones y sales, variando su contenido en glicerol entre un 40% y un 88% en peso. Mientras que la glicerina de grado técnico posee un mínimo del 98% de glicerol (Figura 2.1), y la glicerina grado UPS un 99,7% de glicerol, tal grado de pureza solo puede obtenerse mediante su síntesis directa (Figura 2.2). La Figura 2.3, presenta los tres tipos, así como las concentraciones de glicerol que cada una contiene y el tipo de aplicaciones para las cuales son efectivas. [2]

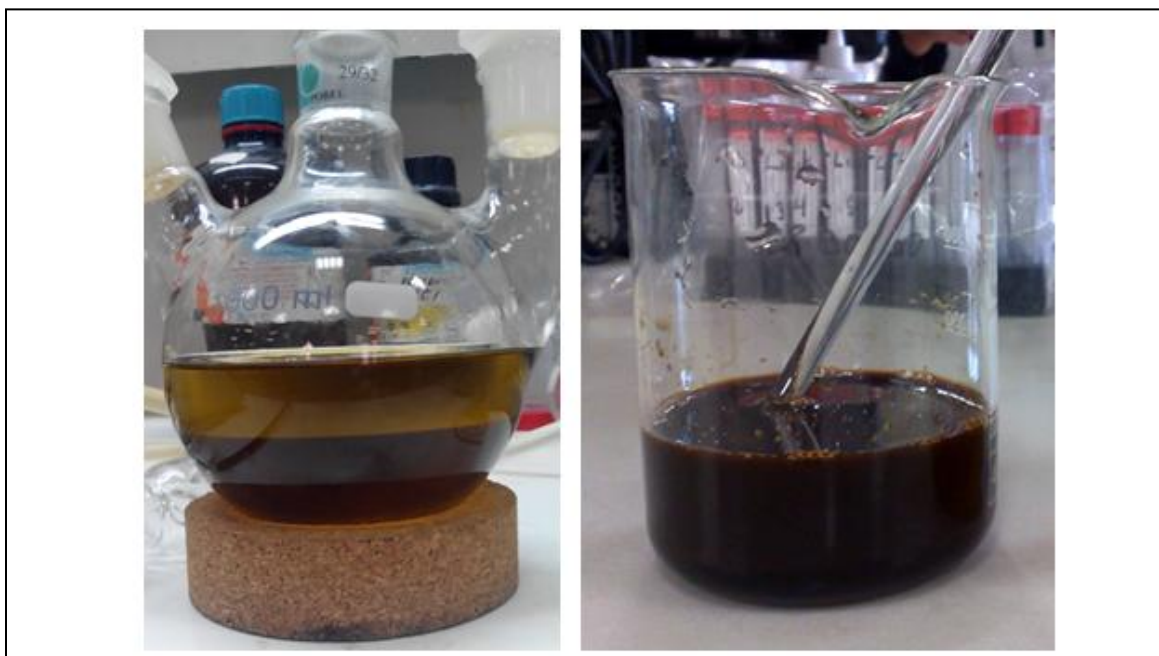


Glicerina pura utilizada. Figura 4.4.

4.1.3 Glicerina Cruda:

La glicerina a utilizar en nuestro proyecto no es únicamente la glicerina pura. El objetivo, es determinar si la glicerina cruda generada como concomitante en la síntesis de biodiesel a partir de aceite usado mediante catálisis básica (Figura 4.5), es de utilidad para la reacción polimérica, por lo tanto esta también será tomada en cuenta como reactivo.

De esta manera se deberá calcular el mínimo grado de pureza de la glicerina para su uso como reactivo polimérico, y si fuera necesario realizar un análisis de las propiedades físico-químicas de esta. Los resultados se compararán con el polímero obtenido utilizando glicerina pura (Figura 4.4).



Glicerina cruda tras procesos de transesterificación con catálisis básica. Figura 4.5.

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina grado técnico	Glicerina refinada grado USP (99,7%)
Contenido de glicerol	40%-88%	98% mín.	99,7%
Ceniza	2% máx.	NA	NA
Contenido de humedad	NA	2% máx.	0,3% máx.
Cloruros	NA	10 ppm máx.	10 ppm máx.
Color	NA	40 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Gravedad específica	NA	1,262 (@25 °C)	1,2612 mín.
Sulfato	NA	NA	20 ppm Max.
Análisis	NA	NA	99%-101% (base seca)
Metales pesados	NA	5 ppm máx.	5 ppm máx.
Componentes clorados	NA	30 ppm máx.	30 ppm máx.
Residuos de ignición	NA	NA	100 ppm máx.
Ácidos grasos y esteres	NA	1 máx.	1.000 máx.
Agua	12% máx.	5% máx.	0,5% máx.
pH (solución 10%)	4-9	4-9,1	NA
Residuos orgánicos	2% máx.	2% máx.	NA

Especificaciones de calidad para cada grado de glicerina. Figura 4.6. [2]

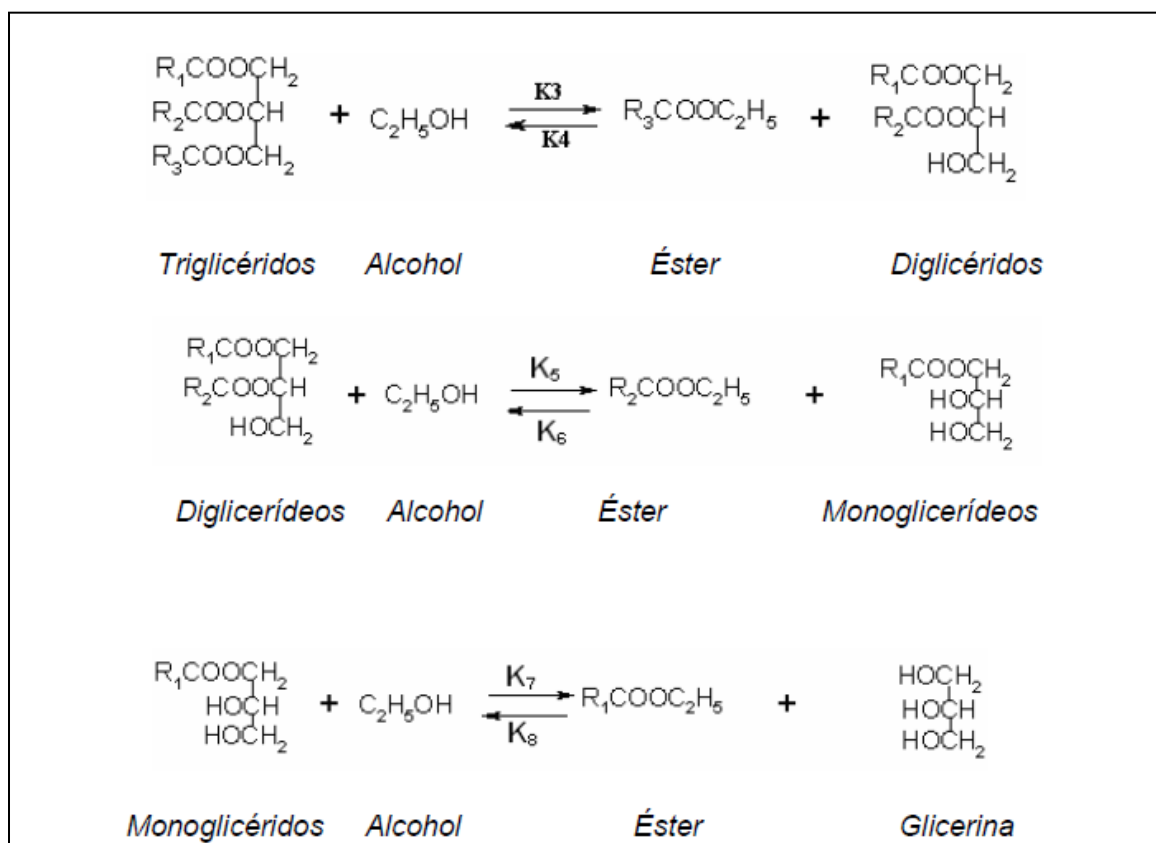
La glicerina cruda posee una amplia cantidad de elementos que disminuyen su pureza, variando propiedades como la densidad y el color. En la Figura 4.6 mostramos los porcentajes de estos componentes existentes.

4.2 Métodos.

4.2.1 Proceso síntesis de biodiesel a partir de aceite usado.

La transesterificación es la forma más usual de producción de biodiesel. Esta reacción consiste en la mezcla de un alcohol, preferiblemente de bajo peso molecular, con un aceite vegetal o grasa animal. Diferentes variables influyen la reacción de transesterificación, como la temperatura de reacción, el nivel de agitación, el tiempo de reacción, la concentración de catalizador, la pureza de la materia prima.

La reacción de transesterificación ocurre en tres etapas consecutivas y balanceadas como se plantea en la figura 4.7. [1]

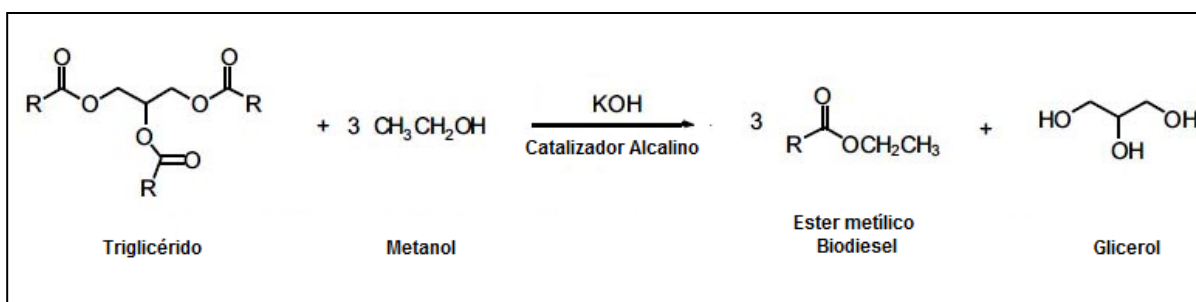


Etapas consecutivas de reacción. Figura 4.7. [1]

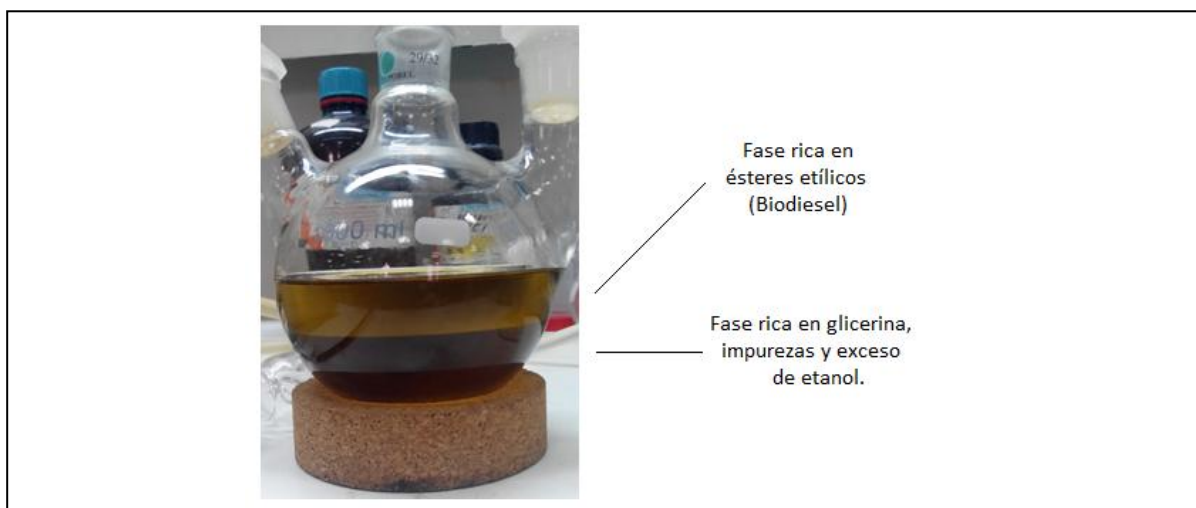
La reacción consiste en la mezcla de alcohol (etanol) y de aceite vegetal usado en presencia de un catalizador alcalino (KOH), la cantidad de catalizador utilizado ronda el 1% en peso de la masa de aceite vegetal (Figura 4.8). En cuanto la relación molar de alcohol-aceite vegetal utilizada corresponde a 3:1 buscando facilitar la separación entre la fase Éster y la glicerina. [1]

Inicialmente se calienta el aceite vegetal usado en el reactor hasta la temperatura deseada. Por otra parte se solubiliza el catalizador (KOH) en el etanol, y a continuación se agrega al reactor donde se encuentra el aceite, comenzando así la reacción. [1]

Después del tiempo de reacción y bajo las condiciones necesarias, la agitación es interrumpida, enfriando la mezcla y finalizando así la reacción. El producto es llevado al Rota-vapor, retirándose la mayor parte de exceso de alcohol presente aun en la mezcla. Tras esto, la nueva mezcla obtenida es introducida en un embudo de decantación, donde se produce la separación de las fases Éster-Glicerina (Figura 4.9). La fase inferior es rica en glicerina y posee coloración anaranjada en consecuencia a la presencia de residuos de catalizador (KOH). La fase superior está constituida por un éster e impurezas; posee una coloración amarillenta. [1]



Reacción de Transesterificación. Figura 4.8. [1]



Separación de las fases Ester-Glicerina. Figura 4.9

Posteriormente se realiza un proceso de purificación del biodiesel mediante el lavado con agua, con el objetivo de neutralizar el producto, retirando residuos de catalizador, glicerina y el alcohol presentes [1].

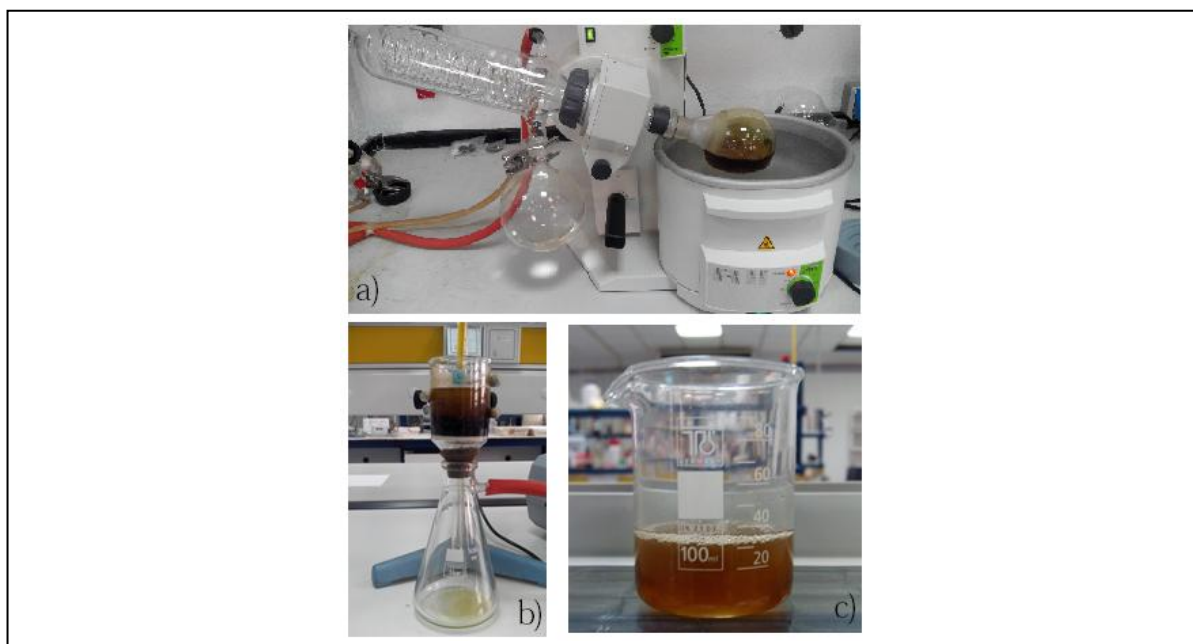
4.2.2 Purificación de la glicerina hasta un contenido en sal menor al 5%.

La glicerina proveniente de proceso de producción de biodiesel está contaminada con agua, monoglicéridos, diglicéridos, sales, jabones, residuos de catalizador y algunos residuos de esteres y alcohol. Este producto es purificado mediante varias técnicas. [1]

Inicialmente se realizará una neutralización de la glicerina si procede, dependerá del pH que esta tenga como consecuencia de haber realizado técnicas de neutralización de biodiesel con agua acidificada [1], y si contiene restos de alcohol será suficiente con calentar la mezcla a 85°C con el fin de recuperarlo [2]. Tras esto se hace pasar la glicerina por una columna de carbón activo que permite la adsorción de impurezas presentes en la glicerina, lo que conlleva al removimiento de la coloración amarillenta característica de la glicerina neutralizada [1]. Con esta técnica si le añadimos previamente un proceso de filtración o un proceso de separación inercial como es una

centrifugación, siempre y cuando sea necesario, eliminaremos gran contenido en sales y en jabones, respectivamente [2]

La segunda técnica a utilizar, si se requiere una mayor pureza en la glicerina, es la destilación a vacío (destilación molecular) tras la cual el grado de purificación [1] llega al grado técnico, con un porcentaje en glicerol alrededor del 98%. Sin embargo, siendo este método el más comúnmente utilizado y el que mayor rendimiento posee, es un proceso de alto consumo energético debido a su alta demanda de suministro energético [2].



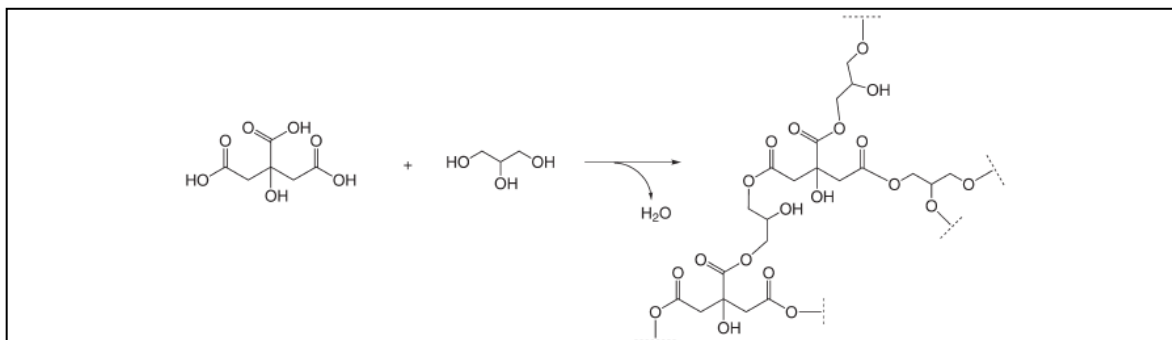
(a) Proceso recuperación etanol en rotavapor, (b) Proceso de adsorción de impurezas con carbón activo seguido de centrifugación, (c) Glicerina tras procesos purificación. Figura 4.10.

4.2.3 Síntesis Polimérica. Reacción entre Ácido cítrico y Glicerina. Caracterización.

Un biomaterial, un poliéster degradable, sintetizado a partir de monómeros simples y económicos sin la necesidad de un catalizador.

El glicerol y ácido cítrico, son reactivos no tóxicos y renovables, que forman un material reticulado mediante una reacción de polimerización, (Figura 4.11) manteniéndose en estado fundido a temperaturas comprendidas entre los 90 y 150 °C, ya que a temperaturas superiores comienza su degradación [18], concretamente a 175°C Ácido Cítrico [17], 290°C Glicerol [8]. De acuerdo con la reacción de condensación, el

agua es el subproducto principal obtenido. La reticulación está determinada por las condiciones de reacción, incluyendo la temperatura, tiempo de reacción, y la relación entre el glicerol y ácido cítrico. Además esta reticulación, es inversamente proporcional a la velocidad de degradación [18].



Reacción polimérica de condensación en la síntesis del polímero biodegradable con base glicerol y ácido cítrico. Figura 4.11. [18]

Inicialmente debemos establecer la relación entre reactivos, que como hemos citado antes determina las características del polímero. Variando la cantidad de glicerina se controla las propiedades físicas, el grado de reticulación, y la biodegradabilidad [18]. Se utilizarán relaciones molares 1:1 y 1:2 para la reacción de esterificación, en este proceso existe una variable en el montaje, debido a las características intrínsecas de los productos resultado según la proporción utilizada, como muestra la Figura 4.12.

En una placa petri se depositarán los reactivos tarados, esta será de ayuda para realizar un mezclado de reactivos antes de verter al reactor (en caso de ser relación 1:2). Posteriormente a una temperatura controlada constantemente, para evitar la descomposición de los reactivos y mediante el uso de agitación magnética o física (según proceda) de forma constante, se dará inicio a la reacción. Posteriormente se extraerá el polímero mediante vertido de este en un molde de silicona, y se dejará enfriar a temperatura ambiente [18].

El montaje del equipo utilizado para la síntesis del polímero biodegradable viene mostrado en la figura 4.12. El cual consta de las siguientes partes a continuación enumeradas.

- Placa calefactora con agitación magnética.
- Reactor de tres bocas. (Vidrio, 1000/500 ml)
- Termómetro. (Indicación de la temperatura de la mezcla)

- Válvula liberadora de presión.
- Condensador.
- Probeta de 50 ml, como medidor de condensado.
- Matraz Erlenmeyer.
- Pipeta. (Extracción de muestras)
- Placa Petri (Pyrex, 200ml)



Montaje del equipo para la síntesis del polímero. a) Relación 1:2. b) Relación 1:1

Figura 4.12.

Para conseguir una mayor polimerización y mejorar el grado de cristalinidad, se puede someter a una nueva polimerización del material obtenido. De esta manera se aumentará la resistencia, el módulo de tensión, módulo de elasticidad y la densidad del material. Los termoplásticos que pueden cristalizar durante la solidificación tienen una simetría estructural sencilla en sus cadenas moleculares [11]. De tal manera este proceso posee dos variantes; podemos realizarlo mediante el calentamiento en un horno convencional a una temperatura constante y tiempo determinado, o mediante el uso de microondas y un uso posterior de un horno convencional pero a menor temperatura. [19] Se manejarán como variables el tiempo y la temperatura, esta última siempre aumentada de forma gradual y escalonada.

Para la caracterización del poliéster se utilizarán los siguientes métodos.

- Espectrografía infrarroja. (IR)
- Ensayo Calorimétrico. (DSC)
- Ensayo Termogravimétrico. (TG)

4.3 Técnicas de caracterización.

4.3.1 Preparación de muestras.

Tras las síntesis poliméricas se establecieron unas condiciones generales de reacción óptimas para la caracterización (Tabla 5.1). De esta manera, creamos un rango de polímeros (Figura 4.13) con diferentes proporciones de reactivo que nos permitan realizar unos ensayos de caracterización menos sujetos a posibles variaciones, acotando así las posibles desviaciones producidas.

Tiempo (min)	Observaciones
0	Inicio del Proceso. Agitación y calentamiento en rampa hasta los 140°C.
30	T=140°C. Temperatura constante. Agitación vigorosa.
90	Fin reacción. Vertido en molde.

Tabla 4.1. Optimización proceso polimerización para caracterización polimérica.



Rango de polímeros para la caracterización. Figura 4.13.

Para finalizar la preparación de muestras, los polímeros fueron expuestos a un calentamiento continuo en un horno mufla a 50°C durante 24 horas. De esta manera se eliminó el agua reticular que capta en su exposición atmosférica. Quedando preparadas estas para los ensayos de caracterización.

Destacar que se sintetizó la relación 1:3, con el fin de que los ensayos de caracterización fuesen más representativos.

4.3.2 Espectroscopía Infrarroja.

Por medio de esta técnica determinamos los grupos funcionales presentes en nuestras muestras de forma cualitativa, en este espectro se observan los grupos funcionales característicos de los poliésteres, mediante la presencia de grupos OH, CH, C=O, RCOOR, C-O principalmente. [20]

Una pequeña cantidad de muestra (5 mg, aproximadamente) se muele en un mortero (preferentemente de porcelana o de ágata) con exceso (100 mg, aproximadamente) del material en el que se vaya a realizar la pastilla, por lo general se emplea bromuro potásico. Una vez que se ha obtenido un polvo muy fino, se prensa a vacío para formar un disco transparente. Ésta es la técnica empleada con mayor frecuencia para el registro de espectros infrarrojos, aunque presenta el inconveniente de que, en algunos casos, durante el proceso de prensado, la muestra puede reaccionar con el agua adsorbida en el material que constituye la pastilla, además de mostrar deriva de la línea base en las zonas de alta frecuencia del espectro. [25]

Para realizar una pastilla de bromuro potásico se debe seguir el procedimiento que se indica a continuación.

1. En un mortero de ágata, depositar la muestra.
2. Añadir bromuro potásico anhidro.
3. Moler la mezcla hasta obtener un polvo lo más fino posible.
4. En el soporte de acero inoxidable, colocar una capa de la mezcla de aproximadamente 2 mm de espesor y distribuirla uniformemente.
5. Colocar el émbolo en su emplazamiento.
6. Introducir el conjunto en la prensa, y conectarlo a vacío.
7. Hacer presión (10-15 psi) durante 10 min.
8. Suprimir presión y vacío.
9. Retirar el émbolo del soporte.

10. Invertir cuidadosamente el soporte sobre una superficie horizontal protegida con un papel de filtro. La pastilla caerá sobre el papel de filtro y no deberá romperse.
11. Con ayuda de unas pinzas, colocar la pastilla en su emplazamiento en el soporte del espectrofotómetro y registrar el espectro. [25]

La tabulación de los datos de los espectros IR se realiza indicando únicamente la frecuencia de las bandas más características de los grupos funcionales presentes en la molécula, seguida por su asignación. [25]

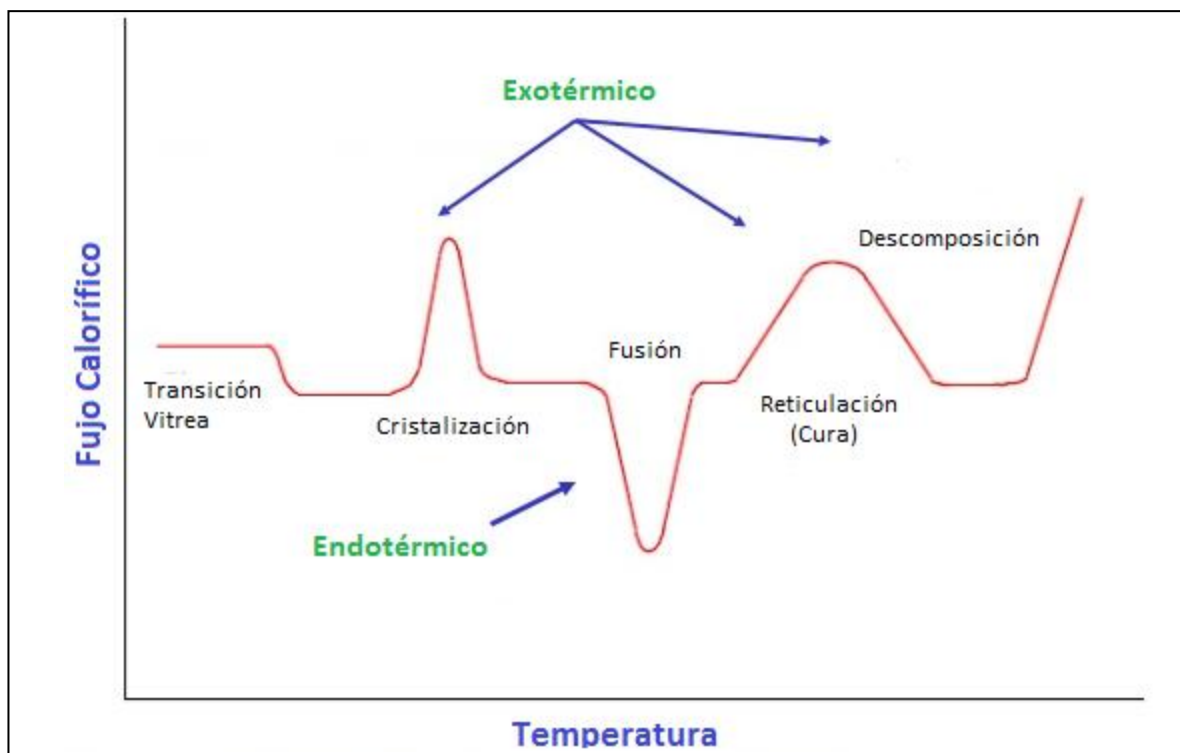
4.3.3 Calorimetría diferencial.

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas.

Se disponen dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Vamos a presentar (Figura 4.14) algunas de las transformaciones que pueden visualizarse mediante la técnica de DSC cuando se activa térmicamente un material al someterlo a un calentamiento a velocidad constante. [21]



Transformaciones más comunes. Técnica DSC. Figura 4.14.

4.3.4 Termogravimetría.

El TG se define como la técnica que mide la variación del peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura. Normalmente se somete la muestra a un programa de temperaturas controlado en una atmósfera específica; la atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (pueden emplearse condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂; aunque también se usan H₂, Cl₂, o SO₂. Una característica fundamental del TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. Mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. [22]

5. RESULTADOS.

5.1 Síntesis y estudio de los factores influyentes en la polimerización.

Como objetivo necesitamos determinar el mínimo grado necesario de pureza que debe poseer la glicerina para su utilización como reactivo polimérico. Este grado de pureza, como ya hemos citado anteriormente, está determinado por la existencia de diferentes componentes que influyen en el comportamiento y propiedad del polímero. Nos basaremos en las proporciones mostradas en la Figura 4.6, y determinaremos si existe un factor determinante en el proceso de reacción.

5.1.1 Contenido en glicerol.

Esta variable ha sido estudiada mediante el uso de dos proporciones en los reactivos. Una relación 1:1, que indica la misma cantidad molar de glicerina que de ácido cítrico. Y otra relación molar de 1:2, donde existe el doble de cantidad molar de glicerina que de ácido cítrico. Debemos tener en cuenta, que para cada proporción existen montajes diferentes, (Figura 4.12), debido a la densidad final del polímero. En este apartado se utilizó glicerina al 99% de pureza, grado USP.

- Relación molar 1:2.

Siendo el peso molecular de la glicerina 92.09 g/mol y del ácido cítrico 192.13 g/mol. Utilizando una relación de dos moles de glicerina a un mol de ácido cítrico, se utilizan las cantidades de 46.64 g de glicerina y 30.70 g de ácido cítrico, para la reacción.

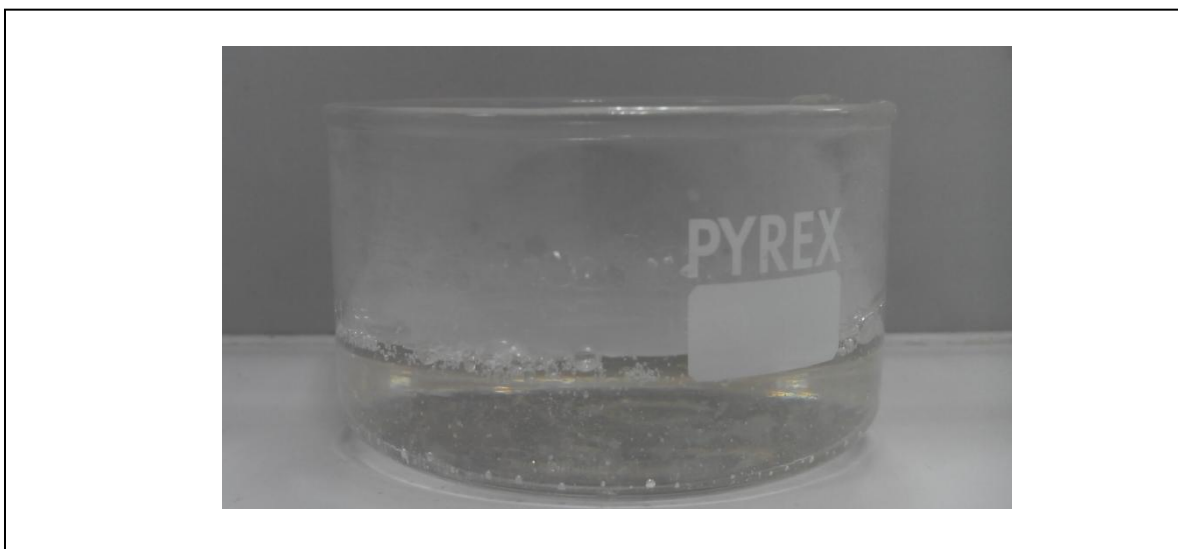
Añadimos la glicerina en una placa petri, y a continuación se mezcla con el ácido cítrico mediante el uso de una varilla de vidrio, hasta alcanzar una mezcla homogénea. Podemos ayudarnos de un previo calentamiento, sin superar los 40 grados centígrados, evitando el inicio de la reacción y la emisión de agua.

Se realiza el montaje, según la Figura 4.12 a), y se calienta de forma controlada la mezcla hasta una temperatura de 140°C máximo, para evitar la descomposición de los componentes en forma de dióxido de carbono. Esta temperatura se mantiene hasta que no se muestra emisión de agua en la reacción, las distintas experiencias nos indican que entre los 60 y 90 minutos. La optimización del proceso la mostrada en la Tabla 5.1.

Tiempo (min)	Observaciones	Cantidad de Agua (ml)
0	Inicio del Proceso	0
6	T=50°C	0
13	T=70°C Mezcla translúcida	0
21	T=70°C Mezcla completamente translúcida	0
30	T=90°C Inicio generación de burbujas	0
33	T=113°C	0
45	T=115°C Primera gota condensado	0
50	T=143°C Para en el calentamiento	3
68	T=125°C	5
73	T=138°C Se observa que empieza aparecer un gas blanco, fruto de la descomposición de los componentes al no generarse más cantidad de agua. Se pone fin inmediatamente a la reacción.	7

Tabla 5.1. Optimización proceso polimerización. Relación molar 1:2.

Agua extraída es igual a 7ml, es decir un 7.38% en relación peso de reactivos con el volumen de agua generada. Posteriormente se vierte el polímero en una placa petri, y se deja enfriar a temperatura ambiente. El resultado es un polímero en estado semisólido como se muestra en la Figura 5.1, el cual se deforma bajo esfuerzos. Como dato extra añadir que posee muy buenas propiedades ópticas, al ser completamente translúcido.



Polímero relación molar 1:2. Figura 5.1.

- Relación equimolar.

Para la optimización de este proceso, se realizó inicialmente un montaje como el anterior, Figura 4.12 a), de esta manera se determinó la cantidad máxima de agua liberada en esta reacción como subproducto, para así optimizar la reacción, (Tabla 5.2). Se utilizaron las cantidades de 64.04 g de ácido cítrico y 30.70 g de glicerina, para la reacción.

Tras esto, debido a la elevada densidad del polímero resultado, fue imposible su extracción del reactor de tres bocas; por lo que se optó por el uso de otro montaje que permitiera una agitación física, la cual es más potente y permite continuar la reacción a altas densidades, y además su posterior extracción.

Tiempo (min)	Observaciones	Cantidad de Agua (ml)
0	Inicio del Proceso	0
12	T=80°C Mezcla Translúcida	0
28	T=103°C Condensan primeras gotas de agua	1
35	T=120°C	4
45	T=136°C	7
57	T=138°C	10
62	T=139°C Demasiada densidad. Fin reacción.	11

Tabla 5.2. Optimización proceso polimerización. Relación molar 1:1.

Agua extraída es igual a 11ml, es decir un 11.61% en relación peso de reactivos con el volumen de agua generada.

Utilizando una relación de mol a mol se utilizan las mismas cantidades anteriores, de 64.04 g de ácido cítrico y 30.70 g de glicerina, para la reacción.

Añadimos la glicerina en una placa Petri, y a continuación se mezcla con el ácido cítrico mediante el uso de una varilla de vidrio, hasta alcanzar una mezcla homogénea. Podemos ayudarnos de un previo calentamiento, sin superar los 40 grados centígrados, evitando el inicio de la reacción y la emisión de agua.

Se realiza el montaje, según la Figura 4.12 b), y se calienta de forma controlada la mezcla hasta una temperatura de 140°C máximo, para evitar la descomposición de los componentes en forma de dióxido de carbono. Esta temperatura se mantiene hasta que no se muestra emisión de agua, en la reacción. Tiempo optimizado alrededor de 70 minutos. Posteriormente se vierte el polímero en un molde de silicona, y se deja enfriar a temperatura ambiente. El resultado es un polímero en estado sólido como se muestra en la Figura 5.2.



Polímero relación molar 1:1. Figura 5.2.

5.1.2 Contenido en humedad.

Se establece la limitación de un contenido en agua del 12% en peso en base a la cantidad de glicerina. Dado que utilizamos 46.045g de glicerina con agua y teniendo en cuenta que un 12% es de ese componente. Los reactivos de la reacción serán, 40.51g de glicerina pura, 5.526g de agua y 48.03g de ácido cítrico. La optimización del proceso es la siguiente, indicada por la Tabla 5.3.

Tiempo (min)	Observaciones	Cantidad de Agua (ml)
0	Inicio del Proceso	0
16	T=60°C Mezcla Translúcida	0
22	T=110°C Gran cantidad de burbujeo	0
38	T=110°C Primeras gotas de condensado	0
50	T=115°C	5
69	T=130°C	11
72	T=135°C Fin de la reacción.	12

Tabla 5.3. Optimización proceso polimerización. Relación molar 1:2. Exceso de Agua.

Como conclusión tras este ensayo, determinamos que el agua no es un factor crítico, ya que es liberada como subproducto en la reacción, y por lo tanto, la influencia de que en los reactivos haya más o menos cantidad, solo influirá en el volumen de subproducto emitido. También cabe añadir, que el contenido en humedad que posea el polímero resultado, modificará su dureza y su comportamiento semisólido; ya que proporcionalmente, a más cantidad de agua existente en el interior de la matriz polimérica, mayor flexibilidad tendrá este.

5.1.3 Influencia del pH.

Una vez determinado que la cantidad de agua no es un factor crítico, estudiaremos la importancia del pH de la glicerina. Para esto utilizando una disolución 1N de KOH en agua, simulando las condiciones extremas que podría tener la glicerina cruda obtenida tras el proceso de transesterificación de ácidos grasos mediante catálisis básica. Utilizando un mililitro de esta disolución estableceremos un pH de 11 en los 40.519g de glicerina. A continuación volvemos a realizar el proceso de síntesis polimérica con 48.03g de ácido cítrico y 5.526g de agua para volver a tener el exceso del 12%. La optimización del proceso es la siguiente, indicada por la Tabla 5.4.

Tiempo (min)	Observaciones	Cantidad de Agua (ml)
0	Inicio del Proceso	0
14	Dos fases, dificultad en la mezcla.	0
24	T=65°C Existencia trazas de KOH	0
27	T=100°C Gran cantidad de burbujeo	0
33	T=106°C Primera gota de condensado	0
39	T=120°C	3.5
48	T=125°C	7
57	T=123°C	9
61	T=123°C	10
70	T=115°C	12
79	T=110°C	14

Tabla 5.4. Optimización proceso polimerización. Rel. Molar 1:2. Exceso de Agua. pH 10.

Como conclusión tras este ensayo, determinamos que el pH no es un factor crítico, ya que la reacción se produce sin problemas. Aunque debemos de citar que influye en la degradación, lo cual se tratará más adelante.

5.1.4 Influencia de sales y otros residuos orgánicos.

Una vez la polimerización resulta satisfactoria en los estudios anteriores con los diferentes contaminantes, realizamos la reacción con glicerina cruda, de esta manera observaremos la influencia de las sales y otros residuos. La relación molar utilizada será de 1:1, con las cantidades de 46.64 g de glicerina y 30.70 g de ácido cítrico, para la reacción. La optimización del proceso es la siguiente, indicada por la Tabla 5.5.

Tiempo (min)	Observaciones	Cantidad de Agua (ml)
0	Inicio del Proceso	-
25	T=90°C Gran cantidad de burbujeo	-
40	T=120°C	-
90	T=140°C Fin reacción. Vertido en molde.	-

Tabla 5.5. Optimización proceso polimerización utilizando glicerina cruda. Rel. Molar 1:1.

El resultado es un polímero en estado sólido como se muestra en la Figura 5.3. Debemos destacar que este polímero posee mayor dureza, y degradabilidad; lo cual se tratará más adelante. Por lo tanto podemos asegurar que no se necesita ningún tipo de tratamiento previo de la glicerina para utilizarla como reactivo polimérico.



Polímero utilizando glicerina cruda. Relación molar 1:1. Figura 5.3.

5.2 Proceso de Post-polimerización.

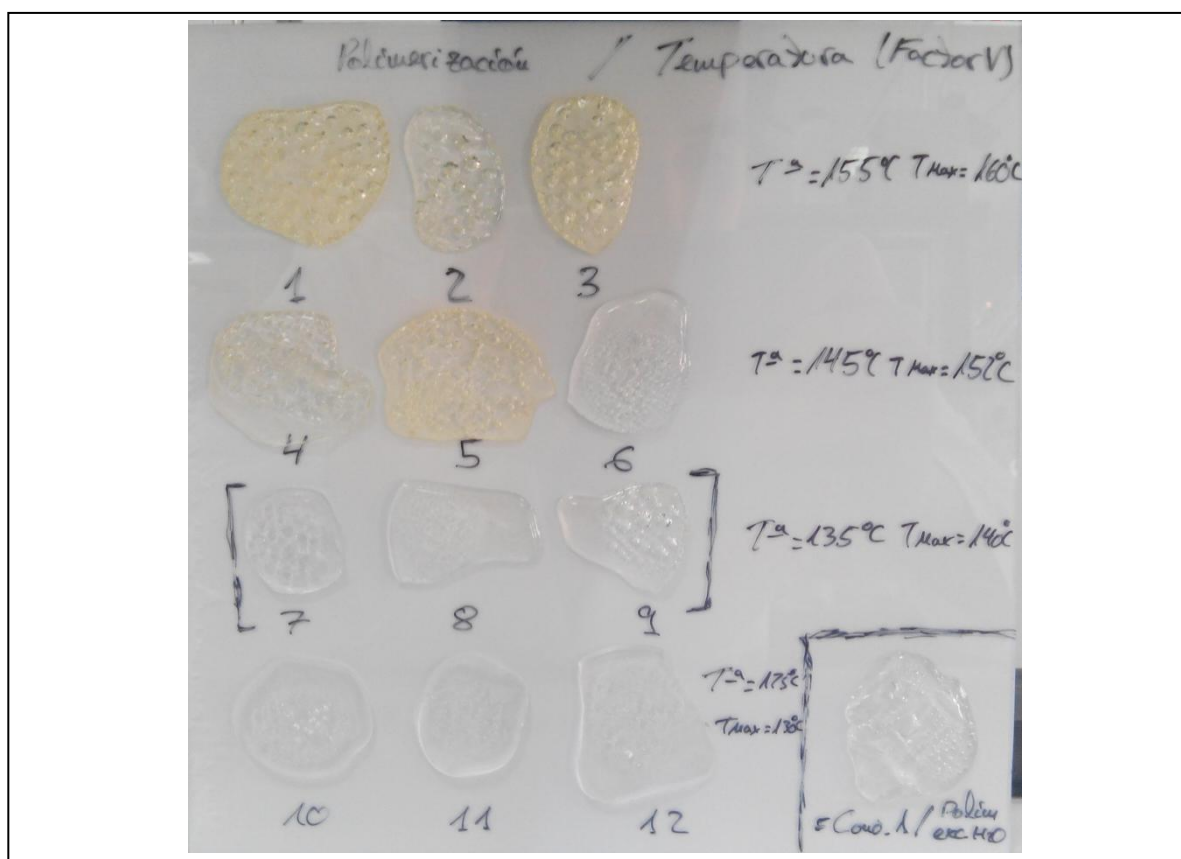
A continuación estudiamos la post-polimerización mediante horno. En este proceso tendremos en cuenta las variables de tiempo y temperatura utilizadas, para ver cómo afecta esto a la matriz polimérica traduciéndose en cambios físico-químicos en el producto.

5.2.1 Variable temperatura.

Se utilizarán muestras de polímero las cuales se introducirán a un horno por triplicado durante un tiempo total de 35 minutos. Mediante tres rampas ascendentes de temperatura; divididas las dos primeras en un intervalo de 10 minutos y una última de 15 minutos. En la tabla 5.6 mostramos las temperaturas utilizadas con cada muestra, y en la Figura 5.4 su correspondencia tras la post-polimerización con temperatura variable.

Nº Muestra	T1(°C)	10 min	T2 (°C)	10 min	T3 (°C)	10 min	T Max
1	100		120		155		160
2	100		120		155		160
3	100		120		155		160
4	100		120		145		152
5	100		120		145		152
6	100		120		145		152
7	100		120		135		140
8	100		120		135		140
9	100		120		135		140
10	100		120		125		130
11	100		120		125		130
12	100		120		125		130

Tabla 5.6. Ensayos post-polimerización a temperatura variable. Polímero 1:2



Post-polimerización variable temperatura. Polímero 1:2. Figura 5.4.

Observamos que a mayor temperatura alcanzada más agua restante se consigue eliminar de la matriz polimérica. Esto se traduce en un polímero con mayor resistencia, aunque con mayor fragilidad (Figura 5.6). Además las propiedades ópticas también varían

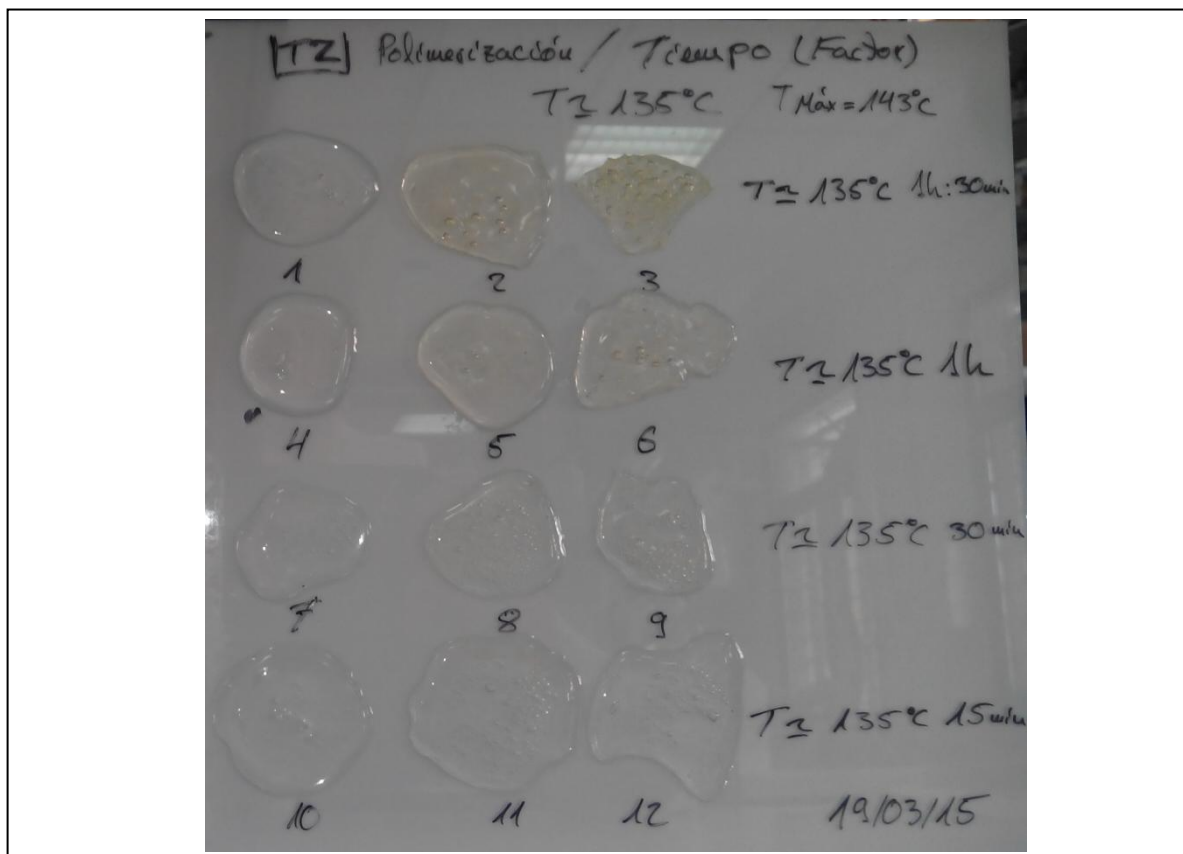
a temperaturas más elevadas. Se determina que la polimerización más adecuada es la realizada a 135°C.

5.2.2 Variable Tiempo.

Se utilizarán muestras de polímero las cuales se introducirán a un horno por triplicado con dos rampas de temperatura, una a 120°C durante un tiempo fijo de 10 minutos, y otra a 135°C durante un tiempo variable. En la tabla 5.7 mostramos los tiempos de permanencia utilizados con cada muestra, y en la Figura 5.5 su correspondencia tras la post-polimerización con tiempo variable.

Nº Muestra	Tiempo (min)	120°C	Tiempo (min)	135 °C	Tiempo total (min)
1	10		90		100
2	10		90		100
3	10		90		100
4	10		60		70
5	10		60		70
6	10		60		70
7	10		30		40
8	10		30		40
9	10		30		40
10	10		15		25
11	10		15		25
12	10		15		25

Tabla 5.7. Ensayos post-polimerización a tiempo variable. Polímero 1:2



Post-polimerización variable tiempo. Polímero 1:2. Figura 5.5.

Observamos que a mayor tiempo de permanencia más agua se consigue eliminar de la matriz polimérica, sin embargo no llegamos a los extremos alcanzados en los ensayos con temperatura variable. Se observa que a tiempos de permanencia de 100 minutos, nos encontramos un polímero con mayor resistencia, aunque con más fragilidad. Además las propiedades ópticas también han variado. Sin embargo a simple vista parece que la polimerización más adecuada es la realizada a 135°C y con un tiempo de permanencia de 1 hora.

Como se puede observar en la Figura 5.7, el proceso de post-polimerización es diferente en el polímero con relación 1:1. Se produce a temperaturas de 170°C con tiempos de permanencia cortos, del orden de 15 minutos; se genera una espuma de gran dureza y baja densidad.



Polímero tras Post-polimerización y total pérdida de agua. Polímero 1:2. Figura 5.6.



Polímero tras Post-polimerización y total pérdida de agua. Polímero 1:1. Figura 5.7.

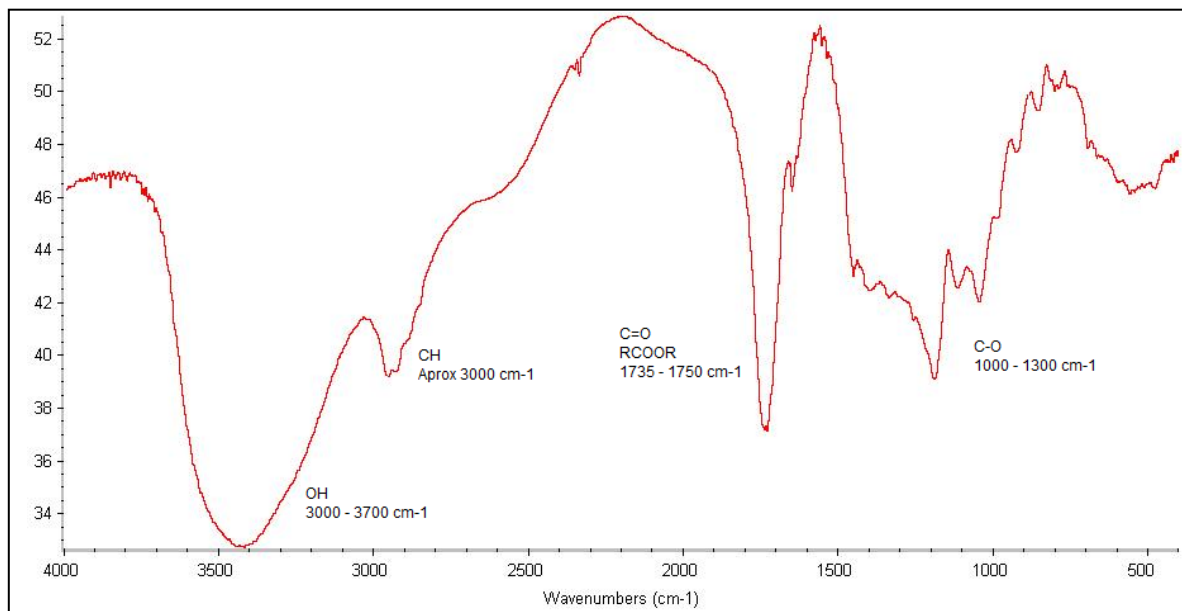
5.3 Caracterización del polímero.

5.3.1 Espectroscopía Infrarroja.

El dispositivo utilizado es un espectrómetro infrarrojo de la marca ThermoNicolet IR200, nos permite realizar un análisis cualitativo de los grupos funcionales presentes en la muestra.

En la preparación de la pastilla para este ensayo hubo problemas con la humedad que poseía el polímero, ya que daba lugar a la ruptura de esta, al quedarse pegada en el

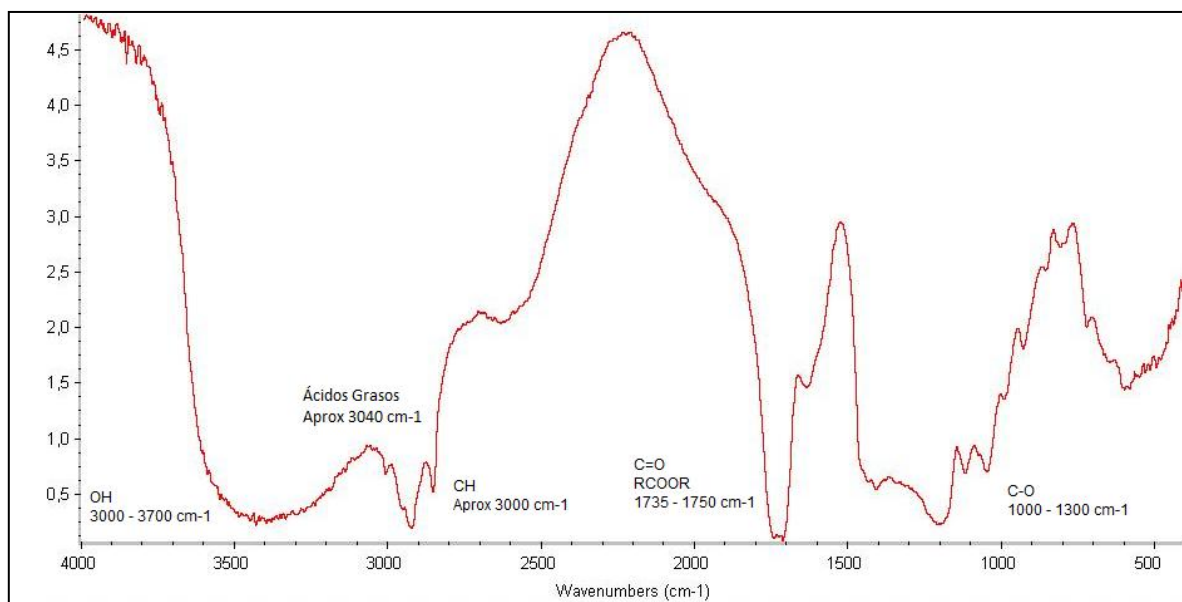
mortero. Se procedió a calentar la muestra a una temperatura de 50°C en la estufa durante 30 minutos, de esta manera se subsano el problema y fue posible la obtención de la pastilla de forma íntegra.



Espectro infrarrojo del polímero relación 1:2. Conteniendo grupos funcionales característicos de los poliésteres, podemos observar la presencia de grupos OH, CH, C=O, RCOOR, C-O principalmente. Figura 5.8.

Tabulación de los resultados:

IR (cm⁻¹, KBr): 3430(νO-H, s), 3040(ν=C-H, s), 2970 (νC-H, s), 1730(νCOO, s), 1490 (δC-H, m), 1200-1380 ((νC-O, s).



Espectro infrarrojo del polímero con glicerina cruda relación 1:2. Conteniendo grupos funcionales característicos como en el infrarrojo anterior, además de mostrar la existencia de restos de las cadenas de ácidos del aceite original. Figura 5.9.

Tabulación de los resultados:

IR (cm^{-1} , KBr): 3650-2620 ($\nu_{\text{COO-H}}$, w), 3465 ($\nu_{\text{O-H}}$, s), 3040 ($\nu_{\text{C-H}}$, s), 2960 ($\nu_{\text{C-H}}$, s), 1750 ($\nu_{\text{COO-COH}}$, s), 1735 ($\nu_{\text{COO-CH}_2}$, s), 1420 ($\delta_{\text{C-H}}$, m), 1200-1080 ($\nu_{\text{C-O}}$, s).

5.3.2 Calorimetría diferencial.

El equipo utilizado es un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC 822e de Mettler Toledo que permite el estudio de procesos térmicos que implican cambios de energía (procesos exotérmicos y endotérmicos) que tienen lugar en una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera de gas definida.

El equipo está provisto de un horno de plata refrigerado por aire, con sensor Pt100 para medida de la temperatura. El intervalo de trabajo comprende desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad máxima de calentamiento de 100 °C/min, en incrementos de 0,01°C. Sensor de medida de la señal FRS5, formado por 56 termopares Au-AuPd recubierto con material cerámico con una resolución de la señal inferior a 0,04 μW . El equipo dispone de un muestreador de 34 posiciones para introducción automática de muestras.

El recurso está dotado del software STARe, un paquete de programas específicos que permiten por un lado el control del equipo y por otro el desarrollo de métodos analíticos para la adquisición y posterior tratamiento de datos.

El equipo dispone además de los siguientes accesorios y equipos auxiliares:

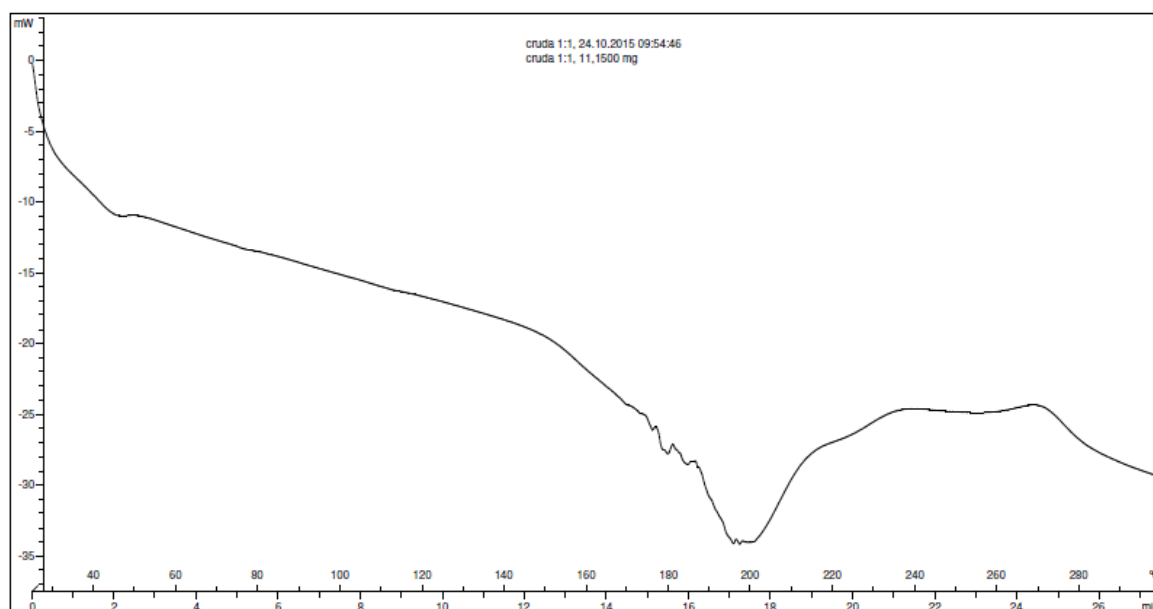
- Prensa para sellado de crisoles DSC estándar.
- Balanza analítica Mettler Toledo mod. XS105DU para pesada de las muestras con precisión de 0,01 mg.
- Rotámetro para control de gas de purga con rango entre 20 y 360 ml/min. [24]

A continuación se mostrarán e interpretarán los resultados para el rango de polímeros de caracterización ya mostrados anteriormente. (Figura 4.13)

Las condiciones del ensayo DSC son:

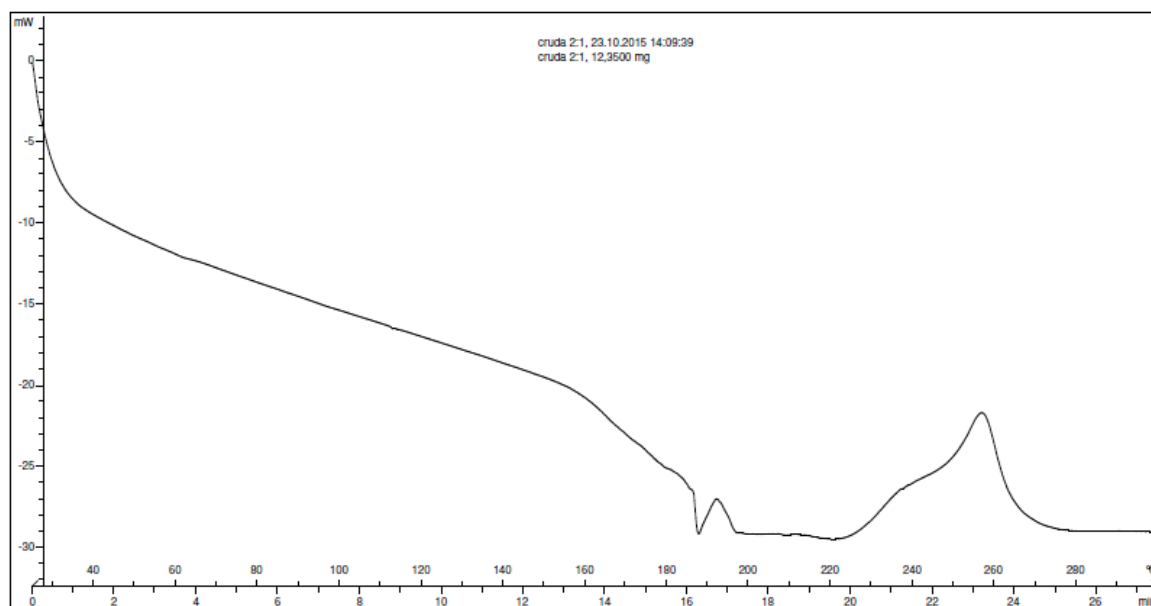
- Purga de Nitrógeno.
- Rango de Temperaturas: 25°C a 300°C.
- Rampa de temperatura: 10°C/min.
- Utilizado recipiente de aluminio de 100µl.

- Polímero glicerina cruda. Relación 1:1.



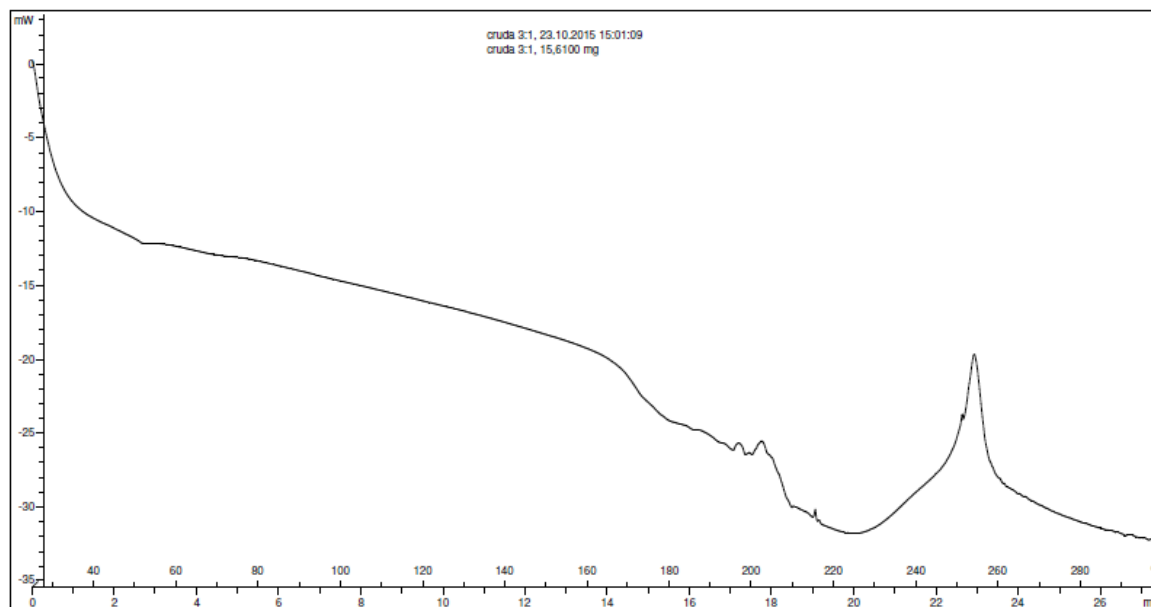
Técnica DCS. Polímero Cruda R1:1. Figura 5.10.

- Polímero glicerina cruda. Relación 1:2.



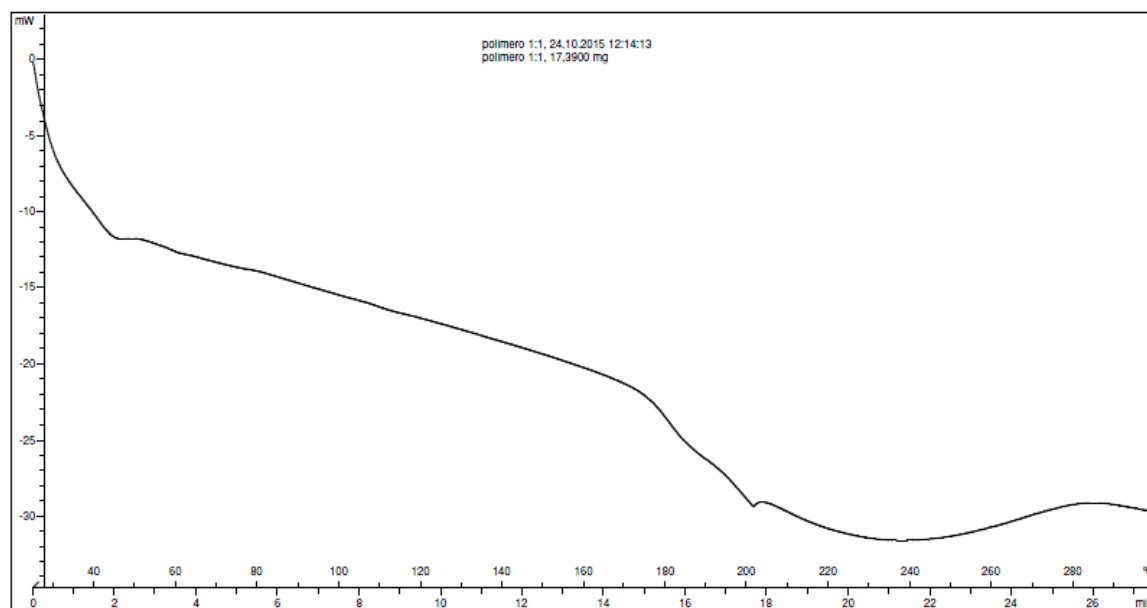
Técnica DCS. Polímero Cruda R1:2. Figura 5.11.

- Polímero glicerina cruda. Relación 1:3.



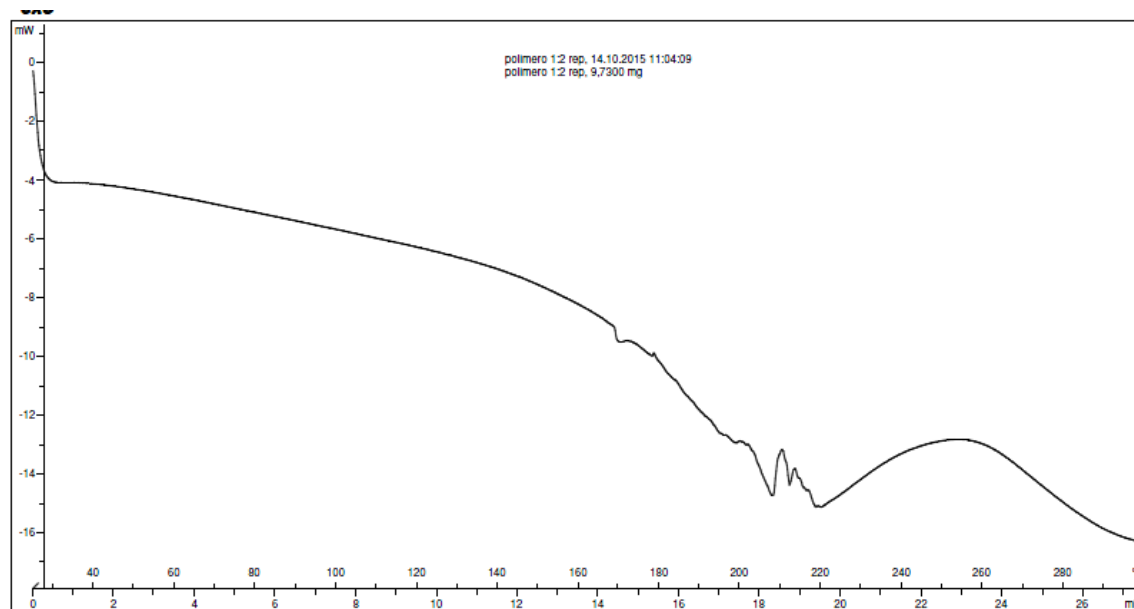
Técnica DCS. Polímero Cruda R1:3. Figura 5.12.

- Polímero glicerina pura. Relación 1:1.



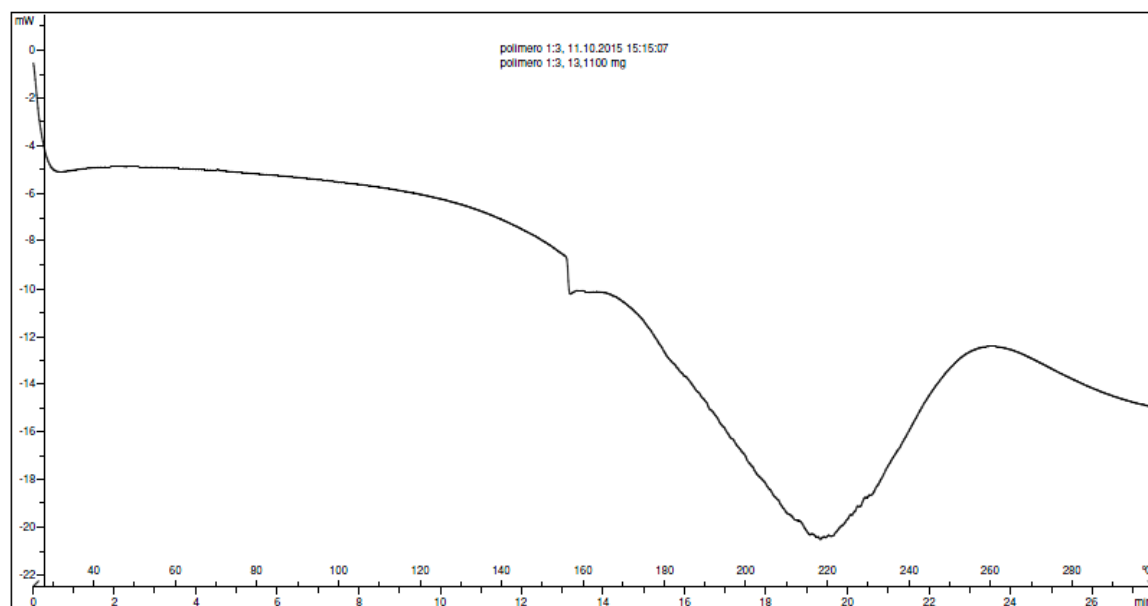
Técnica DCS. Polímero Pura R1:1. Figura 5.13.

- Polímero glicerina pura. Relación 1:2.



Técnica DCS. Polímero Pura R1:2. Figura 5.14.

- Polímero glicerina pura. Relación 1:3.



Técnica DCS. Polímero Pura R1:3. Figura 5.15.

Tras la observación de las figuras expuestas y teniendo en cuenta que la temperatura de descomposición de la glicerina y el ácido cítrico es de 250°C y 175°C respectivamente. Determinamos que ocurre una fusión y una posterior descomposición a temperaturas cercanas a la descomposición del ácido cítrico (175°C), variando significativamente según la composición del polímero (Tabla 5.8).

Polímero	Tª fusión/descomposición (°C)	Observaciones
Cruda 1:1	200	La fusión es similar y constante. Sin embargo en lo referente a la descomposición debemos destacar que en el polímero con cruda, de relación 1:1, esta se prolonga.
Cruda 1:2	220	
Cruda 1:3	222	
Pura 1:1	240	La fusión es más constante conforme la relación es más equitativa. En lo referente a la descomposición debemos destacar que es un proceso más exotérmico conforme mayor es la proporción de glicerina.
Pura 1:2	220	
Pura 1:3	218	

Tabla 5.8.Fases DSC.

5.3.3 Termogravimetría.

El equipo utilizado es un sistema de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial simultáneo (SDTA) modelo TGA/SDTA 851e de Mettler Toledo que permite el estudio de procesos térmicos que supongan cambios de peso y/o cambios de temperatura en la muestra cuando es sometida a un programa de temperatura controlado, en una atmósfera de gas definida.

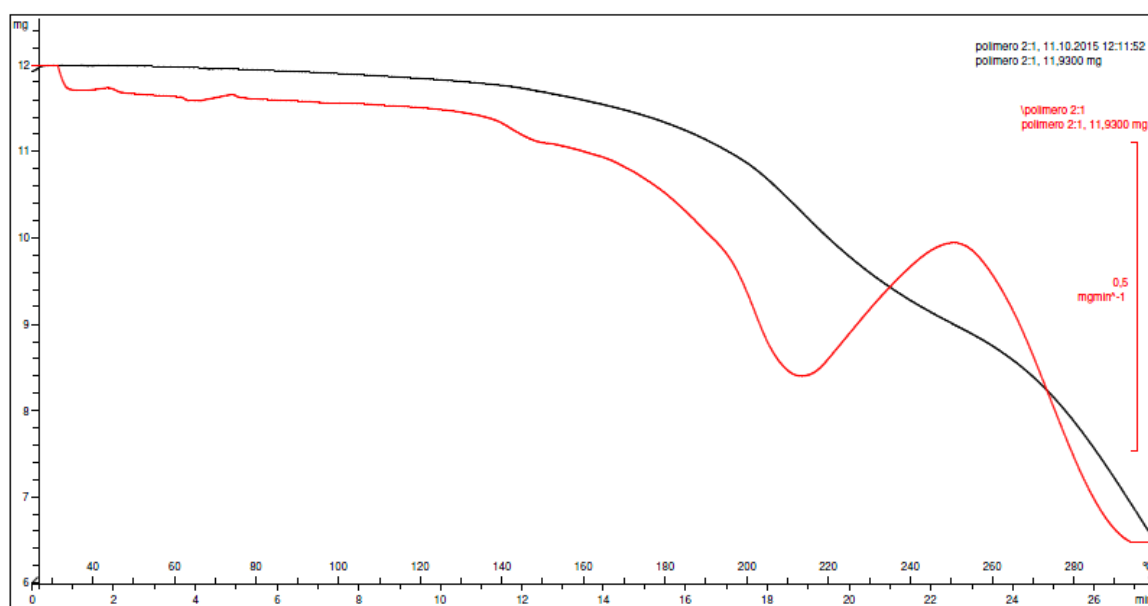
El equipo está provisto de un horno horizontal de cerámica con intervalo de medida desde temperatura ambiente hasta 1600 °C en incrementos de temperatura variable en función del rango de temperatura de trabajo seleccionado. Para TGA el equipo está provisto de una balanza MT1 con capacidad hasta 1 gramo y resolución de 1 µgr; para SDTA el equipo está provisto de un sensor de medida de temperatura de la muestra situado bajo el plato de la balanza con resolución de 0,005 °C. El equipo dispone además de un muestreador de 34 posiciones para introducción automática de muestras.

El recurso está dotado del software STARe, un paquete de programas específicos que permiten por un lado el control del equipo y por otro el desarrollo de métodos analíticos para la adquisición y posterior tratamiento de datos.

El equipo dispone además de los siguientes accesorios y equipos auxiliares:

- Baño termostatzado para refrigeración del horno, unidad de medida y electrónica.
- Un controlador de gases automático TSO800GC para control de gas de reacción con rango entre 5 y 200 ml/min.
- Un rotámetro para control de gas de purga con rango entre 20 y 360 ml/min.
- Balanza analítica Mettler Toledo mod. XS105DU para pesada de las muestras con precisión de 0,01 mg.
- Interface para acoplamiento con espectrómetro de Infrarrojo que permite análisis de los gases a la salida del equipo. [24]

Mediante el DSC conocemos que el polímero empieza a descomponerse alrededor de los 200°C. Como observamos en el TG, alrededor de esta temperatura se inicia un proceso de pérdida de peso más acentuado. Por lo tanto distinguimos dos procesos, uno que se prolonga hasta los 180-200°C donde la pérdida de masa está influenciada por la evaporación del agua reticular, y una segunda a partir de 200°C donde se produce la descomposición polimérica.



Termogravimetría. Figura 5.16.

5.3.4 Biodegradabilidad.

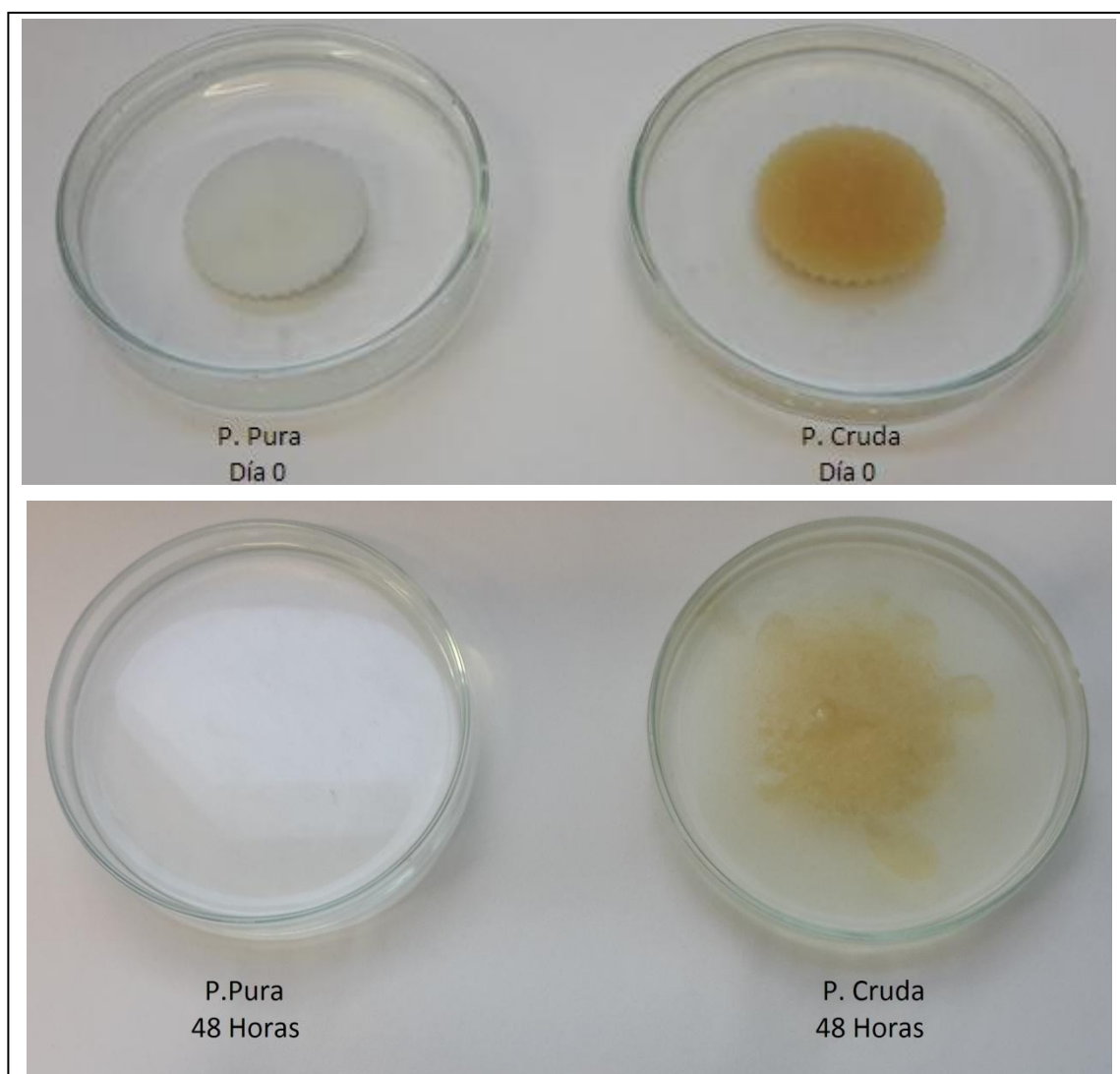
El proceso de biodegradación del polímero está dominado completamente por la influencia de humedad. La red molecular que conforma el polímero se hidrata, rompiéndose los enlaces existentes y reduciendo la dureza de este hasta terminar disolviéndose por completo. La temperatura juega un papel importante, disminuyéndose el tiempo de disolución a escasamente 10 minutos con una temperatura del agua de aproximadamente 60°C. Sin embargo, bajo condiciones climáticas con variaciones estándar, el polímero posee una durabilidad muy superior a la anterior, ya que la hidratación se produce más lentamente, como se muestra en la figura 5.17.

Los componentes existentes en la red, influyen de forma muy notoria en la velocidad de hidratación. Por ejemplo elementos adicionados como la potasa en la obtención de glicerina de pH = 9/10, dio lugar a un polímero que presentó características de hidratación inferiores a las demás muestras; por lo tanto elementos como este o la sosa adicionadas de forma controlada regulando el pH en el polímero, permiten disminuir la hidratación, y prolongar el proceso de degradación. De forma contraria, al utilizar glicerina cruda, se adicionan otros elementos en la red polimérica, tales como cenizas y cloruros entre otros muchos mostrados en la Figura 4.6, que dan lugar a un comportamiento más duro del polímero, pero a su vez más propenso a la degradación hidrolítica, por la mayor facilidad de ruptura de enlaces en esas localizaciones.



Proceso de degradación en condiciones ambiente. Polímero Cruda 1:2. Figura 5.17.

En la Figura 5.18 se realizó un ensayo comparando la durabilidad del poliéster, tanto en base cruda como en base pura de grado USP. En ambos los resultados fueron idénticos. EN cuestión de 48 horas, la totalidad de las muestras se habían disuelto completamente en agua.



Proceso de degradación hidrolítica. Pol. 1:2. Figura 5.18

5.4 Uso como difusor de componentes.

Aprovechando la degradación del polímero en el medio, podemos pensar su utilidad como difusor de componentes. De tal manera que mediante su degradación, este emita un producto que se encuentre en su red polimérica de forma regular y semicontrolada. Mediante el uso de esta aplicación no dejaremos ningún tipo de residuo contaminante y a la vez estaremos revalorizando la glicerina cruda, ya que no necesitaremos ningún tipo de tratamiento de esta para este uso.

Inicialmente se realizó un estudio para determinar qué relación de reactivos se utilizaría para poseer un comportamiento adecuado del polímero, que permitiese su aplicación con la utilización de una espátula. La relación escogida fue de 1:2.5, añadir que esta relación nos permitía introducir componentes a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 45°C, esto es importante sobre todo a la hora de añadir componentes volátiles como era en nuestro caso.

Componentes	Observaciones
Fructosa	Atrayente Alimenticio.
TWEEN20	Tensoactivo. Formación de miscelas.
Spinosad	Insecticida.
Acetato de Isomilo	Atrayente Olfativo.

Tabla 5.9. Componentes introducidos en la matriz polimérica.

El ensayo se llevo a cabo en el Geolit, para hacer frente a una plaga de avispas instaurada en dicho lugar. Los resultados fueron prometedores.

Esto deja abierta una puerta para proseguir con la investigación, determinándose características como la velocidad de difusión entre otras, y ampliando conocimientos sobre el comportamiento del polímero.

6. CONCLUSIONES.

Una vez presentados los resultados y analizados, pasamos a la exposición de las conclusiones más relevantes del TFG:

1. La obtención del biopoliéster procedente de glicerol y ácido cítrico es una vía útil para la síntesis de matrices poliméricas solubles en agua.
2. Se han estudiado distintas relaciones molares entre ambos reactivos y caracterizado los polímeros resultantes.
3. La relación molar ácido cítrico/glicerol, determina propiedades tales como dureza y degradabilidad del polímero resultante.
4. Partiendo de glicerina cruda se obtiene el polímero de propiedades análogas a los obtenidos con distintos ratios de glicerina/cítrico.
5. Aunque los resultados no son concluyentes, los estudios preliminares indican que el poliéster obtenido con glicerina cruda presenta una reacción de polimerización análoga a generada con glicerina pura.
6. Las modificaciones más significativas entre ambos polímeros están asociadas a características físicas como la dureza, y químicas como es la velocidad de degradación.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] GONZÁLEZ GARNICA, J. A. & MORENO MOLANO, L. Producción y purificación de biodiesel y glicerina, a partir de aceites vegetales y cinética de la reacción de transesterificación. Universidad industrial de Santander, 2007.
- [2] POSADA-DUQUE, J. A. & CARDONA-ALZATE, C. A. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. Universidad de Bogotá (Colombia), 2010.
- [3] KISS, A. A. & IGNAT, R. M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen. Elsevier, 2012, 99, 146-153
- [4] TRAN, R. TRAN, YI ZHANG, DIPENDRA GYAWALI & JIAN YANG Recent developments on citric acid derived biodegradable elastomers. Dallas, USA: Department of Bioengineering, The University of Texas, 2009.
- [5] Dworakowska, S., Kasprzyk, W., Bednarz, S. & Bogdal, W. Polyesters from renewable sources. Cracovia, Polonia: Faculty of Chemical Engineering and Technology, 2011.
- [6] RAYMOND CHANG, Química. Mexico: Mc Graw Hill, 2010
- [7] LÓPEZ, J., NARANJO, C. G., NARANJO, M. & PINEDA, N. O. Biopolímeros naturales. Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [8] HIRZEL VERLAG, S. Manual de química orgánica, versión española, 19ª Edición. Barcelona: Editorial Reverté, 1987.
- [9] ASOBIOCOM (2013). Asociación española de plásticos biodegradables compostables. Recuperado el 3 de Diciembre de 2014, de <http://www.asobiocom.es/index.php/normativa-asobiocom/normas>
- [10] ASKETLAND, D. R. & PHULÉ, P. P. Ciencia e ingeniería de los materiales. México: Thomson, 2004.
- [11] SMITH, W. F. & HASHEMI, J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 5ª Edición. Madrid: Mc Graw Hill, 2006.
- [12] Gonzalez, C. (2004). Anexo C: Polímeros biodegradables con aplicaciones en suturas quirúrgicas.

- [13] Pramanick, D., & Ray, T. (1988). Synthesis and Biodegradation of copolyesteres from citric acid and glycerol. *Polymer Bulletin*, 365-370.
- [14] Barone, J. R. (2005). Citric Acid Rejuvenates Glycerol. *Chemical Engineering Progress*.
- [15] Holser, R., & Vaughn, S. (2007). Formulation and Applications of Glycerol Polymers. Association for the Advancement of Industrial Crops Conference.
- [16] Barone, J. R., & Budhavaram, N. K. (2008). Simple esters of crude glycerol and citric acid. The American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- [17] MAKYMAT. Empresa de tecnología para la industria alimentaria. Recuperado el 4 de Diciembre de 2014, de www.makymat.com/contenido/archivospdf/AcidoCitrico.pdf
- [18] Halpern J.M., Urbanski R., Weinstock A.K., Iwig D.F., Mathers R.T., von Recum H.A. (2014) A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. *J Biomed Mater Res Part A* 2014:102A:1467–1477.
- [19] Tisserat B., Seling G.W., Byars J.A., Stuff A. (2011) Instrumental Physical Analysis of Microwaved Glycerol Citrate Foams. *J Polym Environ* (2012) 20:291–298.
- [20] MARIANO TORRES, J. A. (2013): Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol: Su aplicación en polímeros no biodegradables. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Altamira, México.
- [21] S. SURIÑACH, M. D. BARO, S. BORDAS, N. CLAVAGUERA, M. T. CLAVAGUERA-MORA (1992): La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Física de Materials, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, España.
- [22] Universidad Politécnica de Cartagena. Termogravimetría.
- [23] Escobar Ivirico, J.L. (2008): Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- [24] CICT, Catálogo servicios y Tarifas del Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén. DSC y TGA. <https://gsya.ujaen.es/tarifas.php>

[25] M.A. Martínez, A.G. Csáky: Técnicas experimentales en síntesis orgánica. 2^a Edición. Editorial Síntesis 1998: 208-209.