

ANÁLISIS DE MONOESTEARATO DE GLICERILLO EMPLEADO EN LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Fredy Ysambertt¹, Gregory Rodriguez¹, Irama Piña^{2*}, María Elena Troconis², Alex Méndez,
Mónica Arias³

1) Laboratorio de Instrumentación Analítica. Departamento de Química. Facultad de Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela.

2) Laboratorio de Análisis Químico-Electroquímica. Departamento de Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela. Correo electrónico: ipina@fing.luz.edu.ve

3) Formación y Servicio-Asesoría Química-Ambiental, C.A. (FYSAQA), Apdo. 4002, Maracaibo-Venezuela.

Recibido: Febrero 2017, Aceptado: Mayo 2017

RESUMEN

Se desarrolló un método por espectroscopia UV-Vis para el análisis cuantitativo del monoestearato de glicerilo (GMS), empleado como agente antiestático en la producción de polímeros. Para la incorporación de un cromóforo a la estructura del GMS se propone la acilación del compuesto con anhídrido ftálico a través de la irradiación con microondas (MW). La precisión del método se evaluó mediante estudios de repetibilidad y reproducibilidad obteniéndose valores promedios con una dispersión de $RSD \leq 5\%$; asimismo, la exactitud se determinó en términos de error relativo, el cual estuvo por debajo del 0,5%. Los porcentajes de pureza de las muestras de monoestearina fueron de 99,58% (EC-3) y 99,33% (EC-4). Los resultados del test de Student mostraron que las medias obtenidas de este método en comparación con el valor de referencia no hubo diferencias estadísticamente significativas a un nivel de confianza del 95%, lo cual garantizó la confiabilidad analítica en la determinación del porcentaje de pureza del GMS por espectrofotometría UV-Vis. Con el método propuesto se logró disminuir considerablemente el tiempo de análisis (aproximadamente un 80% menos), así como también se evita el empleo de la piridina utilizada por la norma europea EN 14105.

Palabras Claves: Agente antiestático, espectrofotometría UV-Vis, monoestearato de glicerilo.

ABSTRACT

A method was developed by UV-Vis spectroscopy for the quantitative analysis of glyceryl monostearate (GMS), used as an antistatic agent in the production of polymers. For the incorporation of a chromophore into the MSG structure, the acylation of the compound with phthalic anhydride is proposed through microwave irradiation (MW). The accuracy of the method was evaluated by repeatability and reproducibility studies, obtaining average values with dispersion of $RSD \leq 5\%$; likewise, the accuracy was determined in terms of relative error, which was below 0.5%. The purity percentages of the monostearin samples were 99.58 % (EC-3) and 99.33 % (EC-4). The results of the Student test showed that the means obtained from this method in comparison to the reference value were not statistically significant at a 95% confidence level, which guaranteed analytical reliability in determining the percentage of purity of the GMS for UV-Vis spectrophotometry. With the proposed method, the analysis time (approximately 80% less) was considerably reduced, as well as the use of the pyridine used by the European standard EN 14105 was avoided.

Key words: Antistatic agent, UV-Vis spectrophotometry, glyceryl monostearate.

INTRODUCCIÓN

El monoestearato de glicerilo (GMS, por las siglas en inglés: “*Glycerol Monostearate*”), es el monoéster de glicerol proveniente del ácido esteárico y glicerina [1-5], es uno de los agentes antiestáticos más empleados en la industria polimérica, la función de este compuesto es hacer que la

superficie del polímero sea menos susceptible a la acumulación de cargas electroestáticas, las cuales atraen y retienen polvo y basura a la superficie del material plástico [6]. El GMS es obtenido a escala industrial por dos rutas: esterificación directa por reacción de glicerol con el ácido graso, y por transesterificación del aceite puro (triglicéridos) con glicerol. [1–5] Los productos de reacción son una mezcla que usualmente produce 35–60% de monoglicéridos, 35–50% de diglicéridos además de glicerina y triglicéridos. Recientemente, las aplicaciones del GMS requieren concentraciones > 90% de monoglicéridos con bajo contenido de impureza ya que un alto contenido de monoglicéridos proporciona mejores propiedades como antiestáticos. Debido a la importancia de su pureza, el hecho de medir el porcentaje de la misma constituye un buen indicador de sus propiedades ya que en la actualidad ofrece gran interés industrial por su atractivo renovable, biodegradable y no tóxico, por esta razón la demanda de este compuesto se ha incrementado en los últimos años ya que cada vez se utilizan productos que no dañen la salud y el medio ambiente [2,5].

En la actualidad, el método más utilizado para determinar el porcentaje de pureza del monoglicéridos es cromatografía de gases (CG) basado en la norma europea EN 14105. Este método se basa en la transformación del monoglicérido en derivados silicatos más volátiles con N–metil–N–trimetilsilil–trifluoroacetamida (MSTFA) en presencia de piridina mediante calentamiento convencional. Entre los inconvenientes que se presentan al usar CG se encuentran un cromatograma complejo debido a la cantidad de picos de la muestra y a la resolución entre los mismos; prolongado tiempo de análisis (alrededor de 40 minutos por muestra); entre los reactivos empleados se encuentra la piridina, potencialmente nociva para la salud [7–9].

Varios investigadores [10–14] han desarrollado reacciones asistida por microondas para cambiar la estructura de varios compuestos orgánicos con resultados similares o mejores en cuanto a su rendimiento, pero con la ventaja de un tiempo de reacción mucho menor, presentando así una potencial aplicación a nivel industrial. El GMS no posee en su estructura grupos cromóforos, razón por la cual no se puede cuantificar directamente mediante el empleo de la técnica de espectrofotometría de absorción molecular en la región UV–Vis. Por estas razones, en este trabajo se desarrollo un método para la cuantificación del GMS y así determinar su porcentaje de pureza, con la finalidad de establecer un método analítico para el control de calidad del GMS empleado en la producción de polímeros.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras y equipos. Para el desarrollo del método se emplearon muestras de monoestearato

de glicerilo (ATMER 129), los cuales se hicieron reaccionar con anhídrido ftálico grado síntesis (Scharlau 99 %). Las reacciones de derivatización se llevarán a cabo en un solvente adecuado, para ello se realizaron pruebas de solubilidad con disolventes orgánicos como: metanol (Fisher, 99%), etanol (Fisher, 99%), acetonitrilo (Fisher, 99%) y cloroformo (Fisher, 99%). El derivado se obtuvo mediante separaciones líquido-sólido, utilizando agua destilada y ácido clorhídrico (Fisher, 37%). El bromuro de potasio (Merck) se utilizó para la formación de pastillas para caracterizar por infrarrojo (IR). Las soluciones del derivado D-GMS a 100 ppm para la determinación del porcentaje de pureza, se preparó a partir de dos muestras estándar de referencia de monoestearina (EC-3 y EC-4), proporcionadas por Propilven, aciladas con anhídrido ftálico. Todas las soluciones se prepararon con metanol. Se empleó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Shimadzu, modelo 8400, un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis) marca Agilent, modelo 8453, y un microondas casero marca Panasonic con una potencia de 1.250 W.

Desarrollo del método de derivatización. Se optimizaron las variables necesarias para la acilación del GMS y obtención de los derivados correspondientes a través de la irradiación MW. El monoestearato de glicerilo fue derivatizado con anhídrido ftálico (AF) para obtener derivados de GMS con cadenas carboxiladas. El procedimiento de reacción se realizó de la siguiente forma: se colocaron 100,0 mg de GMS con la cantidad necesaria de anhídrido ftálico, seguidamente se adicionó 5 mL de solventes o mezcla de disolventes en distintas proporciones y se aplicó radiación microondas por el tiempo de reacción establecido. Una vez culminado este tiempo se agregaron 10 mL de agua y 5 gotas de HCl concentrado para obtener el precipitado, después se centrifugaron a 5.000 rpm durante 10 minutos y el sólido se secó en la estufa a 40°C durante 24 horas para su posterior análisis. El derivado obtenido se denominó D-GMS y el seguimiento de las reacciones para optimizar las condiciones de reacción se siguió por la técnica de espectroscopia FTIR. Para ello, se utilizó como parámetro la relación entre la absorbancia de la banda C-H tomada como referencia y la banda C = C del anillo aromático, este último es un grupo funcional ausentes en el GMS pero que se incorpora a la estructura de la molécula como resultado de la esterificación con el anhídrido ftálico. Para reducir errores y corroborar los resultados, todos los experimentos se realizaron por triplicado bajo las mismas condiciones.

Curvas de calibrado. La cuantificación del GMS usando la espectrofotometría de absorción molecular en la región UV-Vis, se realizó por medio de curva de calibración, se partió de una solución estándar de concentración conocida; a partir de esta solución madre la cual se prepararon

patrones a un intervalo de concentración de 20 – 100 mg/L. Todas las disoluciones preparadas se midieron por UV–Vis a una longitud de onda de 205 nm.

Validación del método propuesto. Se evaluaron las figuras de mérito del método propuesto, para ello se analizaron dos muestras GMS a fin de determinar el porcentaje de pureza de las mismas. Los parámetros analíticos evaluados son: precisión, exactitud, límites de detección, límite de cuantificación y sensibilidad instrumental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de esterificación de monoestearato de glicerilo se realizó mediante acilación utilizando anhídrido ftálico (AF) como agente acilante, a través de la irradiación MW, tal como se muestra en la Figura 1, a fin de obtener los derivados correspondientes (D–GMS) y proceder al análisis de las muestras por espectrofotometría UV–Vis. El mecanismo de esta reacción corresponde al de una sustitución nucleofílica en el acilo. Los grupos hidroxilos del GMS actúan como nucleófilo y promueven un ataque nucleofílico al carbono del grupo acilo R–(C = O) – del anhídrido ftálico. La sustitución nucleofílica, ocurre en una apertura del ciclo del anhídrido donde uno de los grupos acilo se separa del oxígeno y se une con el átomo nucleofílico (HO⁻). El otro grupo acilo se queda con el oxígeno, y forma parte de un ácido carboxílico [14–17].

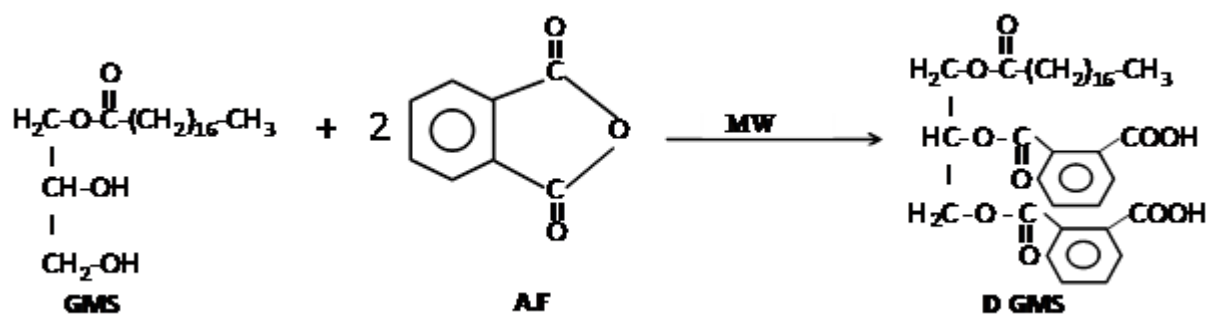


Figura 1. Reacción de acilación del GMS con AF mediante irradiación MW.

En la Figura 2 se muestra el espectro de absorción ultravioleta del GMS y su derivado acilado (D–GMS). La caracterización por espectrofotometría de absorción UV–VIS del GMS no mostró bandas intensas, mientras que para el derivado D–GMS obtenido se puede apreciar que presenta tres bandas de absorción la cual no exhibe el GMS, correspondiente a los grupos cromóforos del anhídrido ftálico que se incorporan en la estructura del GMS por reacción de acilación asistida por microondas. El espectro del derivado D–GMS presenta una banda alrededor a 205 nm, una banda más débil a 223 nm que se encuentra solapada con la primera; y una banda aún

más débil a 283 nm; estas bandas son características de un tipo de cromóforo, enlaces dobles C = C de grupos aromáticos (anillos bencénicos) debido a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Los compuestos aromáticos presentan una serie de bandas, con una absorción bastante intensa en el intervalo a 205 nm y menos intensa en el intervalo de 255–275 nm; las presencia de estas bandas en el espectro UV de una molécula cuya estructura se desconoce, es una indicación segura de un anillo aromático [18–20].

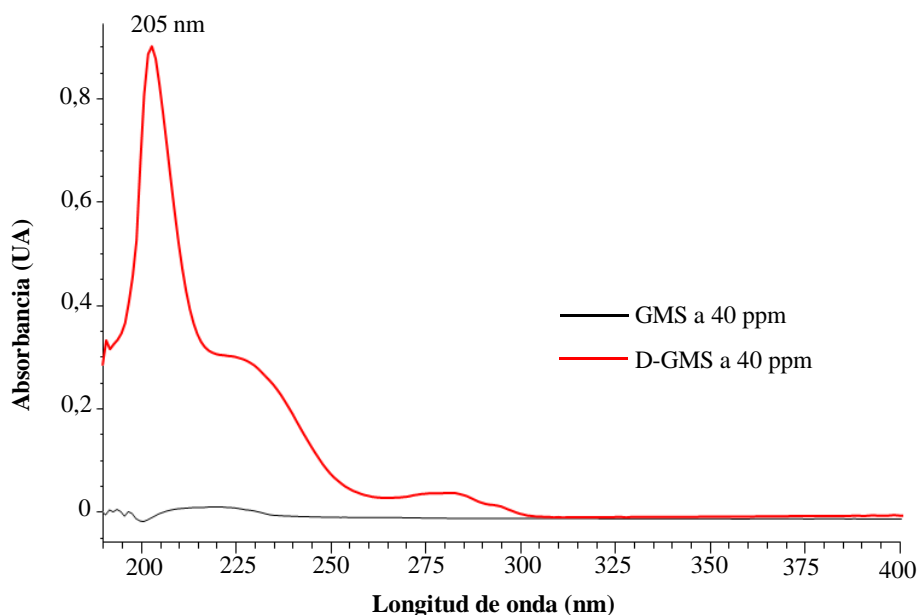


Figura 2. Espectro de absorción UV de GMS y D-GMS

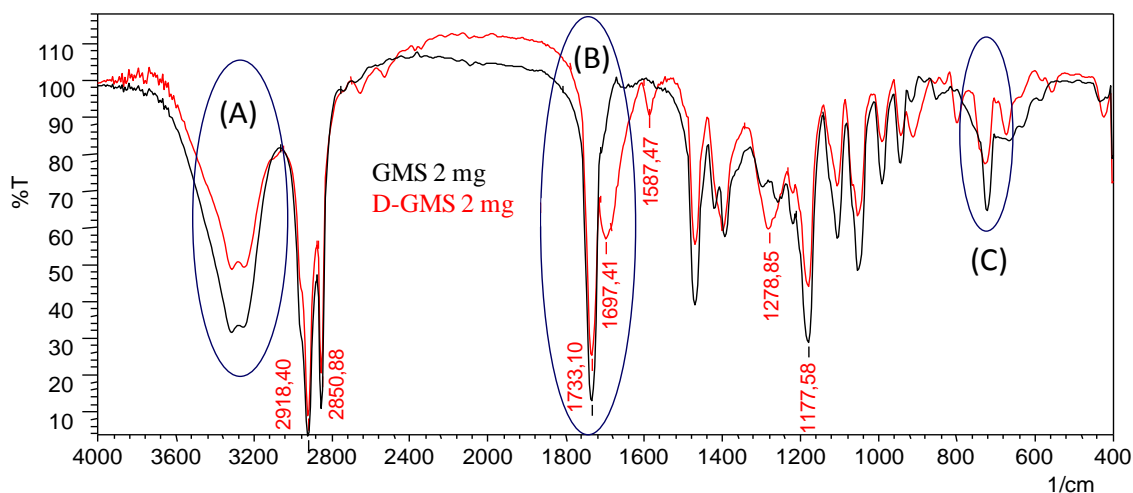


Figura 3. Espectros FTIR del GMS y del D-GMS.

En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR del GMS y del D-GMS. Se observa que existe similitud en los dos espectros de absorción FTIR; las diferencias detectadas derivan de la

condensación del anhídrido ftálico por ataque nucleofílico del par de electrones de los grupos hidroxilos de la molécula de GMS.

En la Figura 3 se indica una zona denominada (A), la cual representa la señal de estiramiento del grupo OH, donde evidencia la presencia de los grupos hidroxilos de los carboxilos incorporados, que resultan de la apertura del anillo anhídrido ftálico, mientras que la zona denominada (B) es la región del grupo carbonilo (1.650 a 1.750 cm^{-1}) donde se observa solo una señal para el compuesto GMS correspondiente al carbonilo del grupo éster, mientras que en el derivado se observan dos señales, una que coincide exactamente con la señal del compuesto GMS a 1.733 cm^{-1} y una nueva señal a 1.697 cm^{-1} que se atribuye al carbonilo de los grupos ácidos carboxílicos del derivado; para la zona denominada (C) en la Figura 3 representa la señal de vibración de flexión fuera del plano del enlace C–H del anillo aromático ($700\text{--}770\text{ cm}^{-1}$), través de esta señal se corrobora la sustitución 1,2 del anillo aromático, desplazado ligeramente por la presencia de un grupo desactivante (carbonilo del grupo éster condensado). Luego de evidenciar la incorporación del grupo cromóforo en el GMS se procedió a optimizar las condiciones de reacción por radiación microondas.

En la Figura 4 se muestra la relación de absorbancias de las bandas C = C de anillo aromático/ C–H para establecer el disolvente o mezcla de disolventes apropiado para la reacción por MW. La reacción llevada a cabo solamente con acetonitrilo (MeCN) produjo el derivado con la menor relación C = C/C–H.

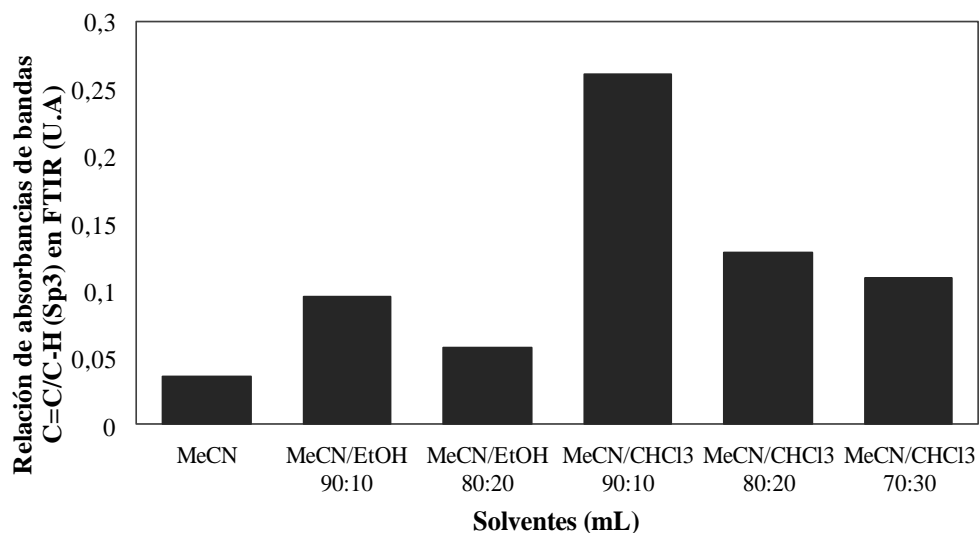


Figura 4. Relación de absorbancias C = C aromático/C–H obtenidas por FTIR para el derivado D–GMS en función de la variación de los solventes en la reacción.

Por otra parte, el etanol y el acetonitrilo son disolventes que se calienta rápidamente al ser irradiado con la energía MW, la mezcla de MeCN/EtOH en comparación con MeCN produjo un incremento en la relación de señales debido a que el etanol es considerado como un disolvente de alta absorción MW por lo que calienta rápidamente obteniéndose temperaturas y velocidades de reacción elevadas, sin embargo, presenta la desventaja de hidrolizar el AF antes de que ocurra la reacción pues compite como nucleófilo con los hidroxilos del GMS, por esta razón que la mezcla MeCN/EtOH 90:10 se obtuvo una mayor relación que con la proporción MeCN/EtOH 80:20 debido a que la primera contiene menos cantidad de etanol. El CHCl_3 es un solvente de absorción microondas baja, sin embargo, al mezclarlo con MeCN se produjo la mayor relación esto se puede atribuir a que el CHCl_3 es un solvente inerte y no reacciona con el AF por lo tanto hay una mayor interacción del GMS con el AF lo que traduce en una mayor conversión de GMS en el derivado D-GMS. Por ello, esta última mezcla de disolvente MeCN/ CHCl_3 en proporción 90:10 se seleccionó como medio de reacción para la modificación química de GMS con el AF. Seleccionado la mezcla de disolvente para la modificación química del GMS, se procedió a establecer el tiempo de radiación microondas necesario para la máxima conversión del GMS en su derivado D-GMS.

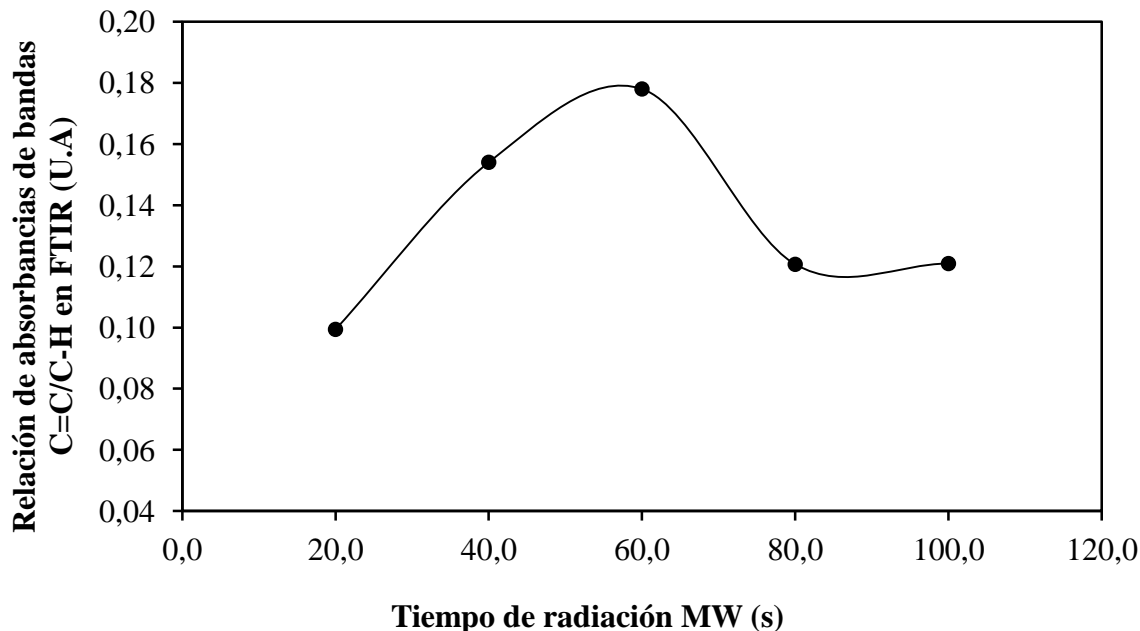


Figura 5. Relación de absorbancias C = C aromático/C-H obtenidas por FTIR para el derivado D-GMS en función del tiempo de radiación MW.

En la Figura 5 se muestra la relación de absorbancias de las bandas C = C de anillo aromático y la absorbancia de la banda C-H medida de referencia para establecer el tiempo de

reacción por radiación microondas. Se observa que 60 s fue el tiempo adecuado para la máxima conversión de GMS en el derivado D-GMS, ya que la absorbancia de la banda C = C característica del anillo aromático incorporado después de la esterificación disminuye a partir de este tiempo.

En la Figura 6 se muestra la relación de absorbancias de las bandas C = C del anillo aromático y la absorbancia de la banda C-H medida de referencia para establecer la cantidad de masa necesaria de AF partiendo de 100 mg de GMS y una relación molar de GMS:AF 1:2 hasta 1:6, en donde se observa que la masa óptima para la mayor conversión al derivado fue de 166 mg correspondiente a una relación molar de GMS:AF de 1:4. Posterior a esa relación molar hay una ligera disminución de la relación de absorbancias.

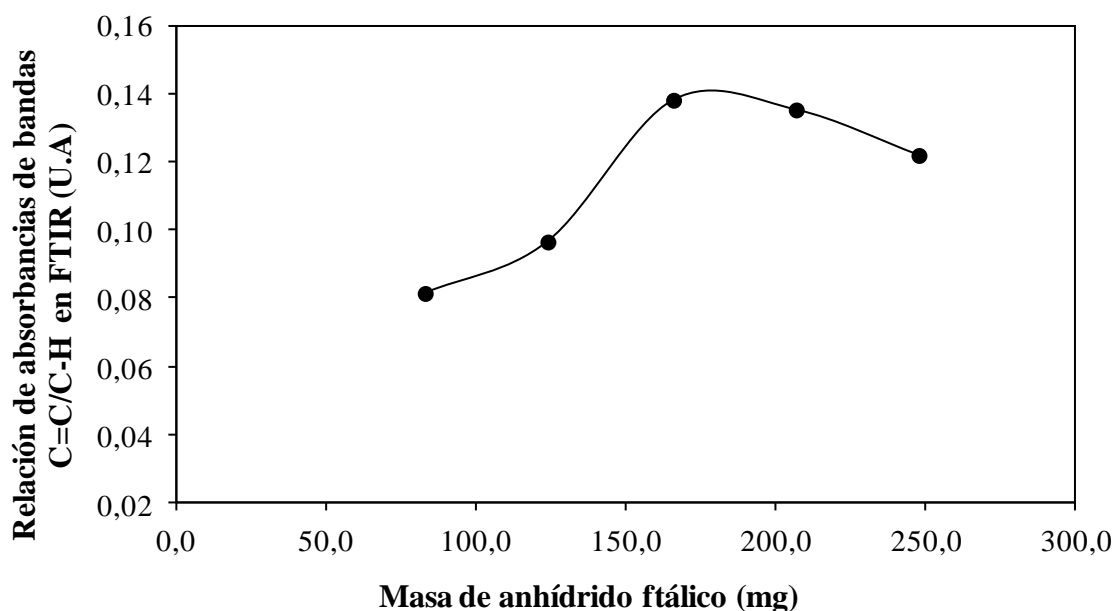


Figura 6. Relación de absorbancias C = C aromático/C-H obtenidas por FTIR para el derivado D-GMS en función de la masa del anhídrido ftálico.

En la Tabla 1 se resume las condiciones de reacción establecidas para la modificación química de GMS con el anhídrido ftálico.

Tabla 1. Condiciones de reacción establecidas para la modificación química de GMS con AF.

Agente Acilante	Solventes (5 mL)	Tiempo de radiación MW (s)	Cantidad de GMS (mg)	Cantidad de anhídrido ftálico (mg)	Potencia de salida (W)
Anhídrido ftálico	MeCN/CHCl ₃ 90:10	60	100	166	1200

Posteriormente se procedió a construir las curvas de calibración de los derivados graficando los valores de absorbancia de la banda a 205 nm en función de la concentración conocida del analito, ajustándole la ecuación de la recta dada por la pendiente y la ordenada al origen. La curva de calibración óptima se ilustra en la Figura 7. Las curvas de calibración presentaron líneas rectas con altos coeficientes de correlación r de 0,9998 ($p < 0,05$) indicando que el intervalo dinámico fue apropiado, esto significa que existe correlación con una probabilidad elevada y las absorbancias varían en forma lineal cuando las concentraciones se ajustan a este intervalo.

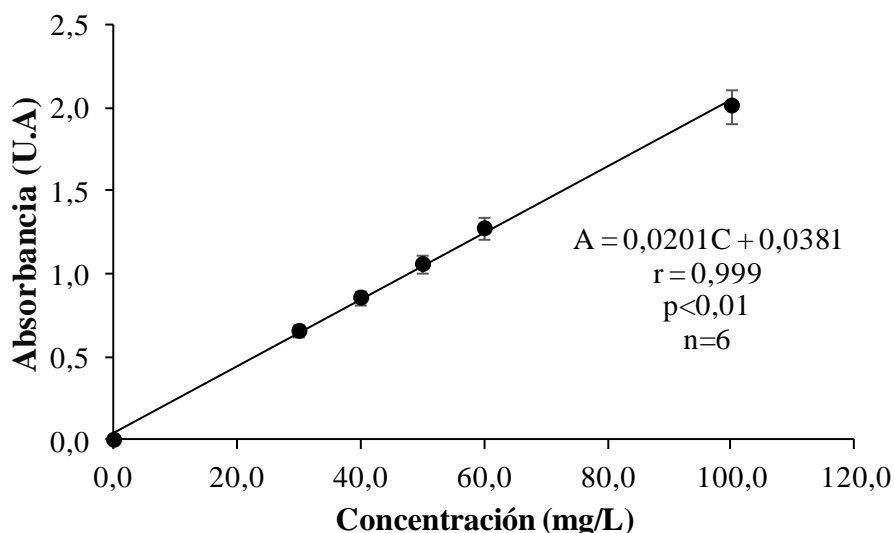


Figura 7. Curva de calibración para el análisis de GMS por espectrometría UV-Vis.

En la Tabla 2 se muestran los datos del límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ) y sensibilidad instrumental (S). Estos parámetros de mérito analítico describen características del rendimiento instrumental y metodológico, e indican que las técnicas instrumentales empleadas son muy sensibles. [18,21]

Tabla 2. Límites de detección, de cuantificación y sensibilidad instrumental del método propuesto.

<i>Compuesto</i>	<i>LD (mg/L)</i>	<i>LQ (mg/L)</i>	<i>SI (mg/L)</i>
D-GMS	0,0041	0,0103	0,0152

LD: Límite de detección; LQ: límite de cuantificación; SI: sensibilidad instrumental.

La precisión del método desarrollado se corroboró con la cuantificación de los aditivos EC-3 y EC-4 realizando estudios de repetibilidad y reproducibilidad. Los resultados obtenidos sobre el estudio de repetibilidad se muestran en la Tabla 3. La precisión obtenida en el mismo

laboratorio, con el mismo analista y la misma instrumentación en un corto periodo de tiempo (mismo día) permitió establecer la repetibilidad del método, esta es aceptable para el método desarrollado pues la desviación estándar relativa es pequeña $RSD \leq 5\%$ en ambas muestras (EC-3 y EC-4).

Tabla 3. Evaluación de la repetibilidad del método para el análisis de GMS.

<i>Muestras</i>		<i>Replicas (%m/m)</i>			<i>X (%m/m)</i>	<i>S (%m/m)</i>	<i>RSD (%)</i>
		1	2	3			
Día 1	EC-3	100,42	99,44	99,87	99,91	0,4912	0,491
	EC-4	99,82	99,52	99,68	99,67	0,1501	0,150
Día 2	EC-3	100,79	99,81	99,87	100,15	0,5493	0,548
	EC-4	100,21	99,78	99,49	99,83	0,3622	0,362
Día 3	EC-3	100,56	98,87	99,15	99,53	0,9057	0,910
	EC-4	99,92	99,62	99,97	99,84	0,1892	0,189

X: promedio; S: desviación estándar; RSD: desviación estándar relativa.

En la Tabla 4 se observan los resultados obtenidos de la precisión bajo condiciones de reproducibilidad, es decir, condiciones donde los resultados se obtuvieron en condiciones diferentes ya sea de laboratorio, usando equipos distintos y diferentes días de trabajo. [21]

Tabla 4. Evaluación de la reproducibilidad del método para el análisis de GMS.

<i>Muestras</i>	<i>X (%m/m)</i>	<i>S (%m/m)</i>	<i>RSD (%)</i>
EC-3	99,86	0,6453	0,646
EC-4	99,78	0,2317	0,232

X: promedio; S: desviación estándar; RSD: desviación estándar relativa.

La precisión bajo estudios de reproducibilidad para el aditivo EC-3 fue 99,86% con un RSD de 0,646% y para el EC-4 fue 99,78% con un RSD de 0,232% los cuales están dentro del intervalo óptimo aceptado internacionalmente ($RSD \leq 5\%$) [21], indicando que el método desarrollado empleando la espectrofotometría de absorción molecular UV-Vis fue preciso para la determinación del porcentaje de pureza del GMS.

La exactitud del método desarrollado para la determinación del porcentaje de pureza del aditivo GMS se verificó mediante el análisis del porcentaje de pureza de dos materiales de referencia estándar de monoestearina (EC-3 y EC-4), suministrados por la empresa Polipropileno de Venezuela S.A (PROPILVEN). En la Tabla 5 se muestran los resultados

obtenidos del estudio de exactitud para el aditivo GMS. Las concentraciones promedio obtenidas mediante este método no difieren significativamente del valor certificado, ya que el error relativo está por debajo del 5%, aceptado internacionalmente como óptimo.

Se utilizó la prueba de significancia t de *Student* como criterio de aceptabilidad para garantizar la confiabilidad de los resultados obtenidos, esta prueba permite comparar las medias de dos grupos de datos y determinar si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas [18,21]. La Tabla 6 se observan los resultados obtenidos en la prueba de t de *Student* para un porcentaje de confiabilidad de 95% de confianza, es decir, un nivel de significancia de $\alpha = 0,05$ y grados de libertad ($v = n-1$ donde $n = 9$).

Tabla 5. Estudio de exactitud para la determinación del porcentaje de pureza de GMS.

<i>Muestras</i>	<i>Valor obtenido (%m/m)</i>	<i>Valor certificado (%m/m)</i>	<i>Error relativo (%)</i>
EC-3	99,86	99,75	0,11
EC-4	99,78	99,75	0,03

Tabla 6. Test de *Student* para comparación de una media experimental y el valor de referencia

<i>Muestras Comerciales</i>	<i>V_{certf.} (%m/m)</i>	<i>X (%m/m)</i>	<i>S (%m/m)</i>	<i>t_{exp}</i>	<i>t_{crít.(0,05;2)}</i>
EC-3	99,75	99,86	0,6453	0,51	2,31
EC-4	99,75	99,78	0,2317	0,38	2,31

V_{certf.}: Valor certificado; *X*: promedio; *S*: desviación estándar; *t_{exp.}*: t experimental; *t_{crít.}*: t crítico.

El t_{exp} (valor experimental o calculado) para el aditivo EC-3 fue 0,51 y para el EC-4 fue 0,38, estos valores se comparan con el valor crítico $t_{crít}$ (valor teórico o tabulado), el cual fue 2,31, este valor se obtiene de la tabla de t de *Student* para un determinado nivel de probabilidad (95% de confianza, es decir, un valor de 0,05); se puede observar que en ambos porcentajes de pureza evaluados el t experimental es menor al t crítico ($t_{exp} < t_{crít}$); entonces no existen diferencias significativas para los porcentajes de pureza a un nivel de confianza del 95%, por lo que el error sistemático obtenido para el método es aceptable. Esto permite corroborar la exactitud del método

desarrollado y garantiza la confiabilidad analítica en la determinación del porcentaje de pureza del GMS por espectrometría UV–Vis.

CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un método a través de la detección UV para el derivado acilado del GMS, con este procedimiento se permite determinar la pureza del aditivo con un error menor al 5% y sin necesidad de emplear piridina como catalizador de la reacción de reflujo convencional, ya que la misma es acelerada con irradiación microondas presentando un tiempo menor y un mayor porcentaje de rendimiento en la reacción de acilación.

Agradecimientos. Los autores agradecen a *Polipropilenos de Venezuela, S.A., (PROPILVEN)* ubicado en el *Complejo Petroquímico Ana María Campos* por su apoyo en reactivos. Asimismo a los *laboratorios LIA y LAQE* de la *Facultad Experimental de Ciencias y la Facultad de Ingeniería de LUZ*, respectivamente, por el apoyo institucional para el desarrollo de este trabajo. Al *CONDES–LUZ (Programa CC–0690–15)* por el financiamiento otorgado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yu C, Lee Y, Cheon B, Lee S, *Chem. Soc.*, **24(8)**, 1229 (2003).
- [2] García G “*Obtención de diglicéridos a partir de ácidos grasos mediante catálisis enzimática*”. Tesis de Pregrado, Universidad Rey Juan Carlos, 2010
- [3] Molinero L “*Producción de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácidos cinámico y p–metoxicinámico*”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2013
- [4] Cetina, D., *Estudio de la glicerólisis de la trioleína para la producción de monoglicéridos vía enzimática con lipazas de candida rugosa y de mucormieheir*. Tesis de Postgrado, Universidad Nacional de Colombia, 2010
- [5] Sánchez R “*Formulación y Procesado de Oleogel para el desarrollo de nuevas grasas lubricantes biodegradables*”. Tesis Doctoral, Universidad de Huelva, 2011
- [6] Zweifel H “*Plastics additives handbook*”, 6th edition. Zurich (Switzerland), Hanser Pub., 2009
- [7] Arroyo K “*Biocompositos de Almidón Termoplástico con microfibras de celulosa*”. Tesis de Postgrado, Instituto Politécnico Nacional, Altamira, 19–20, 23–25. (2008).
- [8] Avellaneda F “*Producción y caracterización de biodiesel de palma y aceite reciclada mediante un proceso Bath y un proceso continuo con un reactor helicoidal*”. Tesis Doctoral, Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2010
- [9] Comité 205 food analysis, *determination of free and total glicerol and mono–, di–, triglyceride contents*, EN 14105, 3–10 (2011)
- [10] Saenz I, Ysambertt F, Arias M, Berrio N, *Ciencia*, **20**, 57 (2012)
- [11] Ysambertt F, Gonzalez T, Deldado N, Bravo B, Chavéz G, Caceres A, Marquez N, Bullón J, *Revista cubana de Química*, **21**, 64 (2009)
- [12] Delgado N, Ysambertt F, Bravo B, Chávez G, Márquez N, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **3**, 19 (2012)
- [13] Delgado N, Ysambertt F, Bravo B, Chávez G, Márquez N, *Rev. Iberoamer. Polímeros*, **16**, 29 (2015)
- [14] Solorzano S, Balsamo V, Ehrman E, *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, **3**, 4 (2011)

- [15] Carey F “*Organic Chemistry*”, 4^a edición, McGraw Hill, Boston, USA, 2000
- [16] Bruice P “*Organic Chemistry*”, 4^a edición, Pearson Prentice Hall, New York, USA 2004
- [17] Chen Y, Stark N, Cai Z, Frihart Ch, Lorenz L, Ibach R, *BioResources*, **9**, 5.988 (2014)
- [18] Skoog, D.; Holler, F.; Crouch, S. “*Principles of Instrumental Analysis*”, 6^a Edición, CENGAGE Learning, New York, USA, 2008
- [19] Field L, Sternhell S, Kalman J “*Organic Structures from Spectra*”, 4^a edición, John Wiley & Company, New York, USA, 2007
- [20] McMurry J “*Química Orgánica*”, 5^o edición, Thomson, México 2000
- [21] Duffau B, Rojas F, Guerrero I, Roa L, Rodríguez L, Soto M, Aguilera M, Sandoval S “*Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”*”, Instituto de salud pública de Chile, 2010