

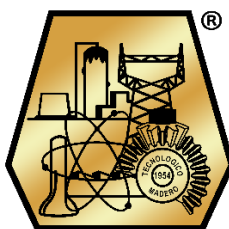


**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION  
MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**Tesis**

**SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL Y SU INTERACCION CON MEZCLAS DE  
PETRÓLEO/AGUA.**

Que para obtener el grado de:  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:  
**Ing. Eric Joaquin Gonzalez Pedraza**  
**G15071669**  
**11061157**

Director de tesis:  
**Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**  
**121441**

Codirector de tesis:  
**Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván**

Cd. Madero, Tam.

Mayo 2024

Ciudad Madero, Tamaulipas, 03/mayo/2024

OFICIO No.: U.057/2024

ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

**C. ERIC JOAQUIN GONZALEZ PEDRAZA**  
**No. DE CONTROL G15071669**  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS DE CARBONATO DE GLICEROL Y SU INTERACCIÓN CON MEZCLAS DE PETRÓLEO/AGUA"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTOR:	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*

*"Por mi patria y por mi bien"®*



**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



c.c.p.- Archivo

MACG/NPDZ



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi\_cdmadero@tecnm.mx  
[tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [cdmadero.tecnm.mx](http://cdmadero.tecnm.mx)



## **Agradecimientos**

Al Consejo nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca nacional otorgada de maestría.

A mis asesores, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván, por su orientación y dedicación. Su experiencia y sabiduría han sido fundamentales en la consecución de este proyecto, y estoy agradecido por su constante apoyo.

A el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y al Centro de Investigación en Petroquímica, que proporcionaron el acceso a recursos y datos esenciales para esta investigación. Su colaboración fue invaluable.

A todos los profesores, Dra. Nancy Díaz Zavala, Dr. Beatriz Salazar Cruz, Dr. José Luis Armenta, Dr. Hugo De Alba, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, que me brindaron su conocimiento y experiencia a lo largo de mi carrera académica. Sus enseñanzas han sido la base de este trabajo.

A mi familia, por su amor inquebrantable y apoyo constante a lo largo de mi vida y durante este desafiante período.

A todos los participantes y sujetos de estudio que contribuyeron con sus datos y tiempo para este proyecto. Este trabajo es el resultado del esfuerzo colectivo de muchas personas, y estoy agradecido de todo corazón por haber formado parte de este viaje.

## Indice General

Resumen.....	1
Abstract .....	2
Introducción .....	3
Capitulo I. Antecedentes	
1.1 Biodiesel.....	5
1.2 Materias primas para la producción del Biodiésel .....	5
1.3 Producción de Biodiésel.....	7
1.3.1 Transesterificación .....	7
1.3.2 Catálisis ácida.....	8
1.3.3 Conversión enzimática .....	9
1.3.4 Catalizador sólido.....	9
1.4 Aplicaciones del biodiesel.....	9
1.5 Glicerol.....	10
1.6 Carbonato de glicerol .....	14
1.7 Rutas para la síntesis de carbonato de glicerol.....	17
1.7.1 Transcarbonatación con fosfógeno.....	18
1.7.2 Carbonato de etileno.....	19
1.7.3 Síntesis de carbonato de glicerol usando urea.....	20
1.7.4 Carbonatación de glicerol a partir de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .....	20
1.7.5 Transcarbonatación del glicerol y una fuente de carbono .....	21
1.8 Aplicaciones del carbonato de glicerol .....	21
1.9 Emulsiones de agua en petróleo crudo.....	24
1.10 Emulsiones .....	26
1.10.1 Agentes emulsionantes.....	27
1.10.2 Clasificación de las emulsiones.....	29
1.10.3 Métodos de procesamiento.....	30
Capitulo II. Metodología	
2.1 Diseño de experimentos .....	34
2.2 Preparación del catalizador.....	35
2.3 Caracterización de las reacciones.....	36
2.3.1 Rendimiento de los productos de reacción.....	36
2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier. ....	37

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear .....	39
2.4 Interacción con el crudo ligero .....	41
2.4.1 Concentración micelar critica (CMC) .....	41
2.4.2 Tensión superficial. ....	42
2.4.3 Coeficiente de difusión.....	43
2.4.4 Microscopia óptica .....	45
2.4.5 Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	46
Capitulo III. Resultados	
3.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier. ....	48
3.2 Resonancia Magnética Nuclear. ....	56
3.3 Concentración Micelar Critica de carbonato de glicerol .....	58
3.4 Tensión Superficial. ....	61
3.5 Microscopia óptica. ....	63
3.6 Dispersión dinámica de luz .....	66
Capitulo III. Conclusiones	
Conclusiones .....	69
Bibliografía .....	71

## Índice de figuras

Figura		Página
1.1	Operaciones unitarias durante la producción de biodiesel.	7
1.2	Formula química de la glicerina	11
1.3	Aplicaciones generales de la glicerina	12
1.4	Nuevos productos a partir de glicerol.	14
1.5	Formula estructural del carbonato de glicerol	15
1.6	Carbonato de glicerol a partir del uso de fosfógeno	19
1.7	Carbonato de glicerol a partir de carbonato de etileno	20
1.8	Reacción para la producción de CG empleando urea	20
1.9	Obtención de CG a partir de CO	21
1.10	Comparativo emulsiones O/W y W/O.	27
2.1	Equipo para la síntesis del carbonato de glicerol	36
2.2	Obtención de carbonato de glicerol	37
2.3	FTIR Perkin Elmer Spectrum One	39
2.4	RMN Bruker Avance III HD 400.	40
2.5	Tensiómetro Attension.	43
2.6	Microscopio óptico Zeiss AXIO Lab 1	46
2.7	DLS Malvern Zetasizer Nano ZS	47
3.1	Espectro FTIR Carbonato de glicerol	49
3.2	FTIR de muestras CG 1, CG 6 y CG 10	50
3.3	FTIR de muestras CG 2 y CG 11	51
3.4	FTIR de muestras CG 7 y CG 12	52
3.5	FTIR de muestras CG 4 y CG 9	53
3.6	FTIR de muestra CG 5	54
3.7	FTIR de muestras CG 3 y CG 8	55
3.8	Espectro RMN <sup>1</sup> H.-del carbonato de Glicerol (CG 10)	57
3.9	Espectro RMN <sup>13</sup> C, del carbonato de Glicerol (CG 10).	58
3.10	Determinación de la Concentración Micelar Critica de carbonato glicerol mediante conductimetría.	59

3.11	Concentración micelar crítica mediante voltamperometría.	60
3.12	Determinación de la concentración micelar crítica del carbonato de glicerol mediante conductimetría.	60
3.13	Gota posada emulsión 60/40	62
3.14	Gota posada Emulsión 70/30	63
3.15	Gota posada Emulsión 80/20	63
3.16	Microestructura característica de una emulsión. (Abdel-Raouf, 2012)	64
3.17	Grafica de distribución de las emulsiones modificadas con carbonato de glicerol	66

### Índice de tablas

Tabla		Página
2.1	Diseño de experimentos propuesto	34
2.2	Caracterización SARA del crudo	41
3.1	Resultados correspondientes al porcentaje de rendimiento	55
3.2	Señales <sup>1</sup> H RMN del carbonato de glicerol.	56
3.3	Señales <sup>13</sup> C RMN del carbonato de glicerol	57
3.4	Resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con carbonato de glicerol	62
3.5	Micrografías. Emulsiones relaciones crudo/carbonato de glicerol 60-40, 70-30, 80-20.	65
3.6	Valores del tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con CG	68

## Resumen

En el presente trabajo de investigación, se redacta el desarrollo de la síntesis y caracterización del carbonato de glicerol a partir de la transesterificación de la glicerina como subproducto del biodiesel, dimetil carbonato (DMC) y CaO como catalizador. Se evaluó la interacción del carbonato de glicerol como emulsificante y los efectos de este en una emulsión crudo/agua.

Se estudió la relación de glicerina/catalizador variando las proporciones de estos con la finalidad de obtener un mayor rendimiento del producto deseado, las relaciones utilizadas para la obtención del carbonato de glicerol fueron DMC/glicerol= 5, glicerol/catalizador: 0.1, llevando a la reacción a una temperatura de 75°C durante 90 minutos, después de pasar por un proceso de destilación se logró obtener rendimientos de 94% del producto.

El producto fue caracterizado mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con la finalidad de analizar los grupos funcionales presentes en la estructura del producto. Las técnicas utilizadas para la evaluación del comportamiento del Carbonato de Glicerol (CG) como emulsificante fueron, la Concentración Micelar Crítica (CMC), microscopia óptica, tensión superficial, coeficiente de difusión, dispersión dinámica de luz.

En resumen, las muestras CG 1, CG 6 y CG 10 exhibieron los mejores resultados en términos de rendimiento, alcanzando porcentajes de 86%, 89% y 92%, respectivamente. Estas reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 75 °C durante 90 minutos. Se destacó que la variación de la relación entre el reactivo en exceso y el reactivo limitante en cada reacción, con una diferencia de solo una unidad, contribuyó significativamente al ahorro de materia prima. Además, se determinó que una relación de 0.2 entre la glicerina y el óxido de calcio (CaO) fue la óptima en términos de rendimiento y cantidad de catalizador empleado.



## Abstract

In the present research work, the development of the synthesis and characterization of glycerol carbonate from the transesterification of glycerin as a by-product of biodiesel, dimethyl carbonate (DMC) and CaO as a catalyst is reported. The interaction of glycerol carbonate as an emulsifier and the effects of glycerol carbonate in a crude/water emulsion were evaluated.

The glycerin/catalyst ratio was studied by varying the proportions of these in order to obtain a higher yield of the desired product, the ratios used to obtain glycerol carbonate were DMC/glycerol= 5, glycerol/catalyst: 0.1, taking the reaction to a temperature of 75°C for 90 minutes, after going through a distillation process, yields of 94% of the product were obtained.

The product was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in order to analyze the functional groups present in the product structure. The techniques used to evaluate the behavior of Glycerol Carbonate (GC) as an emulsifier were Critical Micellar Concentration (CMC), optical microscopy, surface tension and diffusion coefficient.

In summary, within the design of experiments, reactions 1, 6 and 10 exhibited the best results in terms of yield, reaching percentages of 86%, 89% and 92%, respectively. These reactions were carried out at a temperature of 75 °C for 90 min. It was highlighted that the variation of the ratio between the excess reagent and the limiting reagent in each reaction, with a difference of only one unit, contributed significantly to the raw material savings. Furthermore, a ratio of 0.2 between glycerol and calcium oxide (CaO) was determined to be optimal in terms of yield and amount of catalyst used.

## Introducción

El biodiesel se caracteriza por ser un biocombustible renovable derivado de materias primas como lo son las grasas animales, aceites vegetales o biomasa. El biocombustible se produce a partir de la transesterificación, el cual es un proceso que convierte la materia prima en esteres metílicos o etílicos de ácidos grasos. Se ha utilizado como una alternativa más sostenible en comparación de los combustibles cotidianos y con esto reducir los impactos ambientales asociados con el transporte.

En la producción de biodiesel los residuos son un aspecto importante, debido a que la gestión de estos es crucial para garantizar que la producción y el uso de este biocombustible sean sostenibles a largo plazo. Esto puede implicar la implementación de tecnologías de reciclaje y reutilización para los subproductos generados, como lo son: jabones, ácidos grasos libres, compuestos residuales y glicerina. En los últimos años han presentado desafíos ambientales y económicos debido a que no se gestionan de manera adecuada.

La glicerina, es el principal subproducto derivado de la producción de biodiesel, este compuesto tan solo representa el 10% de la masa total de la materia prima utilizada y esto ha planteado desafíos significativos en términos de gestión y aprovechamiento. Se ha trabajado para dar un uso en diferentes industrias como la farmacéutica, alimentario y cosmética. Sin embargo, el aumento en la producción de biodiesel ha generado un residuo considerable, lo que ha llevado a la búsqueda de nuevas formas de aprovechamiento y reutilización.

Varios grupos de investigación han encontrado una alternativa innovadora y prometedora para el aprovechamiento de la glicerina. El carbonato e glicerol es un compuesto químico versátil que se utiliza en una variedad de aplicaciones industriales, incluyendo la fabricación de productos químicos, productos farmacéuticos, cosméticos y aditivos.

El proceso de producción de carbonato de glicerol a partir de glicerina implica diversas rutas y reacciones químicas como lo son: transcarbonatación con fosfógeno, carbonato de etileno, síntesis usando urea, carbonatación a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

Cada una de estas rutas tiene sus propias ventajas y desafíos en términos de selectividad, rendimiento, condiciones de reacción y costos asociados, la elección de la ruta de síntesis de carbonato de glicerol dependerá de diversos factores, como la materia prima, la tecnología disponible y los requisitos específicos del producto final.

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de carbonato de glicerol usando dimetil carbonato y óxido de calcio como principales reactivos para su producción de este y se estudió la evaluación como emulsificante en crudos ligeros.

# **Capitulo I. Antecedentes**

## **1.1 Biodiesel**

El biodiésel es un biocombustible obtenido de un proceso químico derivado de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales utilizando metanol, catalizado por hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. El glicerol crudo es el principal subproducto de la producción de biodiésel, el cual corresponde a una proporción del 10 % en peso. A nivel global, la producción de biodiésel el cual es fuente de energía alternativa y está aumentando debido a la demanda por el agotamiento de los combustibles fósiles y a la contaminación que genera el uso de combustibles derivados del petróleo. <sup>[1,2]</sup> Ventajas del uso del biodiesel: <sup>[3-6]</sup>

- Combustible renovable, obtenido a partir de aceites vegetales o grasas animales.
- Baja toxicidad, en comparación con combustibles derivados del petróleo.
- Se degrada rápidamente, minimizando las consecuencias medioambientales de los derrames de biocombustible.
- Menor emisión de contaminantes: monóxido de carbono, partículas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, aldehídos.
- Menor riesgo para la salud, debido a la reducción de las emisiones de sustancias cancerígenas.
- Sin emisiones de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).
- Mayor punto de inflamación (100 °C como mínimo).

## **1.2 Materias primas para la producción del Biodiésel**

Los aceites vegetales, las grasas animales y los alcoholes de cadena corta son las principales materias primas para la producción de biodiesel. Los aceites más utilizados para la producción de biodiesel en todo el mundo son la canola, la soya, la palma y el girasol, aunque también se utilizan otros aceites como el cacahuete, Linaza, cártamo, aceites vegetales usados y también grasas animales, el metanol y el etanol son los alcoholes con cadena corta más comunes en la producción de biodiesel. <sup>[6]</sup>

## **Alcohol metílico**

El alcohol metílico (metanol) es una de las principales materias primas para la producción de biodiésel debido su bajo costo y a sus ventajas químicas y físicas. Cuando éste se emplea en su producción, usualmente al producto también se le denomina éster metílico de ácidos grasos en vez de biodiésel.

Otros de los alcoholes que se pueden considerar como rutas alterativas debido a sus cadenas cortas son el alcohol etílico e isopropanol, así logrando obtener biodiésel con excelentes características. <sup>[7]</sup>

El metanol es el alcohol más utilizado para la conversión de grasas y aceites en biodiésel. El metanol es inflamable, por lo que se requiere una manipulación adecuada para la seguridad.

## **Bioetanol**

El bioetanol se considera actualmente un posible sustituto del combustible convencional, sobre todo porque posee cualidades similares y algunas superiores que permiten reducir los gases de efecto invernadero y aumentar la reserva de combustible. Las ventajas del bioetanol son:

- Elevado porcentaje de octanaje, esto hace posible que aumente la eficiencia y el rendimiento del motor.
- Bajo punto de ebullición.
- Amplia inflamabilidad.
- Mayor relación de compresión y calor de vaporización,
- Su contenido energético comparable.
- Menor tiempo de combustión.

Entre las desventajas se encuentra el elevado costo de producción derivado del alto costo de la materia prima, las enzimas, la desintoxicación y la recuperación del etanol, respectivamente. <sup>[8]</sup>

Los bioalcoholes como el bioetanol son materias primas potenciales para la producción de biodiésel cuando se utilizan como reactivos alcohólicos en las reacciones de transesterificación. Aunque el bioetanol en sí mismo se usa como biocombustible, su uso en la producción de biodiesel haría que el proceso fuera más sostenible. <sup>[9]</sup>

## 1.3 Producción de Biodiésel

### 1.3.1 Transesterificación

Para la producción de biodiesel se requiere de una materia prima la cual puede ser un aceite o grasa y un alcohol que actúa como catalizador. La figura 1.1 muestra un diagrama acerca de las operaciones unitarias durante la producción de biodiésel. La calidad de las materias primas es relacionada al tipo de reacción ya sea de esterificación o transesterificación para la producción de biodiesel <sup>[10]</sup>. Actualmente la reacción de transesterificación es la más utilizada para la producción de biodiésel. Las materias primas más utilizadas para la producción de biodiesel es el metanol, etanol, aceite de: soya, girasol, semilla de algodón y de palma. <sup>[11]</sup>

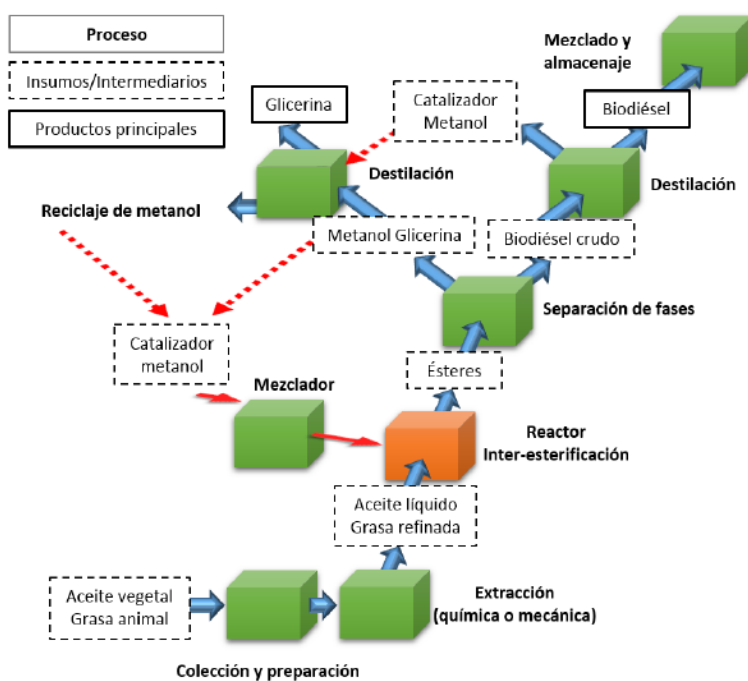


Figura 1.1. Operaciones unitarias durante la producción de biodiésel. Instituto Mexicano del Petróleo IMP 2018.

El aceite de palma y la grasa animal pueden tener un alto contenido en ácidos grasos libres, lo que provoca la formación de jabón que tiene efectos adversos en el procesamiento posterior y conduce a la reducción del rendimiento. <sup>[12-14]</sup>

### **1.3.2 Catálisis ácida**

La catálisis ácida es una forma de refinar la materia prima antes de la catálisis de base. Los ácidos grasos se eliminan por medio de una neutralización química. Esta neutralización química implica el tratamiento con NaOH o KOH. El producto que se forma derivado de este proceso es el jabón el cual se elimina y el aceite restante está disponible para el proceso de catálisis de base. <sup>[14]</sup>

Los aceites o grasas que contienen un alto porcentaje en ácidos grasos libres, estos pueden convertirse en biodiesel al utilizar la catálisis ácida, que es el segundo enfoque en tratar las materias primas con alto porcentaje en ácidos grasos libres. Esta técnica utiliza un ácido fuerte. La formación de jabón no es un problema porque no hay metales alcalinos en el medio de reacción <sup>[15]</sup>. Pueden utilizarse catalizadores ácidos para efectuar la transesterificación de los triglicéridos, pero la reacción puede prolongarse por mucho tiempo para completarse. Esto es demasiado lento para llevarlo a una escala industrial.

La catálisis ácida se utiliza para la esterificación directa de aceites con un alto contenido en ácidos grasos libres o para la fabricación de esteres a partir de reservas de jabón, que estos son un subproducto derivado del refinado de aceites comestibles <sup>[16]</sup>. La esterificación de los ácidos grasos libres en esteres de alcohol es relativamente rápida; se tarda aproximadamente 60 minutos a 65 °C para completar la reacción. Durante este proceso se forma agua. Con el fin de mejorar la velocidad de reacción, es importante eliminar el agua de la reacción mediante la separación de fases.



### **1.3.3 Conversión enzimática**

Existe un interés en utilizar enzimas lipasas para efectuar la catálisis enzimática de aceites para la producción de biodiesel. Las enzimas pueden utilizarse en solución o inmovilizadas en un material de soporte, lo que permite el uso de reactores de lecho fijo. La reacción puede llevarse a cabo a una temperatura entre 30 y 45°C. Sin embargo, la reacción es demasiado lenta y requiere de un largo tiempo de reacción cercano a las 45 horas. Debido al elevado costo de las enzimas, este proceso aun no es factible económicamente para la producción de biodiésel.<sup>[17]</sup>

### **1.3.4 Catalizador sólido**

Este proceso implica la utilización de un catalizador disuelto en un alcohol. En estos sistemas, el catalizador acaba en los subproductos y no es reutilizable. También hay catalizadores sólidos que pueden utilizarse en la producción de biodiésel.

A este proceso se le llama catálisis heterogénea, utiliza al igual que la conversión enzimática reactores de lecho fijo, y el catalizador permanece en el reactor y se utiliza por un prolongado tiempo. Las resinas sulfónicas como la zirconia sulfatada y la zirconia tungstática, tienen suficiente fuerza en el sitio ácido para catalizar las reacciones de transesterificación que forman el biodiésel con la eficacia que el ácido sulfúrico<sup>[17]</sup>. Los óxidos de metales alcalinotérreos y diversos compuestos de metales alcalinos soportados sobre alúmina o zeolita pueden catalizar las reacciones de transesterificación.

## **1.4 Aplicaciones del biodiesel**

En las amplias aplicaciones, el biodiesel se mezcla con diésel a base de petróleo en proporciones dependiendo su destino de aplicación. Además de producir combustible para el transporte, otra aplicación son las pilas de biocombustible donde generan energía para la electricidad. El biocombustible puede utilizarse para generar energía en sistemas de respaldo donde la emisión es más importante.

El biocombustible consigue sustituir algunos productos nocivos destinados a la eliminación de la pintura y los adhesivos. El biocombustible es uno de los mejores métodos para la eliminación de aplicaciones no críticas. <sup>[18-19]</sup>

Asimismo, el biodiesel se puede utilizar en una variedad de aplicaciones:

- Como solvente de pintura no-automotriz y otros adhesivos químicos.
- Desengrasante de motores.
- Calderas, linternas y estufas.
- Lubricante para maquinaria.
- Limpiador de derrames de petróleo en mar o tierra.
- Sustituto de queroseno.

### **1.5 Glicerol.**

El glicerol es el nombre frecuente del 1,2,3-propanotriol; es un tri-alcohol muy versátil ya que posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario como se muestra en la figura 1.2, también se denomina glicerina, el cual es un compuesto químico derivado principalmente como subproducto de la producción de biodiésel. Aunque la glicerina es un nombre comercial para una mezcla con un alto contenido de glicerol, químicamente es un alcohol líquido de alta viscosidad a temperatura ambiente, inodoro, transparente, incoloro, de baja toxicidad <sup>[20,21]</sup>. El punto de ebullición de la glicerina es alto, 290 °C, y su viscosidad aumenta notablemente a baja temperatura, hasta su punto de congelación, 18°C. Es una sustancia polar que se puede mezclar con agua y alcoholes, asimismo es un buen disolvente. La glicerina es higroscópica y tiene propiedades humectantes. Hasta los últimos años del siglo XIX, la glicerina era un producto de la fabricación de velas a partir de grasa animal y se utilizaba principalmente en la producción de nitroglicerina para explosivos <sup>[22]</sup>. Posteriormente, se desarrollaron procesos de separación del jabón y la mayor parte de la glicerina se obtenía como subproducto de la industria del jabón. Desde mediados de siglo la glicerina sintética también puede obtenerse utilizando materias primas de la industria petroquímica.

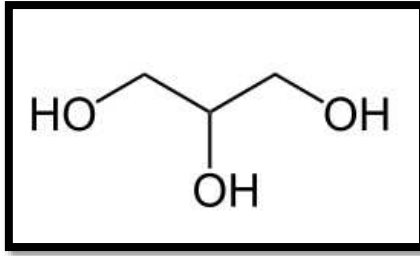


Figura 1.2. Formula química de la glicerina

En los últimos años, la producción de glicerina ha aumentado, debido a la producción de biodiésel. Varios grupos de investigación académica e industrial buscan alternativas para el uso de la glicerina, sobre todo en relación con los polímeros, surfactantes y tensioactivos. Hay que señalar que los usos de la glicerina son, en principio similares a los de otros polioles ampliamente utilizados (glicol, sorbitol, etc.), lo que abre la posibilidad tecnológica de sustituir estos polioles en nuevas aplicaciones. Por supuesto, estas sustituciones tendrán lugar si son económicamente viables y dependerán de los precios de la glicerina y de los polioles implicados. El principal objetivo de la investigación es la producción de productos de alto valor añadido, utilizando la glicerina, por ejemplo, como sustrato para la producción de proteínas a partir de organismos unicelulares como materia prima para la producción de detergentes y bio emulsionantes, para la producción de otros polioles por fermentación (como el 1,2-propanediol o el 1,3-propanediol), o para la producción de otros biocombustibles (bioetanol, biogás, hidrógeno) <sup>[22-23]</sup>.

### **Propiedades físicas y químicas del glicerol.**

La composición de propiedades físicas y químicas hace de la glicerina un producto compatible con otras sustancias y con un procesamiento sencillo, es caracterizada por tener una molécula flexible, capaz de formar enlaces de hidrogeno intramoleculares e intermoleculares. El glicerol es un líquido a temperatura ambiente, incoloro, ligeramente dulce, viscoso esto a condiciones normales. <sup>[24]</sup>

El punto de fusión del glicerol es de 17 °C. Tiene un punto de ebullición de 290°C, pero se descompone a esa temperatura. Debido a la presencia de tres grupos hidroxilo, el producto

químico es higroscópico y tiene propensión a recoger la humedad del aire. Como resultado, puede utilizarse como humectante en cosméticos y alimentos, manteniendo el agua y evitando que el producto se seque.

Como los grupos polioliol pueden formar enlaces de hidrogeno con moléculas de agua, es fácilmente soluble en agua. Sus tres grupos hidroxilos permiten interacciones con numerosos ácidos orgánicos para producir ésteres. Se genera un triglicérido cuando los tres grupos reactivos se esterifican con ácidos grasos orgánicos de cadena larga.

### Aplicaciones de la glicerina.

Uno de los importantes usos de la glicerina era tradicionalmente la industria del jabón, hacia a mediados del siglo pasado se habían identificado numerosos usos de la glicerina. Entre ellos, la fabricación, conservación, ablandamiento e hidratación de una amplia variedad de productos. Figura 1.3.

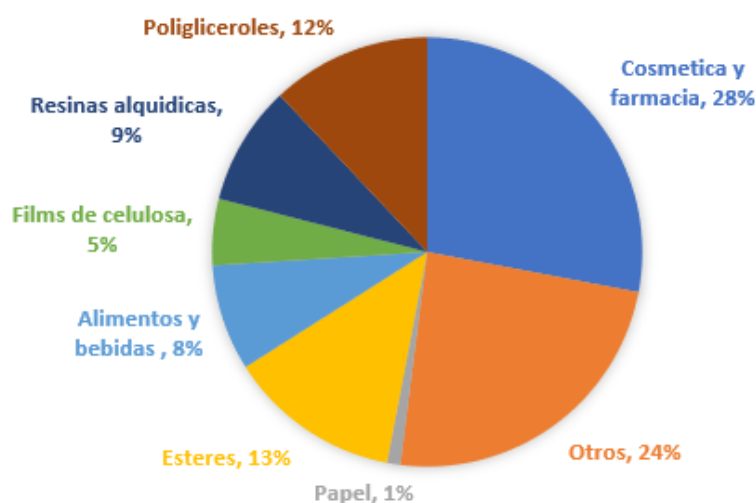


Figura 1.3. Aplicaciones generales de la glicerina <sup>[12]</sup>

En la industria alimentaria, el glicerol se utiliza comúnmente como humectante. También se sabe que se emplea como disolvente y al igual como agente edulcorante en varios alimentos y

bebidas. También cabe señalar que el glicerol se emplea como agente espesante en la fabricación de licores. Tiene propiedades que ayudan en la conservación de plantas.

El glicerol se usa para el tratamiento de heridas y diferentes tipos de quemaduras, esto por sus propiedades antivirales y antimicrobianas. Otro de los principales usos dentro del área farmacéutica es que se utiliza como componente en algunos productos médicos. Además, este compuesto también se emplea en la preparación de muchos productos de cuidado personal (crema de afeitar, pasta dental, jabones y productos para el cuidado de la piel en general).<sup>[18]</sup>

Productos de la conversión catalítica de la glicerina.

- Ácido láctico
- Propilenglicol
- Ácido propenoico
- Glicidol
- Propanol
- Acetona
- Oxido de propileno
- Carbonato de glicerol

Derivado de la alta producción de biodiesel ha provocado grandes cambios en la industria del glicerol, sobre todo en el área comercial. Este suceso ha sido motivo para explotar este compuesto y se considere para nuevas posibilidades dentro del mercado y, así mismo, sobrepasar los usos tradicionales. En la figura 1.4 se muestran los usos de la glicerina y como principal derivado del carbonato glicerol, el cual es de nuestro interés.

Estos son solo algunos ejemplos de los numerosos productos derivados de la glicerina que se utilizan en diversas industrias. Su versatilidad y propiedades únicas la hacen un componente importante en una amplia gama de aplicaciones comerciales e industriales.

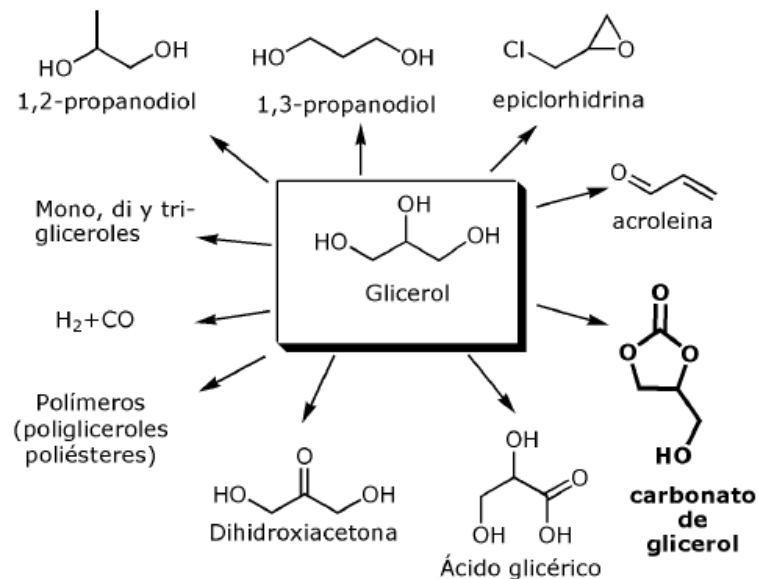


Figura 1.4. Nuevos productos a partir de glicerol. [21]

## 1.6 Carbonato de glicerol

En las últimas dos décadas, el carbonato de glicerol ha recibido una atención creciente en el campo de investigación por varias razones, estas, debido a su estructura la cual está representada en la figura 1.5, el carbonato de glicerol posee propiedades interesantes, ya que con su molécula existe la presencia simultánea de un grupo hidroxilo y del grupo carbonato [25]. Aunque los usos comerciales de este último producto son limitados, su potencial como moléculas de origen biológico es múltiple, del que pueden derivarse de diversas aplicaciones tanto directas como indirectas.

El CG también tiene un importante uso directo como disolvente (alta polaridad y biodegradabilidad, baja volatilidad y toxicidad. Amplio rango de temperaturas en las que permanece en estado líquido). Siguiendo con las posibles aplicaciones directas, el carbonato de glicerol posee características para hacer un bio emulsificante en el área de transportación de crudos. [25-27]

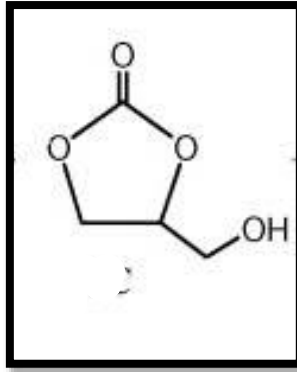


Figura 1.5. Formula estructural del carbonato de glicerol.

El carbonato de glicerol se usa para sistemas enzimáticos solubles y también se utiliza en baterías de iones de litio debido a su elevada constante dieléctrica. Esta elevada constante dieléctrica proporciona mejores propiedades de solvatación del litio. En otras palabras, el carbonato de glicerol permite la disolución de mayores cantidades de sales de litio que se utilizan sobre todo en las baterías de iones de litio.

Además, el carbonato de glicerol se utiliza como emulsionante, plastificante o agente humectante. Otras aplicaciones directas importantes en las que se utiliza el carbonato de glicerol son en detergentes, como revitalizante de plantas, componente de membranas para la separación de gases, etc.

### **Propiedades físicas del carbonato de glicerol.**

El carbonato de glicerol es un líquido incoloro y ligeramente viscoso que tiene un amplio rango de temperaturas en estado líquido, bajo punto de fusión y alto punto de ebullición, lo que constituye una propiedad inusual para su aplicación como disolvente. En términos de inflamabilidad, presenta un punto de inflamación cercano a 190 °C. Mientras que los líquidos con un punto de inflamación bajo suponen peligro operativo, el punto de inflamación más alto del carbonato de glicerol representa una alternativa más segura. El carbonato de glicerol tiene una constante dieléctrica más parecida a la del agua, por lo que se usa como excelente disolvente para diversos procesos orgánicos. <sup>[26]</sup>

## **Propiedades químicas del carbonato de glicerol.**

El carbonato de glicerol posee varias propiedades químicas que lo hacen útil en diversas aplicaciones industriales. Algunas de sus principales propiedades químicas son:

**Formación de esteres:** El CG puede someterse a reacciones de esterificación con diversos ácidos, produciendo esteres de carbonato de glicerol. Estos esteres se utilizan en la síntesis de polímeros, plastificantes y otras especialidades químicas.

**Reactividad del grupo carbonato:** el grupo funcional carbonato ( $-\text{CO}_3$ ) del carbonato de glicerol es reactivo y puede participar en diversas reacciones químicas. Por ejemplo, puede someterse a reacciones de transesterificación con alcoholes, dando lugar a carbonatos de alquilo. Esta reactividad hace que el carbonato de glicerol sea valioso en síntesis orgánica y como intermediario químico.

**Biodegradabilidad:** El uso del CG en diversas aplicaciones puede contribuir a reducir el impacto medioambiental en comparación con ciertas alternativas no biodegradables.

**Estabilidad:** este compuesto es estable en condiciones normales, pero puede sufrir descomposición cuando se expone a altas temperaturas o a ácidos o bases fuertes. Son necesarias condiciones adecuadas de manipulación y almacenamiento para mantener su estabilidad.

**Polimerización:** el carbonato de glicerol puede someterse a reacciones de polimerización para formar policarbonatos. Los policarbonatos derivados del carbonato de glicerol presentan propiedades mecánicas favorables, estabilidad térmica y biodegradabilidad, lo que los convierte en materiales atractivos para diversas aplicaciones, como el envasado y los dispositivos médicos.



## 1.7 Rutas para la síntesis de carbonato de glicerol

*Girón Rodríguez y col. (2013)*. Estudiaron la obtención de carbonato de glicerol a partir de glicerina mediante glicerólisis de urea, empleando reactivos como glicerina y urea. Se empleó un catalizador óxido de zinc (ZnO) calcinado y dióxido de carbono el cual actuó como gas de arrastre debido a la formación de amoníaco que se generó. Los análisis mostraron que para la obtención de CG se necesitan temperaturas altas alrededor de 150°C y tiempos de reacción cerca de 5 horas, conversión del 70%.<sup>[27]</sup>

*Velázquez y col. (2015)*. Reportaron la evaluación catalítica de la zeolita beta con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$  modificada con bario, así como los resultados de las caracterizaciones por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo y termo desorción a temperatura programada de dióxido de carbono, se mostró que se alcanza un 100% de conversión de glicerol a una presión atmosférica y a una temperatura de reacción de 90°C.<sup>[28]</sup>

*Guzmán Vega. (2017)*. Estudió la caracterización de la reacción a partir de la transesterificación de la glicerina con dimetil carbonato para la producción de carbonato de glicerol y metanol, utilizando el software Aspen Plus, empleando una columna de destilación reactiva. Los resultados mostraron una disminución cerca de un 70% sobre el tiempo de reacción y alcanzando conversiones de glicerina superiores de 85%.<sup>[29]</sup>

*Megawati y col. (2019)*. Investigaron la síntesis y optimización del carbonato de glicerol a partir de glicerol y urea utilizando piedra caliza natural como fuente catalizadora. Este catalizador se fabricó mediante el proceso de calcinación de la piedra caliza a 750 °C durante 3 horas, se añadió a glicerol y urea (sustrato) para probar sus propiedades catalíticas mediante la reacción de carboxilación con una relación molar de sustrato de 1:1 y una concentración de catalizador del 5% en masa de glicerol. El carbonato de glicerol se caracterizó mediante FTIR identificando los grupos funcionales.<sup>[30]</sup>

*Espíndola Padron (2020)*. Evaluó la producción de carbonato de glicerol en fase homogénea utilizando hidróxido de potasio como catalizador, utilizando la ruta de transesterificación de la

glicerina y dimetil carbonato mediante la técnica de dispersión de alta trasquilación esto para minimizar la transferencia de masa y el contacto entre el catalizador y los reactivos, logrando obtener un tiempo de reacción de 5 minutos, una temperatura de 25°C y altos rendimientos por arriba de 80%. [31]

El interés por desarrollar procedimientos sintéticos para la fabricación de carbonato de glicerol crece considerablemente. Cualquiera que sea la estrategia sintética seleccionada para la fabricación industrial, es claro que tiene que cumplir algunos criterios básicos para ser industrialmente realizable:

- Si es catalítica, debe utilizarse un catalizador barato y fácilmente separable y reciclable.
- Los métodos de separación y purificación deben ser sencillos.
- Debe evitarse o minimizarse el uso de disolventes.
- Se requiere un tiempo de reacción bajo.
- La reacción debe ser segura. Por lo tanto, deben evitarse los productos químicos altamente inflamables y tóxicos.

### **1.7.1 Transcarbonatación con fosfógeno**

La transcarbonatación con fosfógeno implica la transferencia de un grupo carbonato de un sustrato a otro, con la ayuda de un fosfógeno como catalizador. Este proceso es relevante en síntesis orgánica, ya que posibilita la creación específica de enlaces C-C. Así mismo, puede ofrecer amplias ventajas en comparación con otros métodos de transferencia de grupos carbonato, ya que los fosfógenos pueden ser menos reactivos y más fáciles de manipular en comparación con otros reactivos carbonados,

La transcarbonatación con fosfógeno aparenta ser una forma fácil y altamente eficaz para la producción de carbonatos orgánicos, en la figura 1.6 se muestra la reacción mediante fosfógeno para la producción de CG. Sin embargo, debido a los problemas relacionados con la manipulación de este gas es corrosivo y altamente tóxico y el uso de fosfógeno es limitado.

Debido a esto se están trabajando en la búsqueda de mejoras para rutas más eficientes para la síntesis de CG. <sup>[32]</sup>

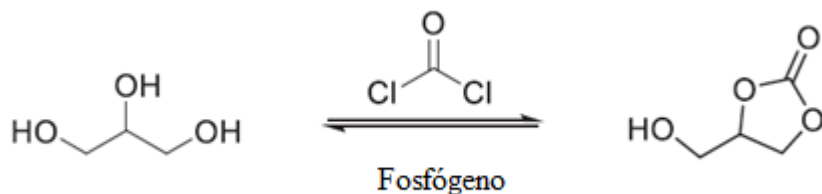


Figura 1.6. Carbonato de glicerol a partir del uso de fosfógeno.

### 1.7.2 Carbonato de etileno

El carbonato de etileno es la molécula con un grupo 2-oxo-1,3 dioxolano y puede utilizarse como fuente de carbonato en la reacción de transcarbonatación con glicerol para producir carbonato de glicerol en presencia de un catalizador básico, el proceso general implica la reacción del carbonato de etileno con glicerol para formar CG, junto con la liberación de etilenglicol como subproducto. Este proceso se puede realizar bajo condiciones controladas y catalizadas. El carbonato de etileno está disponible comercialmente y es producido por una amplia gama de industrias. Tiene propiedades físicas tales como una baja toxicidad, baja tasa de evaporación, biodegradable, alta solvencia, etc.

La síntesis de carbonato de glicerol mediante la carbonatación entre el carbonato de etileno y el glicerol para esta reacción pueden utilizarse con éxito tanto con catalizadores homogéneos básicos fuertes como heterogéneos. Aunque se prefieren los catalizadores heterogéneos porque pueden separarse y reciclarse con facilidad. Es importante destacar que este proceso requiere condiciones específicas de temperatura, presión y catalizador para lograr conversiones y rendimientos óptimos. <sup>[33,34]</sup>

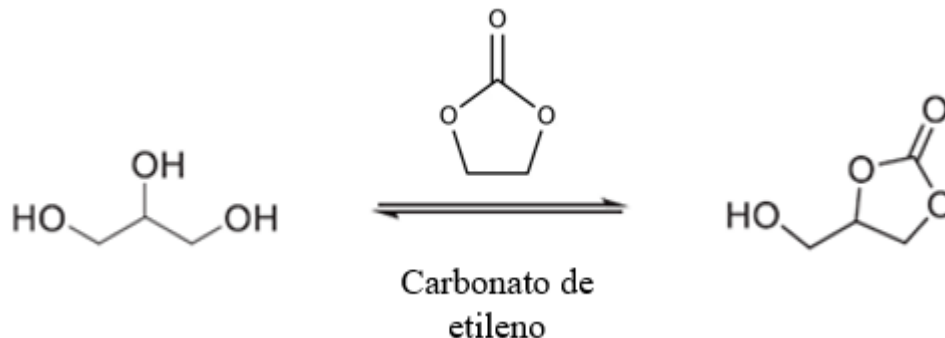


Figura 1.7. Carbonato de Glicerol a partir de carbonato de etileno.

### 1.7.3 Síntesis de carbonato de glicerol usando urea

La reacción de la glicerina y urea proporciona una ruta eficiente para la producción de carbonato de glicerol, el amoníaco producido en la reacción puede convertirse fácilmente en urea. La síntesis de carbonato de glicerol a partir de urea y glicerol es una reacción de equilibrio controlado y es necesario eliminar el amoníaco formado, esto para mejorar el rendimiento del CG y también para evitar la formación de subproductos como el uretano de glicerol, (Figura 1.7). Debido a eso la reacción se lleva a cabo bajo presión reducida o utilizando nitrógeno. Para esta ruta se han utilizado sales metálicas simples que funcionan como catalizadores para la síntesis de dicho producto a partir de urea y glicerol. <sup>[30]</sup>

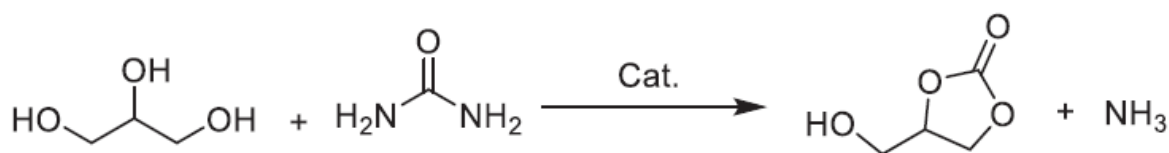


Figura 1.8. Reacción para la producción de CG empleando urea.

### 1.7.4 Carbonatación de glicerol a partir de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

Varios grupos de investigación han estudiado la síntesis directa de carbonato de glicerol mediante la conversión de glicerol con monóxido o dióxido de carbono. <sup>[33]</sup>

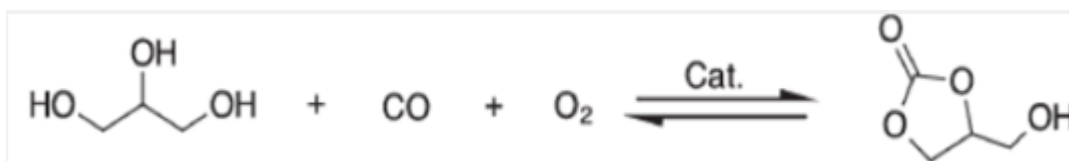


Figura 1.9. Obtención de CG a partir de CO.

El carbonato de glicerol se sintetiza por medio de la reacción del glicerol con monóxido de carbono y oxígeno en presencia de un catalizador o de reactivos adicionales, figura 1.8. Esta ruta sintética tiene usos limitados debido a la toxicidad del monóxido de carbono y a la dificultad inherente para manipularlo con seguridad tanto a escala de laboratorio como industrial.

Este proceso puede ser catalizado por diversos catalizadores, como por ejemplo óxidos metálicos, complejos de metales de transición y enzimas. Los catalizadores juegan un papel crucial en aumentar la velocidad de reacción y mejorar la selectividad del producto deseado.

### 1.7.5 Transcarbonatación del glicerol y una fuente de carbono

La transcarbonatación es una reacción química similar a la transesterificación. Es la reacción intercambio de carbonatos entre alcoholes y fuente de carbonatos. Se produce un ataque nucleófilo del átomo de carbono del grupo carbonato por el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del alcohol. Esto conduce a la conversión de un carbonato en otro.

Por lo tanto, el carbonato inicial puede adquirirse mediante la transformación de una fuente de carbonato con un 1,2-diol como el glicerol. Existen tres tipos principales de fuentes de carbonato: fosgeno, carbonato de alquileo (en particular carbonato de etileno) y carbonato de dialquilo (en particular carbonato de dimetilo).<sup>[35,38]</sup>

### 1.8 Aplicaciones del carbonato de glicerol

Debido a su reactividad química el carbonato de glicerol posee varias aplicaciones y siguen apareciendo nuevas alternativas para su uso. El carbonato de glicerol tiene como componente novedoso, la separación de las membranas de gases en fase líquida como disolvente para varios tipos de materiales y como componente de revestimientos, pinturas y detergentes, gracias a sus propiedades como la adherencia a los metales y la resistencia a la oxidación, la hidrólisis y la

presión. A medida que surgen nuevas aplicaciones, los investigadores buscan mejores métodos para la síntesis de estos productos de alto interés. [23,35]

## **Disolvente**

Los carbonatos de alto punto de ebullición son disolventes útiles para reacciones en condiciones de vacío a temperaturas más elevadas. Se obtienen a partir de carbonato de glicerol con cloruros de ácidos carboxílicos. Los carbonatos de alto punto de ebullición son muy viscosos a temperatura ambiente.

El carbonato de glicerol tiene como aplicación de disolvente, debido a que tiene la capacidad de ionización y disociación, parecida a la del agua. Es un disolvente eficaz para procesos tales como el pretratamiento de la caña de azúcar y el bagazo. La presencia del grupo hidroxilo en el carbonato de glicerol, es viable a un mayor rendimiento de glucosa, gracias a lo cual se consigue una mayor delignificación y desfibrado de la biomasa. [22,36]

Los carbonatos de alto punto de ebullición son disolventes ventajosos para reacciones en condiciones de vacío a temperaturas altas. Se obtienen a partir de carbonato de glicerol con cloruros de ácidos carboxílicos. Los carbonatos de alto punto de ebullición son viscosos a temperatura ambiente.

## **Baterías de litio**

El desarrollo de baterías de litio recargables se considera relevante en el campo del almacenamiento y suministro de energía, para dispositivos eléctricos y electrónicos. Los iones de litio son solvatados por un disolvente orgánico en estas baterías, y se difunden libremente entre las dos medias celdas (compartimentos de ánodo y cátodo), que están físicamente aislados entre sí por una membrana separadora.

El papel de los electrolitos en las baterías es servir como medio para la transferencia de cargas, que son en forma de iones, entre un par de electrodos. Los electrolitos son soluciones de sales disueltas en disolventes, ya sea agua (acuosa) o disolvente orgánico (no acuoso).

Un disolvente electrolítico ideal debe tener una constante dieléctrica alta para disolver sales de electrolitos de alta concentración, tener baja viscosidad para facilitar el transporte de iones, ser químicamente inerte para todos los componentes de la celda para mejorar la vida útil de la batería, ser líquido en un amplio rango de temperatura, y tener baja inflamabilidad.<sup>[37]</sup>

Una amplia gama de líquidos, un alta constante dieléctrica y la estabilidad estática con litio lo convirtieron en un disolvente preferido. Las mezclas de carbonato de etileno y carbonato de propileno son bien aceptadas como el disolvente más adecuado para el litio común sales que se utilizarán como vehículo líquido electrolítico en litio y baterías de iones de litio.

El reemplazo por un producto biológico y de bajo costo, una alternativa como el carbonato de glicerol sería muy beneficiosa. Con su baja presión de vapor, el carbonato de glicerol es menos inflamable que el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, y por lo tanto exhibe características de seguridad superiores para pilas. El carbonato de glicerol tiene una amplia ventana potencial cuando se usa en celdas de iones de litio y deseablemente forma un electrolito sólido capa de interfaz sobre ánodos de grafito en condiciones apropiadas. Además, se sabe que el carbonato de glicerol forma oligómeros en condiciones apropiadas y puede formar electrodos.

El carbonato de glicerol es líquido en un amplio rango de temperaturas y no se congela por encima de la temperatura ambiente, a diferencia del etileno carbonato. El carbonato de glicerol también tiene ventajas ambientales, ya que está hecho de glicerol, que es de base biológica y un subproducto de la producción de biodiesel.

El carbonato de glicerol tiene una constante dieléctrica más alta que otros disolventes de carbonato utilizados en electrolitos de celda de litio. Esta constante dieléctrica más alta proporciona un mejor litio propiedades de solvatación, es decir, el carbonato de glicerol permite la disolución de grandes cantidades de sales de litio que se utilizan típicamente en baterías de litio y de iones de litio.

## **Aditivo en cosméticos**

Debido a las propiedades plastificantes del carbonato de glicerol, se utiliza comúnmente en la industria cosmética como aditivo gracias a sus propiedades favorables para la piel y su capacidad para mejorar la estabilidad y la forma de los productos. El carbonato de glicerol actúa como un agente espesante en formulaciones cosméticas, ayudando a aumentar la viscosidad de los productos como cremas, lociones y geles. De igual manera permite usarse para el ajuste y control de pH de ciertos productos cosméticos y esto beneficia la eficacia de los ingredientes activos presentes en las formulaciones. La fina película de esmalte de uñas mostró un alto efecto plastificante en la dirección de las películas que contienen nitrocelulosa. Esto se debe a enlaces de hidrógeno entre el GC y la nitrocelulosa. Debido a la presencia de CG se redujeron los ingredientes del plastificante en la preparación.<sup>[38]</sup>

## **1.9 Emulsiones de agua en petróleo crudo.**

El agotamiento de las reservas convencionales y el incremento de la demanda de petróleo crudo a nivel mundial ha originado constantes innovaciones en los procesos de exploración producción y transporte en la industria petrolera.

Los oleoductos son los sistemas altamente viables y económicos para el transporte de petróleo crudo y sus derivados. tanto en tierra como en mar. Sin embargo, debido a la poca movilidad y elevada viscosidad tiende a ser difícil el transporte de crudo pesado y extrapesado. En la actualidad se desarrollan diferentes estrategias para facilitar el transporte de los crudos pesados por el sistema de tuberías tales como: la dilución con disolventes orgánicos o aceites más ligeros, el uso de mejoradores de flujo reducción de arrastre mediante aditivos y el calentamiento.<sup>[39]</sup>

Una tecnología que permite aumentar la fluidez del petróleo crudo es la elaboración de emulsiones. Las emulsiones de petróleo crudo y agua pueden encontrarse en muchas etapas durante la perforación, producción, transporte y procesamiento de petróleo crudo y en muchos lugares, como yacimientos de hidrocarburos, perforaciones de pozos, instalaciones de superficie, sistemas de transporte y refinerías. Un buen conocimiento de las emulsiones de petróleo es necesario para controlar y mejorar los procesos en todas las etapas. En los últimos



40 años se han realizado numerosos estudios que han permitido comprender mejor estos complejos sistemas. Sin embargo, aún quedan muchas cuestiones sin resolver relacionadas con el peculiar comportamiento de estas emulsiones. La complejidad procede sobre todo de la composición del petróleo, en particular de las moléculas tensioactivas que contiene el crudo. [39,40]

Los surfactantes no-iónicos son los agentes emulsionantes más utilizados en la industria petrolera por ser relativamente baratos, no variar sus efectos producto a la salinidad y ser biodegradables. Los petróleos crudos, especialmente los pesados, contienen grandes cantidades de asfáltenos (componentes polares de alto peso molecular) que actúan como emulsionantes naturales. Otros componentes del petróleo crudo también son tensioactivos: resinas, ácidos grasos como los ácidos nafténicos, porfirinas, cristales de cera, etc., pero la mayoría de las veces no pueden producir por sí solos emulsiones estables. Sin embargo, pueden asociarse a los asfáltenos y afectar a la estabilidad de la emulsión [40].

Las resinas solubilizan los asfáltenos en el aceite y los retiran de la interfaz, por lo que disminuye la estabilidad de la emulsión. Las ceras se co-adsorben en la interfaz y mejoran la estabilidad. Los ácidos nafténicos y otros ácidos grasos naturales tampoco parecen capaces de estabilizar las emulsiones por sí solos. Sin embargo, es probable que sean en parte responsables de la importante dependencia de la estabilidad de la emulsión con respecto al pH del agua.

Partículas como la sílice, la arcilla, los óxidos de hierro, etc. pueden estar presentes en el petróleo crudo. Estas partículas son naturalmente hidrófilas, pero pueden humedecerse con el petróleo (hidrófobas) debido a una exposición prolongada al crudo en ausencia de agua. Una disminución del tamaño de las partículas mojadas por el petróleo se traduce en un aumento de la estabilidad de la emulsión W/O. Las emulsiones con partículas y asfáltenos combinados pueden ser mucho más estables que las estabilizadas sólo con asfáltenos, siempre que haya suficientes asfáltenos presentes: es necesario que todos los sitios de adsorción de la superficie de las partículas estén saturados de asfáltenos. [41]

## 1.10 Emulsiones

Las emulsiones son sistemas coloidales formados por dos fases líquidas las cuales son el aceite y el agua, una de las cuales se dispersa en otra. Las emulsiones de agua en aceite consisten en una fase acuosa dispersa, en forma de pequeñas gotas, en una fase oleosa continua. Las emulsiones agua en aceite tienen gran potencial para las industrias cosmética, farmacéutica, agrícola y alimentaria. Por ejemplo, este tipo de emulsión puede utilizarse para encapsular medicamentos, inmovilizar enzimas y cargar fármacos proteicos. Su estructura es adecuada para el suministro de compuestos hidrofóbicos, que, a su vez, pueden aportar diferentes funciones al sistema emulsionado, como actividades antimicrobianas y antioxidantes.

El principal desafío en la tecnología de emulsiones es su estabilidad, una vez que son termodinámicamente inestables. Sin embargo, la transición cinética a las fases separadas W/O puede ser tan lenta que la emulsión puede ser considerada metaestable. Por lo general, las emulsiones W/O presentan menor estabilidad que las homologas O/W, debido a la gran movilidad de las gotas de agua, que provoca sedimentación, floculación, o coalescencia. Además, se espera que solo las fuerzas estéricas estabilicen este tipo de emulsiones debido a la baja conductividad eléctrica de la fase continua de aceite. <sup>[39,42]</sup>

Las emulsiones W/O, en comparación con las emulsiones O/W, la mayoría de los casos estudiados se centran en las propiedades de la emulsión, como la estabilidad y la formación de gotas, así como en los efectos del método de preparación utilizado. Por lo tanto, el desarrollo de emulsiones W/O es inexistente. Además, existe una gran tendencia a utilizar Polirricinoleato de Poliglicerol (E476) como emulsionante para conseguir emulsiones W/O estables, ya que este compuesto es capaz de aumentar la viscosidad del medio, reduciendo la tasa de coalescencia de las gotas de agua.

La mayoría de las emulsiones W/O corresponden a productos sólidos o semisólidos, siendo la mantequilla un ejemplo común. Sin embargo, estas formas pueden no ser las deseadas para ciertas aplicaciones tópicas y orales, lo que justifica la necesidad de estudiar los sistemas W/O fluidos. <sup>[42]</sup>

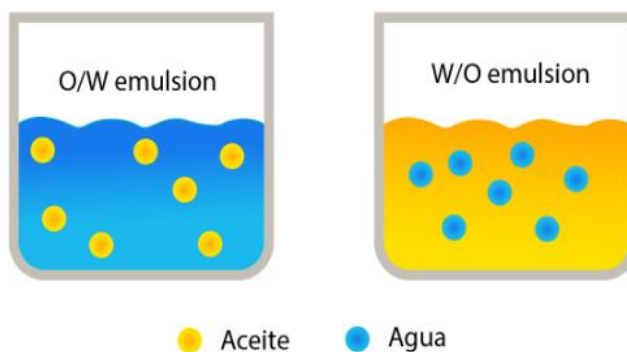


Figura 1.10. Comparativo emulsiones O/W y W/O.

### 1.10.1 Agentes emulsionantes

Los agentes emulsionantes son sustancias en donde se agregan a una mezcla de dos componentes inmiscibles con la finalidad de estabilizar. La cantidad de mezcla, así como de emulsionante son importantes para realizar una buena emulsión. Durante la emulsión, cuanto mayor sea el tiempo de mezclado y las gotas de agua sean más pequeñas en el aceite mejor será la emulsión.

#### Surfactantes

Debido a los numerosos tipos de tensioactivos disponibles, de origen natural o sintético, pueden utilizarse en muchos campos: detergentes, agentes humectantes, agentes espumantes y dispersantes. También se han utilizado ampliamente como emulsionantes, en muchos campos: alimentación, cosmética, pintura, farmacia, etc.

Durante la emulsificación se producen simultáneamente tres procesos principales: la fase a granel dispersa se rompe y se forman gotas, las moléculas emulsionantes se adsorben en las gotas recién formadas y las gotas se encuentran entre sí. Estos procesos también ocurren numerosas veces durante la formación de la emulsión. El tensioactivo tiene su fracción hidrofílica en el agua y su fracción hidrofóbica en el aceite. Las moléculas de tensioactivo adsorbidas en la interfase sustituyen a las moléculas de agua y aceite de la interfase original y, por lo tanto, la interacción a través de la interfase se produce ahora entre el grupo hidrófilo del tensioactivo y el agua, por un lado, y entre el grupo hidrófobo y el aceite, por el otro.

La reagrupación también influenciada por la concentración de tensioactivo presenta en el sistema. En el caso de que la concentración de tensioactivo sea insuficiente para formar una capa protectora alrededor de las gotas, estas tienden a fusionarse al entrar en contacto. La inhibición de la coalescencia de las gotas formadas se atribuye al fenómeno conocido como efecto Gibbs-Marangoni. Supongamos que tenemos dos gotas que no están completamente cubiertas por tensioactivos y se están acercando una a la otra.

A medida que se acercan, más tensioactivos se adsorben en la interfaz entre las dos gotas. Sin embargo, la cantidad de tensioactivo disponible para la adsorción es menor cuando la película entre las gotas es más delgada. La cobertura de las gotas no es uniforme en este caso; hay una menor cantidad de moléculas de tensioactivo en la región de la interfaz donde las gotas están más cercanas entre sí. Esto genera un gradiente de tensión interfacial, el cual es más pronunciado en áreas donde la película entre las gotas es más delgada.

Los surfactantes son compuestos que son solubles en agua y aceite. Estos agentes tienen una parte hidrofóbica que tienen una relación para el aceite y por otro lado tienen una parte hidrofílica el cual tiene una alta afinidad para el agua. Gracias a esta estructura molecular, los tensioactivos se concentran en la interfase O/W, donde en esta se forman películas interfaciales. Esto deriva una minoría en la tensión interfacial y aumenta la emulsión y dispersión. <sup>[43]</sup>

### **Estabilidad de emulsión**

La estabilidad de la emulsión se refiere a la capacidad de una emulsión para mantener sus propiedades sin cambios durante un periodo de tiempo determinado. Sin embargo, dado que las emulsiones son inherentemente inestables desde el punto de vista termodinámico, es inevitable que se produzcan cambios en sus propiedades con el tiempo. Cuanto más lentos sean estos cambios, mayor será la estabilidad de la emulsión. Existen varios fenómenos que pueden provocar alteraciones en las propiedades de las emulsiones, tales como la coalescencia, la floculación, la crema, entre otros. En muchos casos, puede ocurrir simultáneamente dos o más de estos fenómenos de inestabilidad. Por lo tanto, comprender las causas subyacentes de la

inestabilidad es fundamental para seleccionar los componentes adecuados que permitan formar emulsiones estables.

### **Partículas sólidas como estabilizador natural**

Los sólidos también pueden actuar como estabilizadores. Estos sólidos tienen que ser finos y más pequeñas que las gotas de emulsión, estas se acumulan durante la interfase de O/W. Para lograr la emulsión con sólidos depende de algunos factores como: humectabilidad de las partículas, la interacción que tiene el sólido con las partículas de aceite y agua. <sup>[43]</sup>

#### **1.10.2 Clasificación de las emulsiones.**

Para la clasificación de los emulsionantes, estos se dividen en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Se denominan así debido a la carga eléctrica que el emulsionante reparte a las partículas en fase dispersa. <sup>[44,45,46]</sup>

- Aniónico = carga negativa.
- Cationico = carga positiva.
- No iónico = eléctricamente neutro.
- Anfótero = carga dependiente del pH.

La influencia sobre la estabilidad de la emulsión de algunos factores externos importantes depende de las características eléctricas creadas por el emulsionante. Por ejemplo, los tipos aniónicos son efectivos a niveles altos de pH, mientras que los tipos catiónicos son efectivos a niveles bajos de pH. Los tipos no iónicos son relativamente insensibles al pH de la emulsión. De esta forma, es más probable que la estabilidad de las emulsiones formadas con moléculas de tensioactivo cargadas eléctricamente se vea alterada por la adición de electrolitos al producto terminado. Esta es la razón por la que la adición de una pequeña cantidad de sal a menudo destruye algunas emulsiones. Cuando se espera el contacto con electrolitos, se deben usar un tipo de emulsionante no iónico.

### 1.10.3 Métodos de procesamiento

Para elaborar una emulsión, los componentes se combinan primero para formar una emulsión de premezcla cruda. Esta premezcla se puede realizar de varias maneras:

- El emulsionante se disuelve en la fase continua y luego se agrega lentamente la fase interna con buena agitación.
- El emulsionante se puede disolver en la fase interna antes de agregar lentamente esa mezcla a la fase continua bajo agitación.
- El emulsionante se puede disolver en la fase interna antes de agregar lentamente la fase continua para formar la premezcla. Este medio generalmente produce los mejores resultados, pero requiere mucho tiempo y una mezcla vigorosa porque implica llevar una emulsión de W/O preliminar a través de la etapa de inversión para formar finalmente el tipo O/W deseado.
- Otro método es utilizar un método de control de orden de mezcla desarrollado específicamente por Bematek. Esta técnica permite la inyección de los componentes del producto directamente en la corriente del producto en diferentes pasos a lo largo de una cámara de mezcla de varias etapas. <sup>[46,47]</sup>

### Propiedades generales de las emulsiones

La estabilidad es una de las principales propiedades de las emulsiones Agua/Aceite, Aceite/Agua (W/O, O/W respectivamente por sus siglas en inglés) debido a la forma en que esta evoluciona la emulsión cuando se somete a ciertas condiciones de transporte, manipulación o almacenamiento.

Se deben abordar tres categorías distintas de estabilidad de la emulsión:

- Que la emulsión final permanezca como O/W y no se vuelva una emulsión W/O a medida que envejezca.

- La estabilidad más preocupante es la separación completa de la emulsión en una capa de aceite puro que se asienta sobre una capa de agua pura. A este fenómeno se le llama demulsificación.

La estabilidad con respecto al tipo de emulsión se ha abordado parcialmente. La concentración de la fase dispersa juega un papel importante. La elección del emulsionante específico es crítica. Generalmente, la fase en la que el emulsionante tiene mayor solubilidad suele ser la fase externa. Si se desea hacer una emulsión O/W, el emulsionante seleccionado debe tener una solubilidad en agua algo mayor que en aceite. <sup>[48]</sup>

Otra de las principales propiedades es la viscosidad la cual se define como la resistencia de una emulsión a fluir bajo la aplicación de un esfuerzo determinado. El tamaño de gotas y la distribución de las mismas, estas propiedades se refieren a la polidispersidad de las emulsiones por la formación de gotas de diferentes tamaños. <sup>[43,44]</sup>

La naturaleza y otras propiedades de las emulsiones de tensioactivo-agua-aceite resultantes dependen significativamente del ajuste de algunas variables, como la formulación (naturaleza del surfactante y de las fases acuosa, oleica, así como la temperatura), composición (proporción relativa de agua y crudo y concentración de surfactante) y variables fluomecánicas (tipo e intensidad de agitación y equipo utilizado para formar emulsiones). El problema se complica por el hecho de que estas variables no son independientes y a menudo contribuyen al efecto inverso en algunas propiedades específicas de la emulsión.

Estas variaciones en la solubilidad del emulsionante se rigen por los tamaños relativos de los extremos hidrófilo e hidrófobo de la molécula. Un fenómeno interesante relacionado con este tema puede ocurrir si se eligen formulaciones incorrectas. Puede resultar una doble emulsión. En este caso, sería una emulsión de agua en aceite en agua. La observación microscópica mostraría las gotas de aceite esperadas emulsionadas en el agua, pero las gotas de agua también se emulsionarían en cada una de esas gotas de aceite. <sup>[45]</sup>

Es probable que se produzca una situación así, si las dos fases están presentes en volúmenes aproximadamente iguales y el emulsionante tiene una solubilidad casi igual en aceite y agua. Una ruptura completa de la emulsión ocurre normalmente en dos etapas.

En primer lugar, las gotitas de la fase dispersa forman agregados y las gotitas se unen entre sí sin perder su identidad individual. Este proceso, llamado floculación, desestabilizan la emulsión porque los agregados grandes se separan más rápidamente que las gotas individuales más pequeñas. Sin embargo, el proceso suele ser reversible con la aplicación de agitación y/o la adición de un tensioactivo adecuado. Por otro lado, la coalescencia, la segunda etapa de la des emulsificación, es mucho más seria. Este es un proceso irreversible en el que varias gotas de fase interna se fusionan en una sola gota grande.

### **Propiedades físicas**

Para entender que son las emulsiones y cómo se forman, se pueden detallar algunas de sus propiedades físicas más importantes. Para una emulsión O/W con gotas de aceite esféricas, las propiedades son:

- Tamaño medio de partícula
- Distribución de tamaño de partícula
- Viscosidad de fase interna
- Viscosidad de fase continua
- Nivel de emulsionante
- Concentración de fase oleosa
- pH de fase continua
- Propiedades ópticas de la emulsión



El tema crítico de la estabilidad de la emulsión es imposible de evitar. La característica física más evidente de una emulsión es el tamaño de las gotas de aceite. Estas gotas deben ser mayores de 0.1 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) para evitar que se clasifiquen como una suspensión coloidal. <sup>[46,47]</sup>

En la práctica, la mayoría de las emulsiones comerciales tienen partículas que van desde aproximadamente 0.2  $\mu\text{m}$  hasta 100  $\mu\text{m}$  de diámetro. Debido a la influencia de la gravedad y la diferencia de densidad entre los dos líquidos, las gotas de aceite subirán hasta la parte superior del recipiente a una velocidad proporcional a su diámetro. Por lo tanto, en aras de la calidad de la emulsión, se debe reducir el tamaño de las gotitas de aceite hasta lograr el grado deseado de estabilidad del producto. Además, la reducción del tamaño de las gotitas más allá de este punto no tendrá un impacto práctico y será un desperdicio de la energía necesaria para lograrlo. <sup>[49,50]</sup>

# Capitulo II. Metodología

## II Metodología

En este capítulo se contemplan algunos puntos los cuales fueron claves para la realización de esta investigación de tipo experimental: selección del catalizador adecuado para la obtención del carbonato de glicerol con base en bibliografía, mejora del proceso de síntesis del CG, el cual se realizó usando los reactivos dimetil carbonato (DMC) y glicerol, caracterización del producto y la realización de pruebas para evaluación del carbonato de glicerol como emulsificante para transporte de crudos, por consiguiente se describe la metodología utilizada para la obtención del carbonato de glicerol y la preparación de las emulsiones.

### 2.1 Diseño de experimentos

En la tabla 2.1. se muestran el diseño de experimentos correspondientes a cada reacción con base al autor J.R. Ochoa-Gómez <sup>[21]</sup>. En este estudio para la obtención de carbonato de glicerol se varía el tiempo, la relación reactivo limitante-catalizador y la relación reactivo en exceso-limitante de reacción con el fin de optimizar energía y costos de producción al llevarlo a escala industrial.

Tabla 2.1. Diseño de experimentos propuesto

Muestra	Tiempo de reacción (hr.)	Relación DMC/Glicerina	Relación Glicerina/CaO	Temperatura (°C)
CG 1	1.5	5	0.1	75
CG 2	2.0	4	0.1	75
CG 3	3.0	5	0.1	75
CG 4	3.5	4	0.1	75
CG 5	4.0	5	0.1	75
CG 6	1.5	4	0.2	75
CG 7	2.5	5	0.2	75
CG 8	3.0	5	0.2	75
CG 9	3.5	5	0.2	75
CG 10	1.5	4	0.3	75
CG 11	2.0	5	0.3	75
CG 12	2.5	5	0.3	75

## 2.2 Preparación del catalizador.

Se utilizó un catalizador de grado comercial, óxido de calcio (CaO), este se dejó secando a una temperatura de 100 °C durante un lapso de 24 horas en una estufa de laboratorio con la finalidad de eliminar la humedad y no afectar la reacción.

Posteriormente en un matraz de doble boca con capacidad de 500 ml, se adicionó el reactivo dimetil carbonato (Sigma-Aldrich) y glicerina (Fermont), las cantidades son, con base al diseño de experimentos propuesto de la tabla 2.1. los reactivos se dejaron en constante agitación magnética y a 75 °C durante aproximadamente 10 minutos en una parrilla de calentamiento.

Con base a la relación molar catalizador/glicerina = 0.1, 0.2, 0.3 se agregó al matraz la cantidad de CaO el cual actuó como catalizador de la reacción, se varió el tiempo de reacción entre 90 a 240 minutos a 75 °C. Durante la reacción, el matraz estuvo conectado a un condensador de reflujo de 55 centímetros para mantener los vapores generados dentro del reactor y a su vez conectado a un sistema de recirculación para el condensado. El diseño del equipo se muestra en la figura 2.1

Transcurrido el tiempo de reacción establecido, el catalizador se separó por filtración. Los productos de la reacción se destilaron a vacío para separar el metanol producido, la fracción de DMC sin reaccionar y el carbonato de glicerol. El producto se analizó mediante las técnicas de caracterización FTIR y RMN con la finalidad de determinar la presencia del compuesto y el rendimiento de carbonato de glicerol.



Figura 2.1. Equipo para la síntesis del carbonato de glicerol.

## 2.3 Caracterización de las reacciones

Los compuestos sintetizados se estudiaron por medio de diferentes técnicas de análisis de caracterización para estudiar sus propiedades químicas y de igual manera la preparación de emulsiones de crudo ligero con carbonato de glicerol para el análisis de factibilidad con base a sus propiedades físicas.

### 2.3.1 Rendimiento de los productos de reacción

En el presente trabajo de investigación, se enfocó en la obtención de carbonato de glicerol a partir de dimetil carbonato mediante la transesterificación empleando óxido de calcio como catalizador, se efectuó realizando variaciones de temperatura y los tiempos de reacción.

Esto con la finalidad de conocer el resultado que estas dos variables tienen sobre las reacciones, se realizó el cálculo de rendimiento del producto para cada una de las reacciones, obtenido a partir de las condiciones establecidas, y este se define como la cantidad de los moles de

carbonato de glicerol sintetizados entre el número de moles de glicerol que se alimentaron [27].  
Se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$R_{CG} = \frac{N_{CG}}{N_A} \times 100 \dots\dots\dots ec (1)$$

Donde:

$R_{CG}$ = rendimiento de carbonato de glicerol (%).

$N_{CG}$ = moles de carbonato de glicerol que se generaron.

$N_A$ = moles de glicerol que se alimentaron.



Figura 2.2. Obtención de carbonato de glicerol.

### 2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

La técnica por espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier se caracteriza por ser una técnica que permite la identificación de materiales por absorción de luz infrarroja dentro de la región del espectro electromagnético de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  obteniendo como resultado un espectro con bandas características del material.

Es una técnica analítica de espectroscopia vibracional donde se analizan las vibraciones moleculares, lo cual se base en los principios del movimiento armónico simple. En el equipo la radiación emitida por un foco, constituida por un foco caliente, es dispersada por medio de un

monocromador adecuado. La intensidad de las frecuencias escogidas se mide mediante el correspondiente detector antes y después de atravesar la muestra. La mayoría de los aparatos comerciales, dan automáticamente el registro el registro grafico de la absorbancia en mediante la longitud de onda, por lo cual el movimiento de avance del papel registrador, esta sincronizado con el cambio de la frecuencia de la radiación incidente. <sup>[51,52]</sup>

Todas las sustancias tienden a absorber radiaciones de una u otra frecuencia en el infrarrojo; por lo tanto, es necesario asegurarse de que la radiación incidente solo sea absorbida por la muestra a examinar y no por las partes integrantes del aparato. Para distintas sustancias se ha comprobado que, por debajo de cierta longitud de onda, la absorción es mínima.

Los espectros obtenidos en los espectrofotómetros de infrarrojo contienen generalmente un gran número de bandas significativas que se identifican por su frecuencia y su intensidad. Esta última se clasifica en intensa, media, débil y variable. El ensanchamiento de algunas bandas debido a cambios rotacionales se denota a veces con el símbolo “b” pero, a efectos de interpretación, las bandas de absorción se refieren únicamente a los cambios vibracionales. La frecuencia de una vibración característica de una molécula depende del tipo de agrupamientos atómicos existentes en la estructura y del tipo de entorno molecular que las rodea. <sup>[53]</sup>

Las mediciones para este trabajo de investigación se realizaron en el infrarrojo medio en el rango comprendido entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  para cada una de las muestras, mediante la técnica de reflectancia total atenuada con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 12 escaneos. Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro IR por transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, (Figura 2.3)



Figura 2.3. FTIR Perkin Elmer Spectrum One.

### 2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica avanzada en caracterización, se utiliza para determinar la estructura molecular a nivel atómico de una muestra. Además de la estructura molecular la espectroscopia de RMN determina los cambios de fase alteraciones conformacionales y configuraciones solubilidad y potencial de difusión.

El concepto fundamental de la espectroscopia de RMN es que todos los núcleos están cargados eléctricamente y tienen múltiples spines. En esta situación, el campo magnético externo crea la posibilidad de una transferencia de energía. Por lo general, esta transferencia de energía se produce de los niveles de energía inferiores a los superiores, normalmente en un solo paso. Esta transferencia o absorción de energía se hace posible una frecuencia de radio, tarea de frecuencia esencial para la absorción de energía. [54]

Depende de tres factores. Es una característica propia del tipo de núcleo  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$ . La primera es la radiofrecuencia de absorción esta depende del entorno químico del núcleo. También depende de la ubicación típica de los núcleos en el campo magnético, cuando éste no es



uniforme. El tercer factor ofrece la base para comprender el concepto de imagen por resonancia magnética para la selección de la coherencia y las mediciones del coeficiente de auto difusión.

Cuando el spin del núcleo vuelva a su posición base, se produce la emisión de energía a la misma frecuencia. Esta transferencia de energía se corresponde con una señal. Y la señal se detecta de varias maneras para procesarla y producirla en forma del espectro de RMN del núcleo correspondiente. [55]

Se determinó la estructura química de la molécula del producto (carbonato de glicerol), por medio de la técnica RMN, en un equipo Bruker Avance III HD 400. (Figura 2.4). Utilizando como solvente agua deuterada ( $D_2O$ ), debido a que no suele interactuar químicamente con las demás moléculas que el hidrogeno común y esto puede disminuir las interacciones químicas no deseadas entre el solvente y las moléculas de la muestra, así mismo este solvente mejora la resolución espectral y ayuda a una interpretación más clara de las señales de interés.



Figura 2.4. RMN Bruker Avance III HD 400.

## 2.4 Interacción con el crudo ligero

El petróleo se extrajo del pozo Aragón, situado en la región de Chicontepec, en el centro de México. El petróleo, caracterizado por el método de análisis SARA la cual es una técnica utilizada en la industria petrolera para caracterizar crudos de petróleo en términos de sus componentes principales (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfáltenos) esta técnica proporciona información relevante acerca de la calidad y composición del petróleo crudo para el estudio de emulsiones. El análisis está descrito en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Caracterización SARA del crudo.

Propiedad	Valor	Unidad
<b>Densidad</b>	0.878	g/cm <sup>3</sup>
<b>Viscosidad</b>	18.1	cP
<b>Saturados</b>	25	%
<b>Aromáticos</b>	42	%
<b>Resinas</b>	32	%
<b>Asfáltenos</b>	0.6	%

### 2.4.1 Concentración micelar crítica (CMC)

La concentración micelar crítica se define por la coalición de una pequeña cantidad de moléculas de un surfactante, esta concentración mínima es de suma importancia para la formación de micelas en una disolución. La CMC es calculada por varias vías. Una de ellas es la RMN, cálculo de la conductividad o al igual mediante por la tensión superficial. La CMC es una de las características más relevantes tratándose de surfactantes debido a que la tensión superficial depende verdaderamente de la concentración del surfactante. Por debajo de la CMC la conductividad y la tensión superficial aumentan mientras que sobre la CMC la conductividad

va a ser menor, las tensiones tanto superficial como interfacial van a llegar a un punto constante, la cantidad de micelas aumenta, lo que es perjudicial debido a que se puede formar emulsiones.

Los surfactantes afectan directamente a la tensión superficial entre dos líquidos, conocida por la energía libre de Gibbs por unidad de área de la interfaz, pero depende de la temperatura y de la presión. El cuál es el resultado de la interacción de dos diferentes moléculas.

La CMC del CG en agua se determinó mediante dos técnicas diferentes. Primero, por conductimetría, utilizando un conductímetro HM Digital EC-3. Después, por voltamperometría de barrido lineal utilizando un potenciostato 910 PSTAT Metrohm, empleando un sensor de película de 3 electrodos con electrodo de trabajo de carbono de 4 mm, un electrodo de referencia de plata y un electrodo auxiliar de carbono sobre un sustrato cerámico; se adquirieron voltamperogramas explorando el potencial de -1.2 V a +1.3 V a 0.8 V/s. Se ensayaron diez concentraciones diferentes de soluciones acuosas de CG en agua desionizada (10 a 100 mg/L en incrementos de 10 mg/L).

#### **2.4.2 Tensión superficial.**

La tensión superficial es una propiedad que solo posee un líquido o sustancia y se refiere a la cantidad de energía requerida para aumentar su superficie por unidad de área, es decir, que el líquido posee cierta resistencia al aumentar su superficie.

La capilaridad se debe a la tensión superficial que en conjunto a las fuerzas que se efectúan entre los líquidos y superficies sólidas. Esta característica actúa indirectamente sobre unidad de longitud de una superficie libre de un líquido en equilibrio y que expande a contraer esta superficie.

La tensión superficial se origina debido a que las fuerzas que actúan sobre cada molécula son totalmente distintas dentro del líquido y en la superficie. Para determinar la tensión superficial de la emulsión, se realizó una comparación entre una emulsión crudo/agua y crudo/agua/CG, se determinó por medio del método de gota posada, el cual consistió en colocar en un sustrato una

gota y se realiza la medición del ángulo de contacto, el diámetro y altura de la gota, datos que nos permiten determinar el valor de la tensión superficial; el sustrato empleado fue acero inoxidable 304. La medición se desarrolló por medio del tensiómetro de marca Attension, figura 2.5.

Se determinó la tensión superficial de emulsiones por medio del método de gota posada, el cual consiste en colocar en un sustrato una gota y se realiza la medición del ángulo de contacto, el diámetro y altura de la gota, datos que nos permiten determinar el valor de la tensión superficial; el sustrato empleado fue acero inoxidable 304. La medición se desarrolló por medio del tensiómetro de marca Attension, y fueron por triplicado encontrando un promedio para cada uno de los casos.



Figura 2.5. Tensiómetro Attension.

#### **2.4.4 Coeficiente de difusión**

El coeficiente de difusión empleadas en emulsiones de crudo varía dependiendo de factores como la temperatura, la composición química de los componentes que forman la emulsión y en algunos casos la presión. Mayormente las emulsiones de crudo tienden a poseer un coeficiente de difusión con valores bajos, que esto atribuye a que las moléculas de agua y petróleo están menos propensas a moverse y fusionarse entre si, lo que beneficia a mantener la emulsión en una fase dispersa estable.

Se utilizó un potenciostato 910 PSTAT Metrohm, empleando un sensor de película de 3 electrodos con electrodo de trabajo de carbono de 4 mm, un electrodo de referencia de plata y un electrodo auxiliar de carbono sobre un sustrato cerámico. Se adquirieron voltamperogramas cíclicos barriendo el potencial de -1.3 V a + 1.3 V con velocidades de barrido que iban de 0.1 a 1.0 V/s. El coeficiente de difusión se determinó a partir del pico de corriente anódica ( $I_{pa}$ ) mediante la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_{pa} = 0.4463(nF)^{3/2}SCoD^{1/2}v^{1/2}(RT)^{-1/2} \dots \dots \dots ec (2)$$

Donde:

N = número de electrones transferidos,

F = constante de Faraday,

S = área del electrodo ( $cm^2$ ),

Co = concentración de la especie reaccionante ( $mol/cm^3$ ),

v = velocidad de barrido potencial (V/s),

R = constante universal de los gases (J/mol K),

T = temperatura absoluta (K) y

D = coeficiente de difusión ( $cm^2/s$ ).

El trazado de  $I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  conduce a una línea recta cuya pendiente m está relacionado con D de la siguiente manera:

$$D = \left( \frac{m}{0.4463(nF)^{3/2}SCov^{1/2}(RT)^{-1/2}} \right)^2 \dots \dots \dots ec (3)$$

### **2.4.5 Microscopia óptica**

La microscopia óptica nos permite observar numerosas muestras debido a sus lentes para ampliar imágenes de pequeñas muestras con luz visible.

La microscopía óptica de luz polarizada es un microscopio de campo claro al cual se le adicionan algunos filtros que modifican la luz, esta técnica microscópica puede emplear tanto la luz transmitida como la luz incidente. La luz proveniente de una fuente estándar de iluminación vibra y se propaga en todas las direcciones, pero al pasar por un filtro polarizador las ondas y su campo eléctrico oscilan todos en un mismo plano. El polarizador es un dispositivo que solo deja pasar la luz que vibra en un plano determinado denominado eje de polarización. Muchos materiales tienen sus átomos uniformemente distribuidos en las tres direcciones principales del espacio y presentan una máxima simetría o por el contrario, en algunos materiales sus átomos carecen de organización.

Los primeros tienen las mismas propiedades ópticas, independientemente de la dirección en que se midan. Cuando la luz atraviesa sustancias con estas características, la velocidad es la misma en todas las direcciones y gracias a ello se denominan isótropos. Por el contrario, los materiales cuya organización cristalina es diferente poseen sus constituyentes dispuestos de manera asimétrica y varían según la dirección; en consecuencia, el comportamiento de las ondas luminosas también es diferentes, denominándose anisótropos.

Para la caracterización e interpretación de las emulsiones se utilizó un microscopio óptico Zeiss Axio Lab A1, captando imágenes con un lente 10X para mayor resolución de formación de micelas de carbonato de glicerol en el crudo.



Figura 2.6. Microscopio óptico Zeiss AXIO Lab 1.

#### **2.4.6 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

Las partículas dispersas en una solución se mueven constantemente en movimiento browniano. Dado que este movimiento browniano depende de la velocidad del tamaño de las partículas, el tamaño puede estimarse observando la fluctuación correspondiente a esta velocidad. Obteniendo la función de autocorrelación de la fluctuación observada, se puede obtener el tamaño y la distribución de las partículas.

La dispersión dinámica de la luz (DLS) utiliza el principio anterior y proporciona información sobre el tamaño de una amplia gama de partículas de forma fácil y precisa. Dado que la información sobre el tamaño de partículas, agregados moleculares y gotas de emulsión es extremadamente importante, muchos investigadores de coloides prefieren la DLS. Sin embargo, el análisis de datos de DLS se basa en la suposición de que las partículas son uniformes y esféricas. También hay que tener en cuenta que el tamaño obtenido incluye una capa solvatada

alrededor de las partículas. Debido a su naturaleza, deben utilizarse otros equipos para obtener información detallada, como la forma. En esta sección se describirá el principio y el método de análisis detallado mediante la medición DLS.

La intensidad de la luz difusa se ve afectada por las propiedades físicas de la partícula, como el tamaño y el peso molecular. La intensidad de la luz dispersa no es un valor constante porque la intensidad de la dispersión fluctúa con el tiempo como resultado del movimiento aleatorio de las partículas denominado movimiento browniano. Se debe a las colisiones entre las partículas y las moléculas del medio. Por lo tanto, la distancia entre los dispersores en la solución cambia constantemente con el tiempo. Al medir los cambios aleatorios del movimiento en la intensidad de la dispersión de la luz, el DLS permite determinar el tamaño de las partículas y su distribución.

La medición del tamaño promedio de las gotas y la distribución de las emulsiones modificadas se llevaron a cabo utilizando un analizador de dispersión de luz, el modelo Nano ZS de Malvern Instruments, conocido como Zetasizer. Para realizar esta prueba, se preparó una solución de carbonato de glicerol. Después de la preparación de la solución, se tomaron aproximadamente 2 mL de la misma, los cuales se transfirieron a la celda del equipo para llevar a cabo el análisis



Figura 2.7 DLS Malvern Zetasizer Nano ZS



# Capitulo III. Resultados

### 3.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

En la figura 3.1 se realizó un análisis IR de carbonato de glicerol Sigma- Aldrich®, en el rango comprendido entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 12 escaneos, mediante la técnica de reflectancia total atenuada, se identificó con las señales características que corresponden a diferentes vibraciones moleculares. Las señales características se observan en el espectro de infrarrojo del carbonato de glicerol.

La característica más prominente es la banda de absorción asociada con el grupo carbonato ( $\text{CO}_3$ ). Esta banda suele surgir en el rango de 1500  $\text{cm}^{-1}$  a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , no obstante, puede variar dependiendo de la estructura y entorno molecular específicos.

Banda de grupos alquilo: El espectro asimismo puede mostrar bandas proporcionadas a los grupos alquilo ( $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ) presentes en la molécula de glicerol. Estas bandas suelen aparecer en el rango de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Banda de grupos hidroxilo (OH): Dado que el glicerol es un alcohol, es posible que se observen bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos hidroxilo. Estas bandas pueden aparecer en el rango de 3200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

Banda de deformación del carbonato: Además de la banda de estiramiento del carbonato, también puede haber una banda de deformación asociada con los enlaces carbono-oxígeno dentro del grupo carbonato. Esta banda puede aparecer en el rango de 600 a 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Estas son algunas de las señales características que se pueden observar en el espectro de infrarrojo del carbonato de glicerol. Estas señales han sido previamente reportadas por (Carlotti y Col.). No obstante, es crucial tener en cuenta que las posiciones precisas y la intensidad de estas bandas pueden fluctuar debido a diversos factores, tales como la pureza del compuesto, el proceso de preparación y las condiciones de medición.

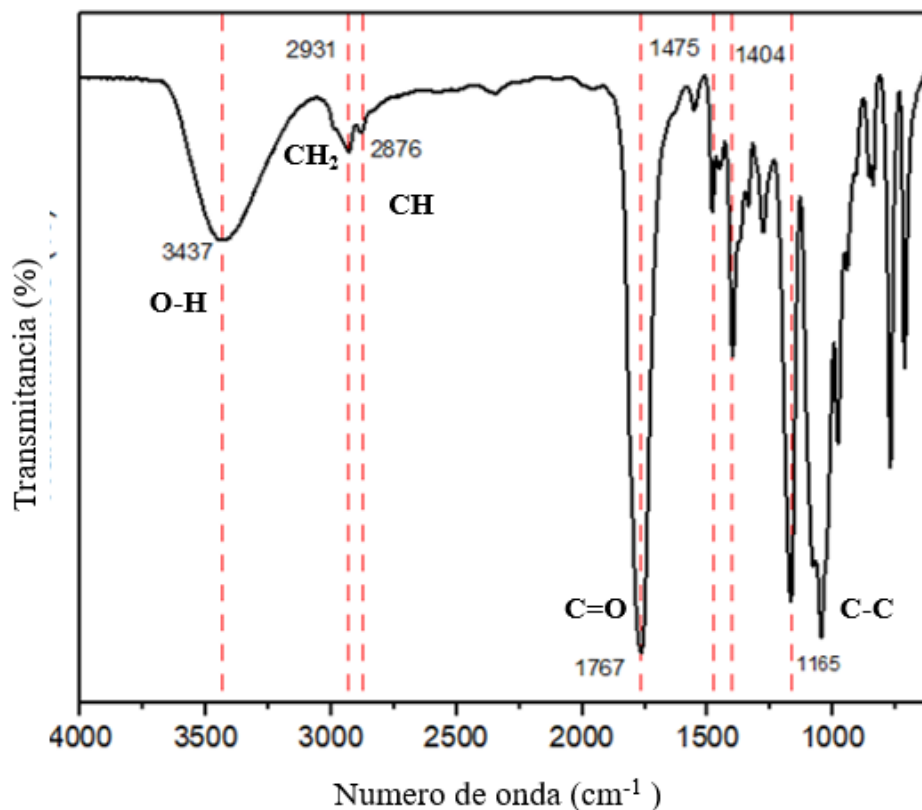


Figura 3.1. Espectro FTIR Carbonato de glicerol.

En la figura 3.2. Se muestran las señales FTIR de las muestras CG1, CG6 y CG10 las cuales son correspondientes al tiempo de reacción de 1.5 horas y variando la relación de glicerina/CaO de 0.1, 0.2 y 0.3 respectivamente, en el caso de la muestra CG 1 se logró obtener rendimiento del 86%, para CG 6 un rendimiento del 89% y para CG10 un 92%.

De acuerdo con la estructura del compuesto, la vibración del grupo carbonilo (C=O) del éster se observa en el número de onda  $1775\text{ cm}^{-1}$  lo cual se representa como una vibración típica del CG. De igual manera se aprecian en las bandas  $3335\text{ cm}^{-1}$  y  $1453\text{ cm}^{-1}$  vibraciones O-H de la cadena 2-hidroximetil, y las bandas cerca de  $2885\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones CH<sub>2</sub> y CH, además, cerca de la banda  $1043\text{ cm}^{-1}$  se muestra la señal correspondiente al estiramiento C-C y C-O.

En el espectro CG10 existe una variación en el pico cercano a 1750  $\text{cm}^{-1}$ , que se denomina “hombro” y esto puede corresponder a varias razones, incluyendo la superposición de bandas de absorción de diferentes modos vibracionales, interacciones moleculares, o la presencia de impurezas.

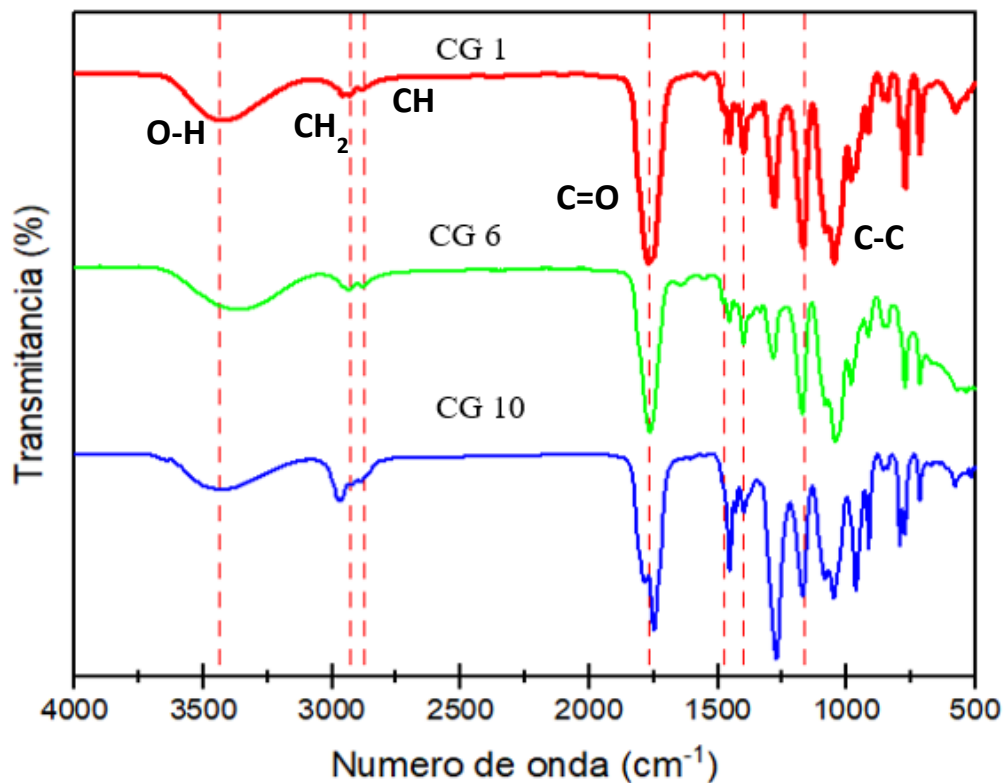


Figura 3.2 FTIR de muestras CG 1, CG 6, y CG10

Para estas reacciones se modificó la relación  $\text{DMC}/\text{G}=5$  y  $\text{G}/\text{CaO}=0.3$  para la muestra CG 11 y  $\text{DMC}/\text{G}=4$  y  $\text{G}/\text{CaO}=0.1$  correspondiente a CG 2, con el propósito de evaluar la efectividad del DMC con respecto a la glicerina, dando como conclusión que el DMC en exceso ayuda a la reacción para obtener productos de alto rendimiento, de acuerdo con los cálculos la muestra CG 11 obtuvo rendimiento del 76% a comparación de la muestra CG 2 que obtuvo 83%, el espectro FTIR se muestra en la figura 3.3.

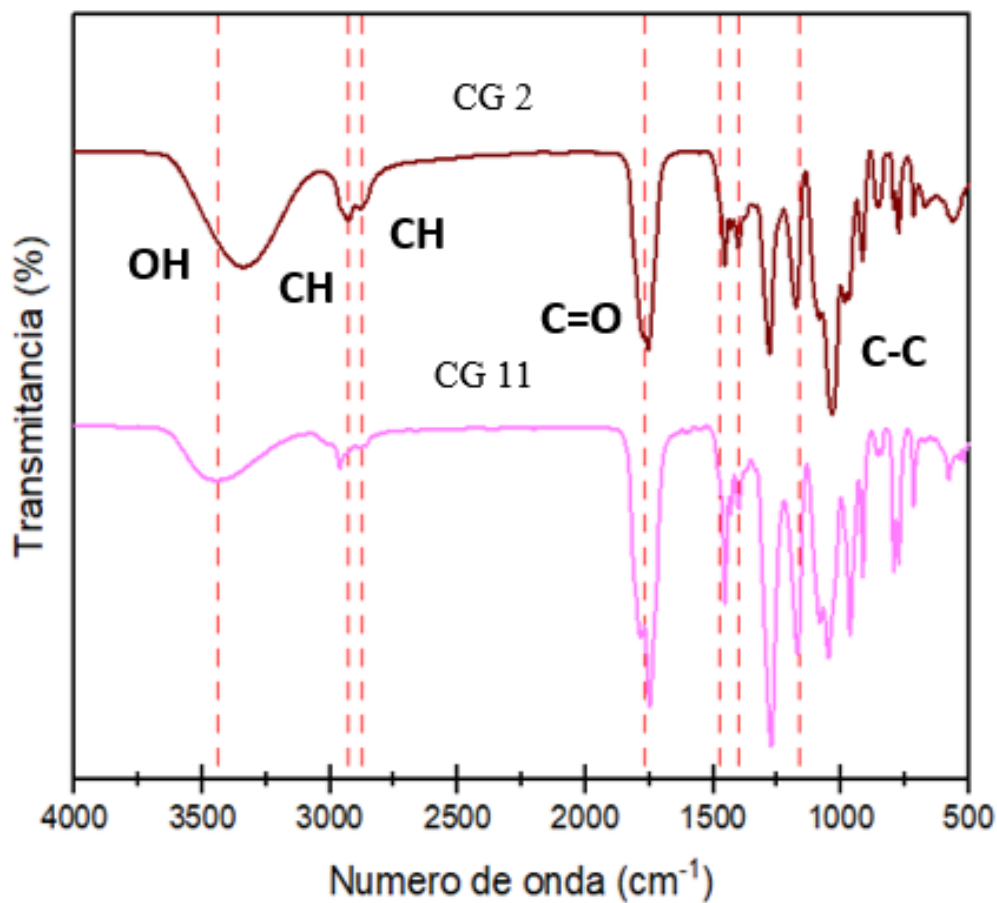


Figura 3.3 FTIR de muestras CG 2 y CG 11.

Las muestras CG 7 y CG 12 fueron preparadas con 2.5 horas de reacción y variando la relación G/CaO de 0.2 y 0.3, respectivamente, figura 3.4. Se observan las vibraciones del grupo carbonilo (C=O), del éster se refleja en el número de onda  $1780\text{ cm}^{-1}$  lo cual se representa como una vibración típica del CG. De igual manera se aprecian en las bandas  $3335\text{ cm}^{-1}$  y  $1453\text{ cm}^{-1}$  vibraciones O-H de la cadena 2-hidroximetil, pero con rendimientos relativamente bajos a comparación de los demás tiempos de reacciones dando como conclusión que hay un descenso en cuanto al rendimiento debido al aumento del tiempo de reacción, de igual manera se atribuye el bajo rendimiento debido a ciertas interferencias como impurezas que puedan intervenir en las señales de la muestra y alterar la identificación.

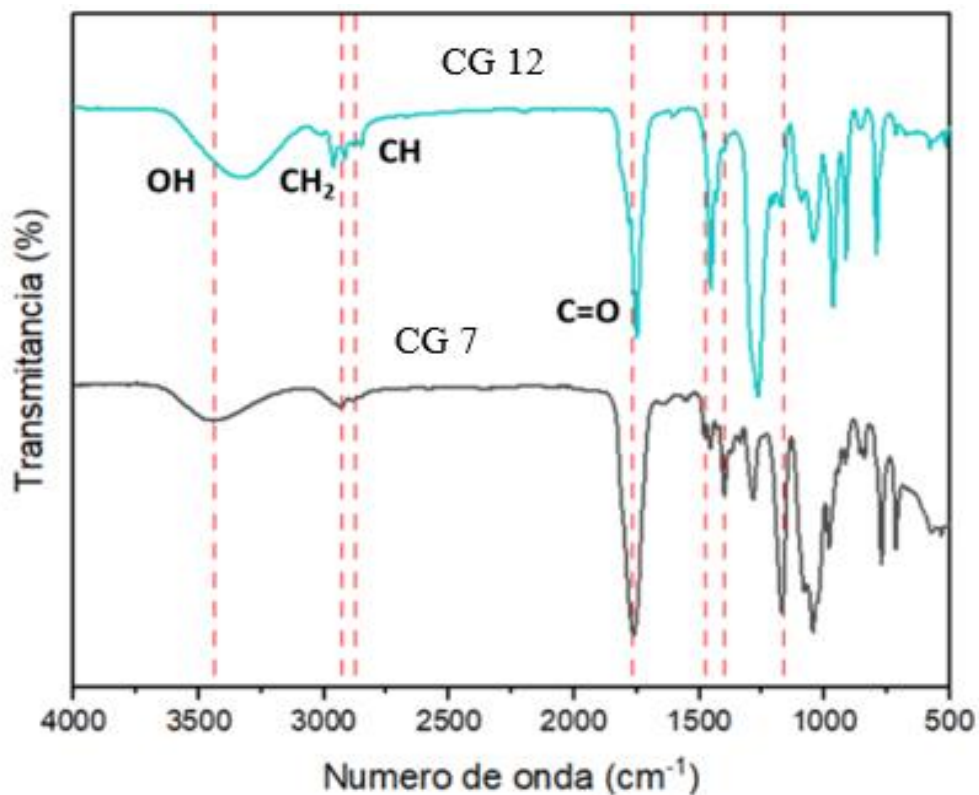


Figura 3.4. FTIR de muestras CG 7 y CG 12.

En la figura 3.5, se aprecian las muestras CG 4 y CG 9, se observó que la proporción de glicerina con respecto al catalizador era relativamente baja en comparación con otros grupos de reacciones. Esta observación sugiere que la glicerina podría no estar siendo sintetizada de manera eficiente en estas reacciones. Al observar este aspecto, se identificó que los tiempos de reacción influyeron significativamente en la síntesis del producto.

A pesar de las proporciones de glicerina más bajas, los resultados obtenidos en estas reacciones eran similares a los de otros grupos. Esta similitud de resultados sugiere que los tiempos de reacción podrían ser reducidos sin afectar negativamente el rendimiento del proceso. En otras palabras, al disminuir los tiempos de reacción, sería posible obtener el producto en un período de tiempo más corto y aun así lograr altos rendimientos.

Esta conclusión es significativa, ya que podría tener un impacto positivo en la eficiencia general del proceso de síntesis, permitiendo una producción más rápida del carbonato de glicerol sin comprometer la calidad del producto final.

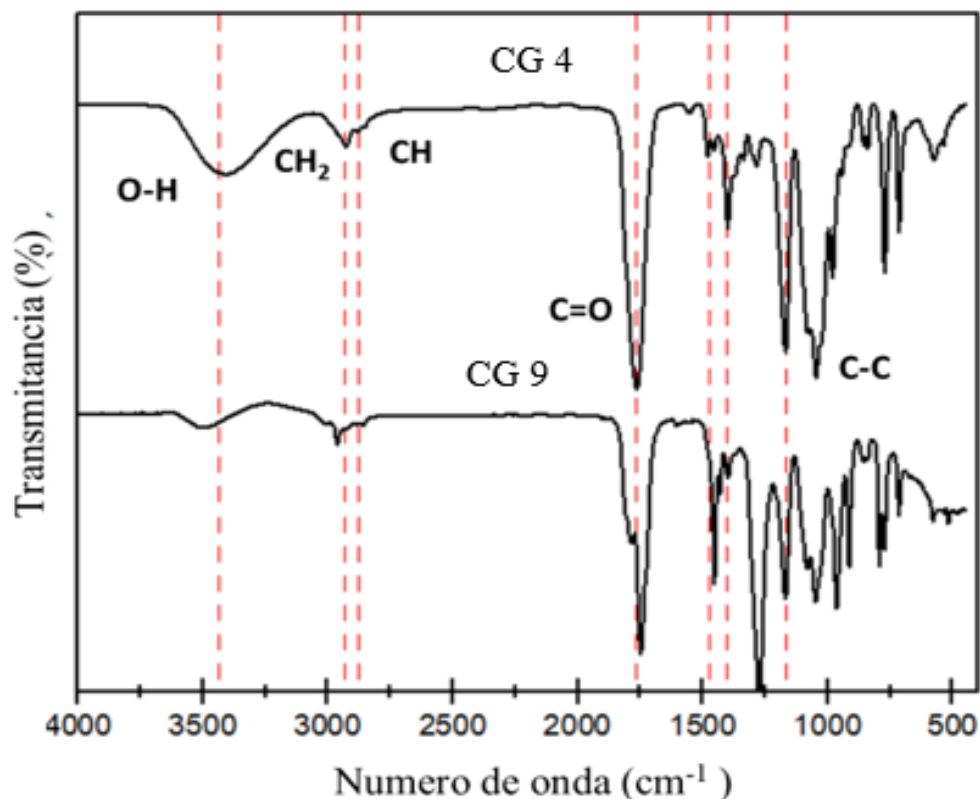


Figura 3.5. FTIR de muestras CG 4 y CG 9.

Las señales de la muestra CG 5 se pueden observar en detalle en la figura 3.6. Sin embargo, es notable que, a pesar de la confirmación de la formación del producto deseado, el rendimiento obtenido en esta reacción fue del 84%. Es importante señalar esta cifra de rendimiento inferior en comparación con otras reacciones. Sugiere que la ejecución de una reacción durante un período prolongado de 4 horas no es la opción más eficiente.

En resumen, la muestra CG 5, a pesar de proporcionar señales claras de la presencia del carbonato de glicerol, presenta desafíos en cuanto a rendimiento y eficiencia. Esto destaca la importancia de encontrar un equilibrio óptimo entre el tiempo de reacción, el rendimiento y los costos energéticos en el proceso de síntesis del carbonato de glicerol.

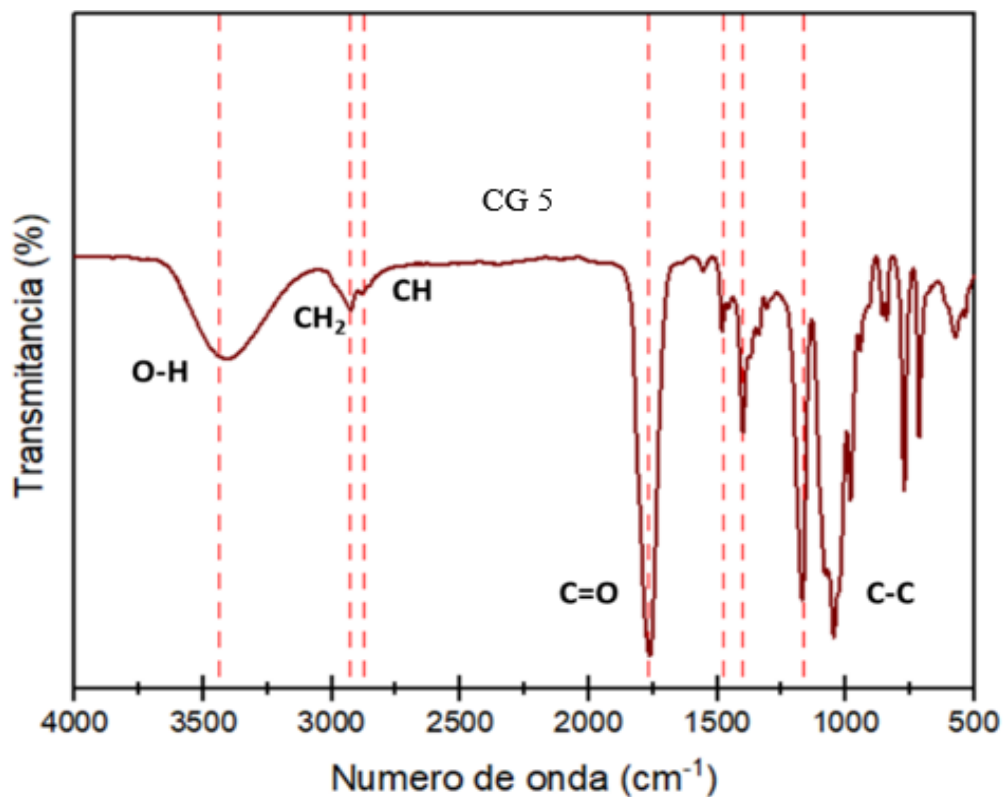


Figura 3.6. FTIR de muestra CG 5.

Las muestras CG 3 y CG 8 estuvieron en reacción durante un tiempo de 3 horas y variando la relación G/CaO de 0.2 y 0.3, respectivamente. En la figura 3.7 Se observan los espectros con una baja intensidad en cuanto a sus señales principales de los grupos funcionales característicos, esto puede atribuirse a la concentración baja de la muestra y lo que origina señales muy débiles y dando como resultado un rendimiento para la muestra CG 3 de 77% y CG 8 de 79%.



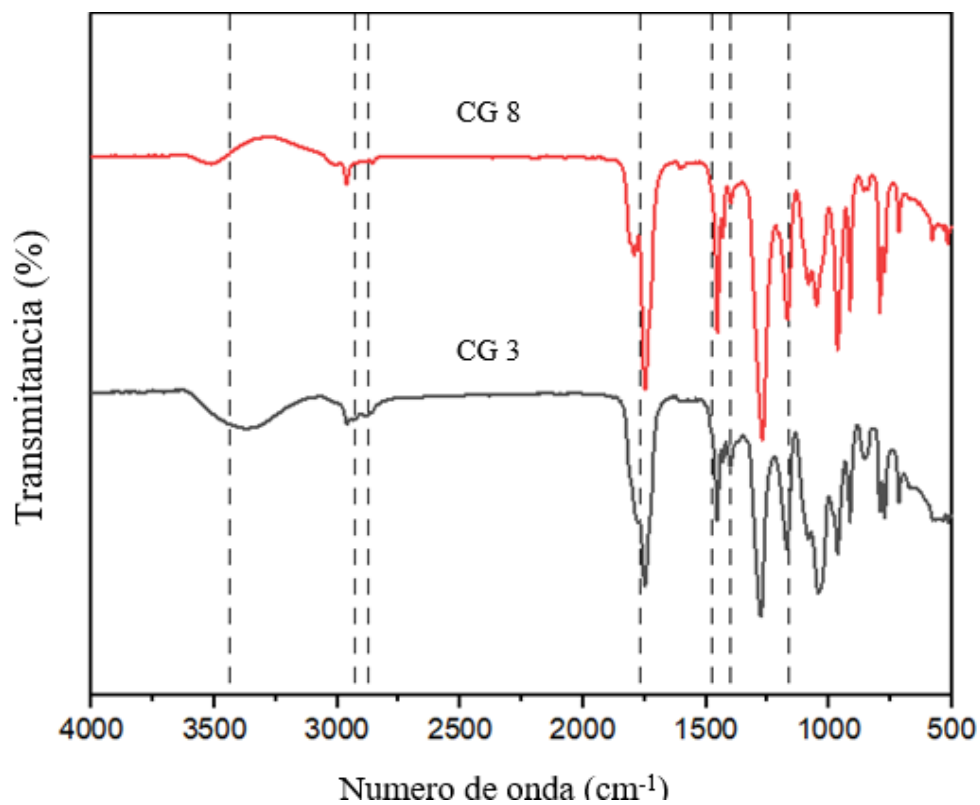


Figura 3.7 FTIR de muestras CG 3 y CG 8.

Tabla 3.1 Resultados correspondientes al porcentaje de rendimiento de las respectivas reacciones.

Muestra	Rendimiento (%)
<b>CG 1</b>	86
<b>CG 2</b>	83
<b>CG 3</b>	77
<b>CG 4</b>	78
<b>CG 5</b>	84
<b>CG 6</b>	89
<b>CG 7</b>	80
<b>CG 8</b>	79
<b>CG 9</b>	81
<b>CG 10</b>	92
<b>CG 11</b>	76
<b>CG 12</b>	85

### 3.2 Resonancia Magnética Nuclear.

Para este análisis se eligió el producto a partir de las condiciones de la muestra CG 10 debido a su alto rendimiento y a sus señales de carbonato de glicerol.

Se determinó la estructura química de la molécula del producto CG, utilizando como solvente agua deuterada ( $D_2O$ ). Las señales correspondientes al CG se muestran en la tabla 3.1 y de igual manera se en la figura 3.7 se presenta el espectro para protones  $^1H$ . Estas señales han sido previamente reportadas por A. Kaur et al. (2017)

Tabla 3.2 Señales  $^1H$  RMN del carbonato de glicerol.

Asignación	Pico (ppm)	Tipo
<b>a1</b>	4.48-4.53	Triplete
<b>a2</b>	4.25-4.3	Triplete
<b>b</b>	4.8-4.9	Quintuplete
<b>c1</b>	3.75-3.8	Doble Doblete
<b>c2</b>	3.56-3.64	Doble Doblete
<b>D<sub>2</sub>O</b>	4.65	

En la figura 3.8 se observa el espectro  $^{13}C$  RMN de la muestra CG 10, donde se encontraron las señales de átomos de carbono cíclico y carbonatos del producto. Estas señales han sido previamente reportadas por Tabanelli et al (2018).

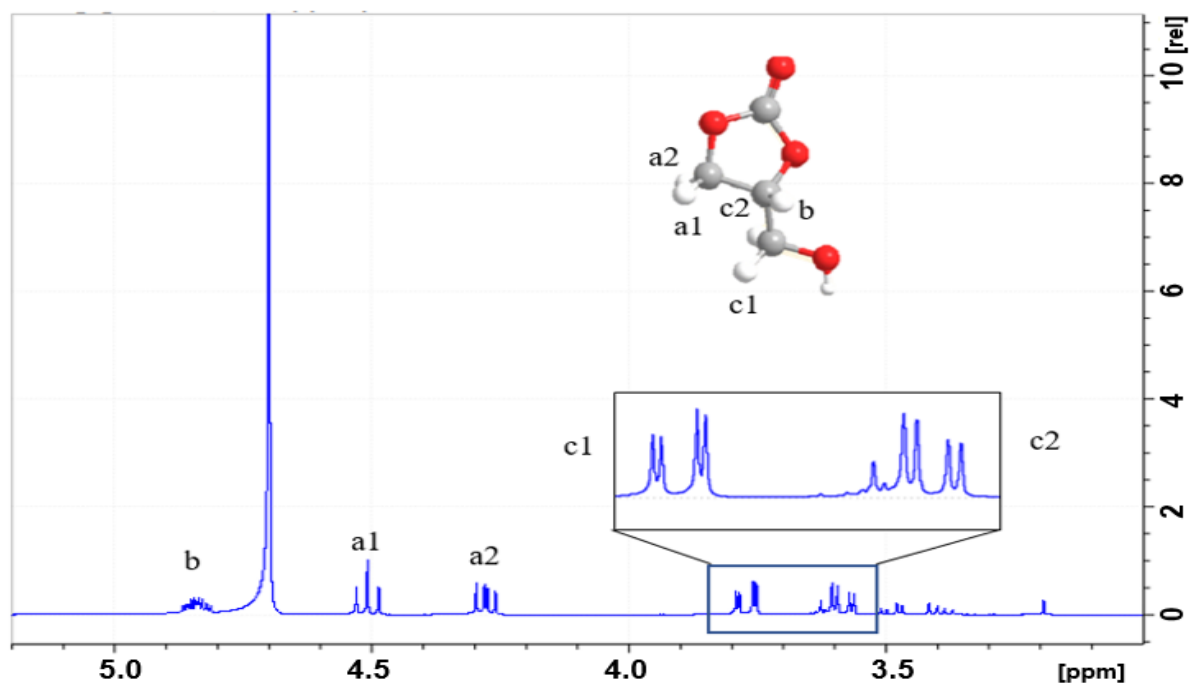


Figura 3.8 Espectro RMN <sup>1</sup>H de carbonato de Glicerol (CG10)

En el espectro de RMN de carbono 13 que se muestran en la figura 3.9, se aprecian los diferentes carbonos presentes en la molécula de carbonato de glicerol. Cada carbono tiene una señal en particular debido a su posición y entorno químico, lo que favorece su identificación en la conectividad de la molécula y determinar su estructura.

Tabla 3.3 Señales <sup>13</sup>C RMN del carbonato de glicerol.

<sup>13</sup> C- RMN	
Carbón	ppm
a	159
b	60
c	68
d	79

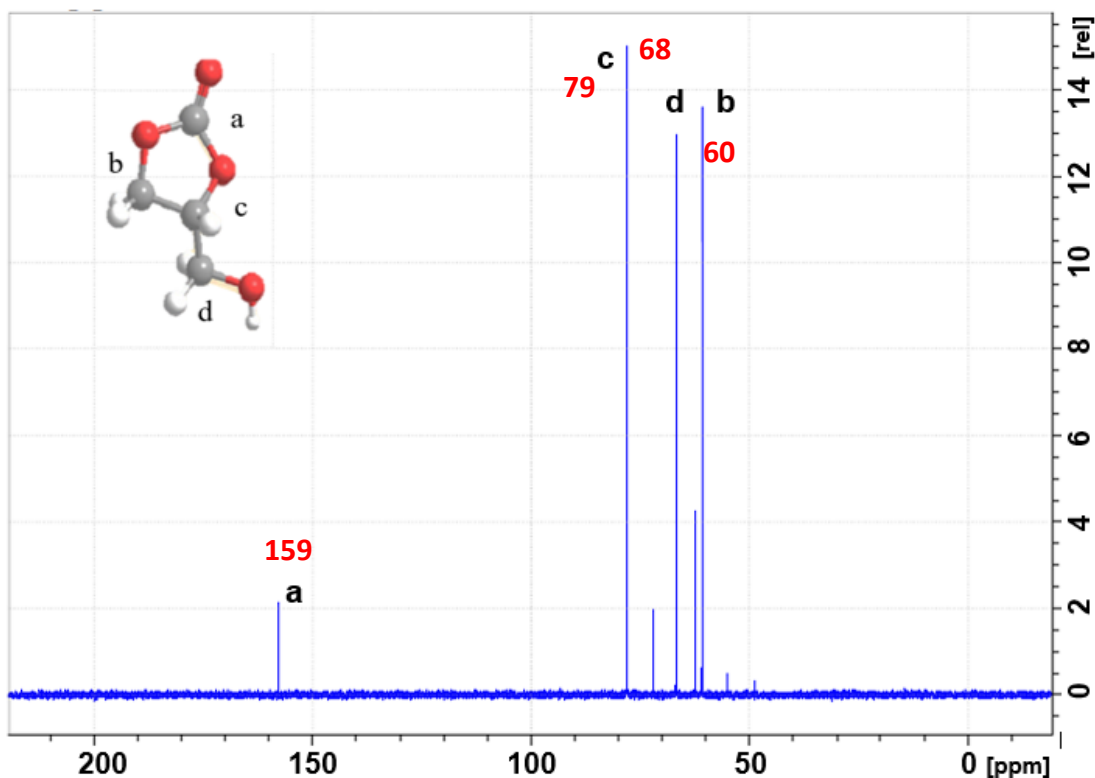


Figura 3.9 Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , del carbonato de glicerol (CG 10).

### 3.3 Concentración Micelar Crítica de carbonato de glicerol

Para este análisis se usó el carbonato de glicerol obtenido a partir de las condiciones de la muestra CG 10, los resultados mediante la técnica de conductimetría se presentan en la figura 3.9; se observó un cambio en la linealidad al aumentar la concentración de carbonato de glicerol de 40 y 50 mg/L donde el comportamiento cambia abruptamente. Este punto de cambio es asociado a la concentración micelar crítica (CMC).

Realizando una extensión de las líneas de regresión se obtiene un punto de cruce en el valor de 44 mg/L, siendo la concentración micelar crítica para el carbonato de Glicerol. Para las regiones pre y post micelar se obtuvo un coeficiente de regresión lineal de 0.987 y 0.993, respectivamente; esto indica que el carbonato de glicerol es un tensoactivo normal con una Concentración Micelar Crítica óptima.

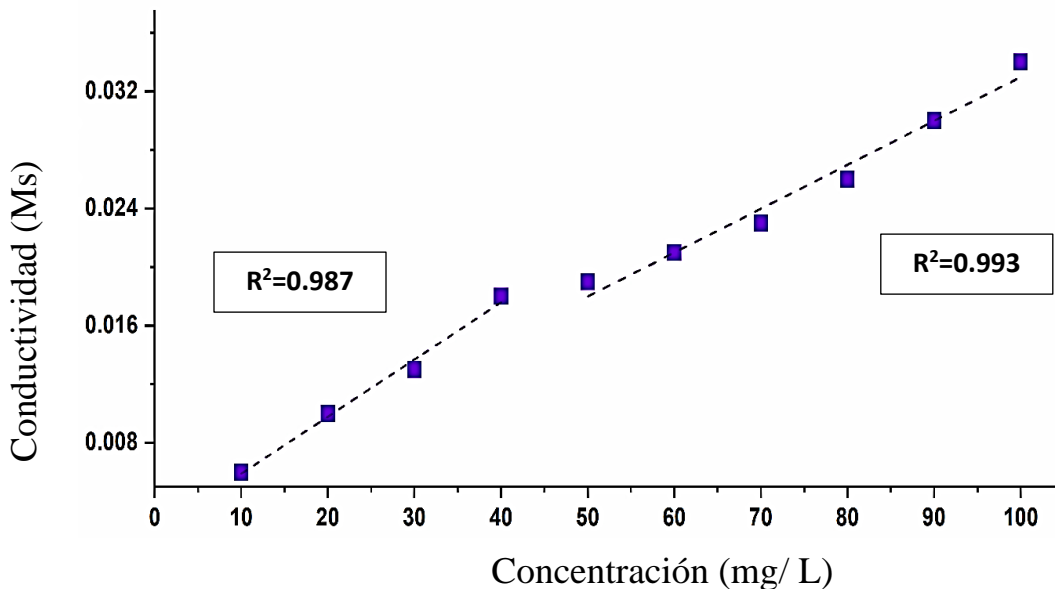


Figura 3.10 Determinación de la Concentración Micelar Crítica de carbonato glicerol mediante conductimetría.

En la figura 3.10, se aprecia los valores encontrados en la determinación de la concentración micelar crítica del carbonato de glicerol, mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal con la variación de la concentración; se muestra el voltamperograma a la concentración de 30 mg/L, donde se presenta la señal en forma de pico alusiva al carbonato de glicerol, en una zona que comprende entre los 0.25 y 0.3 V; cuyos valores máximos para cada una de las concentraciones se observa en la figura 3.11.

Para valores relativamente bajos de la CMC, es viable que la estabilidad de la emulsión se vea comprometida debido a la falta de suficiente emulsificante para formar y estabilizar las micelas. Por encima de la CMC, el exceso de emulsificante puede no tener un impacto adicional significativo en la estabilidad de la emulsión.

Se observó un cambio en la región comprendida entre los 40 y 50 mg/L de CG, obteniendo un resultado similar al de la técnica de conductimetría, la extensión de las líneas de coeficiente de regresión, ayudan a la determinación de la CMC, teniendo como resultado el valor de 43 mg/L, siendo un valor casi igual al determinado con la técnica anterior.

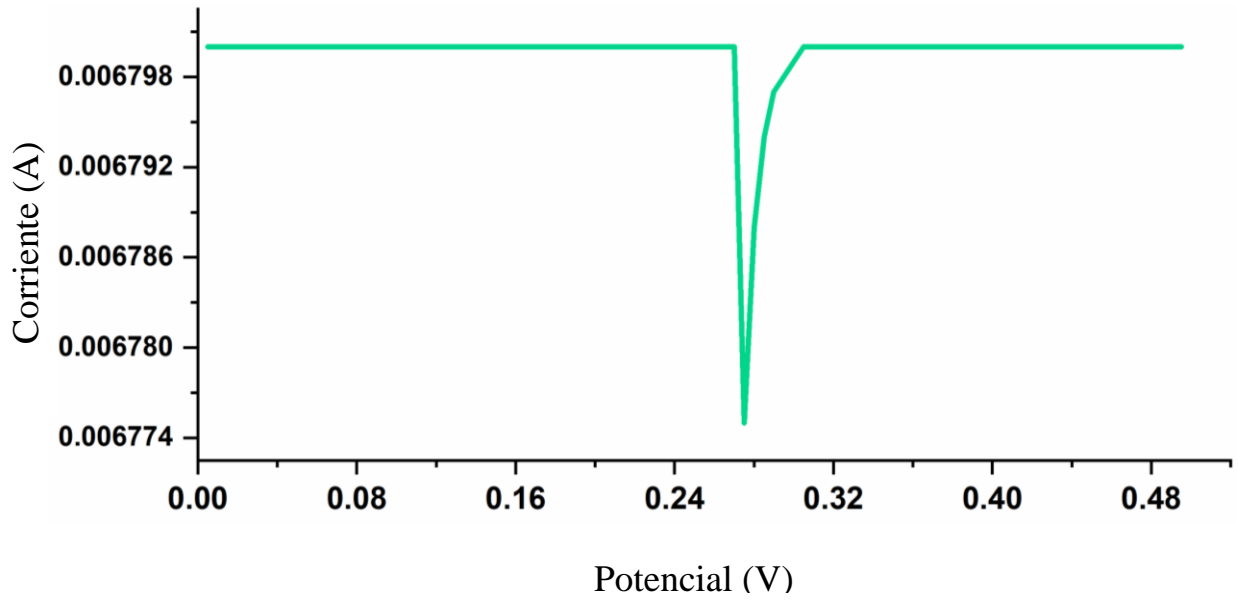


Figura 3.11 Concentración micelar crítica del CG mediante voltamperometría.

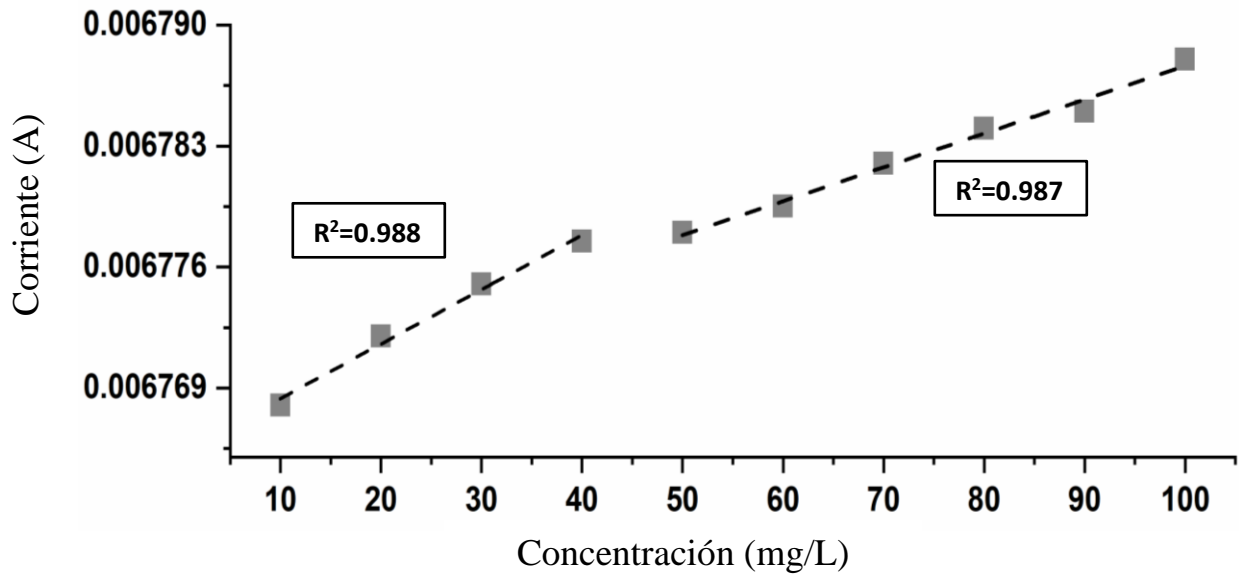


Figura 3.12 Concentración micelar crítica del carbonato de glicerol mediante conductimetría.

### 3. 4 Tensión Superficial.

Los resultados obtenidos de la tensión superficial en las emulsiones modificadas con CG se muestran en la tabla 3.4, que a partir del cálculo del ángulo y de las propiedades geométricas de las gotas posadas de las emulsiones se calcularon utilizando la ecuación (4), demuestran valores promedio entre 20 dyn/cm y 50 dyn/cm lo que beneficia a la separación de las fases de petróleo y evita el uso de productos químicos emulsionantes o procesos de más intensivos para la des emulsificación y facilitar la separación. Las emulsiones 70/30 y 80/20 son más comúnmente utilizada para emulsiones (O/W), por tal razón permite que un líquido se extienda más fácilmente sobre una superficie sólida, lo que puede ser beneficioso en numerosas aplicaciones y facilitar la absorción de líquidos por parte de materiales porosos o membranas biológicas. Para emulsiones (W/O) es recomendable usar proporciones de 60/40, aunque se debe tomar en cuenta diferentes factores (viscosidad, estabilidad, aditivos, etc.) para lograr las características de aplicación deseadas. De igual manera refiriéndonos a esta emulsión 70/30, se midió el ángulo de contacto el cual es de 68° que nos demuestra una emulsión hidrofóbica, el cual es un factor principal en el transporte de crudos que es el área en que se enfoca esta aplicación y así permite el uso del carbonato de glicerol como emulsificante. Los valores de la tensión superficial se pueden deducir mediante la siguiente relación:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \dots \dots \dots ec (4)$$

Donde:

$\Delta \rho$  = Densidad relativa de un fluido respecto al otro.

$h$  = Distancia entre la superficie sólida y el vértice de la gota.

$g$  = Contante gravitacional

Tabla 3.4 Resultados del cálculo experimental de la tensión superficial de las emulsiones modificadas con carbonato de glicerol.

Muestra (emulsión)	Parámetros	$\gamma [=] \frac{\text{Dinas}}{\text{cm}}$
<b>60/40</b>	r = 0.026 m h = 0.008 m g = 9.81 m/seg <sup>2</sup>	34.04
<b>70/30</b>	r = 0.0275 m h = 0.006 m g = 9.81 m/seg <sup>2</sup>	32.43
<b>80/20</b>	r = 0.028 m h = 0.006 m g = 9.81 m/seg <sup>2</sup>	33.02

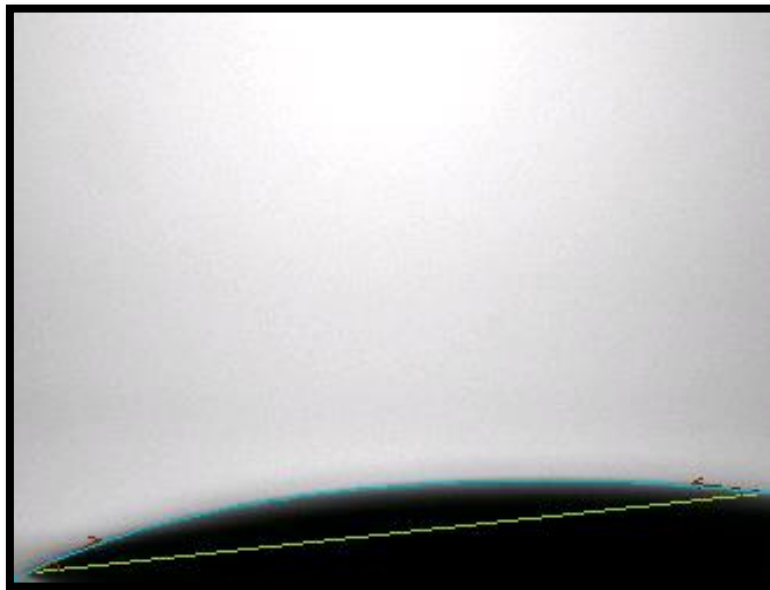


Figura 3.13. Gota posada emulsión 60/40



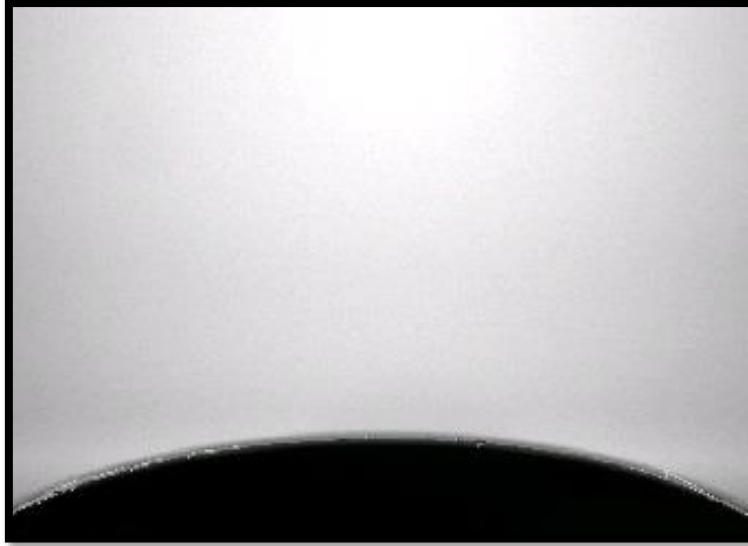


Figura 3.14. Gota posada emulsión 70/30

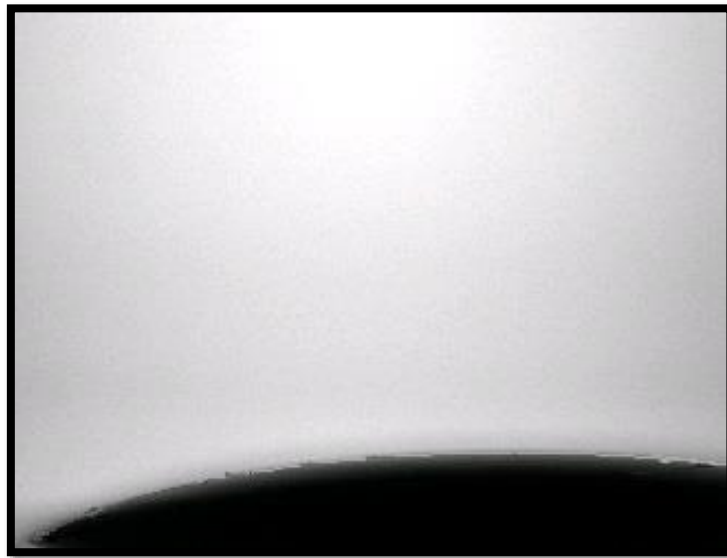


Figura 3.15. Gota posada emulsión 80/20

### **3.5 Microscopia óptica.**

En la figura 3.15, se observa la distribución de gotas de agua en crudo, la cual funciona como comparativo con las emulsiones elaboradas en este trabajo de investigación y de cómo actúa el carbonato de glicerol con las interfaces de las gotas de petróleo crudo y el medio acuosa. Esto

es de suma importancia debido a que nos proporciona información sobre la eficacia del emulsificante para la estabilización de la emulsión y evitar la coalescencia de las gotas. (Abdel-Raouf, 2012).

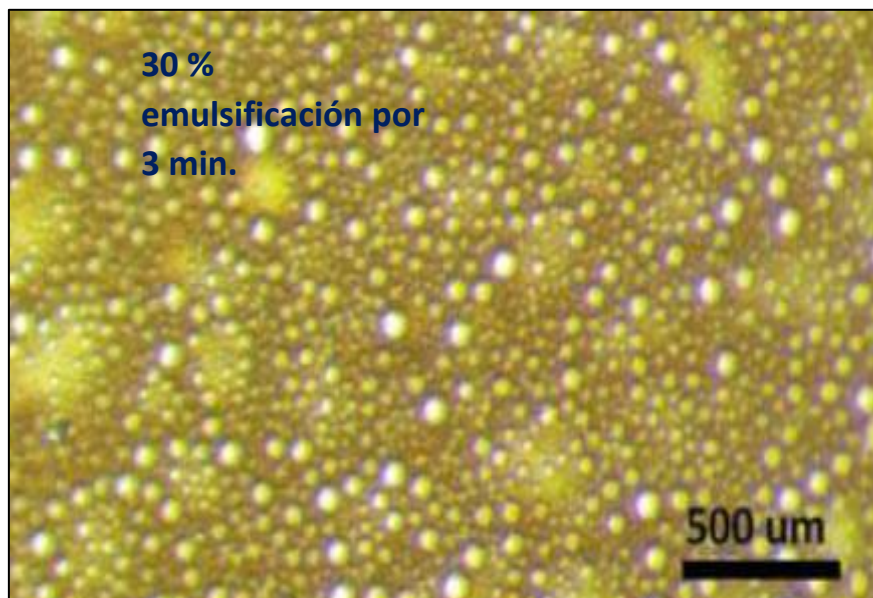


Figura 3.16. Microestructura característica de una emulsión.

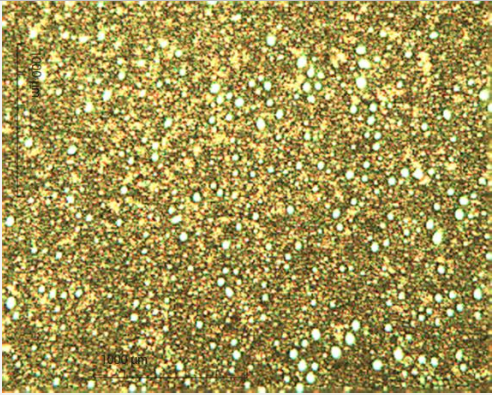
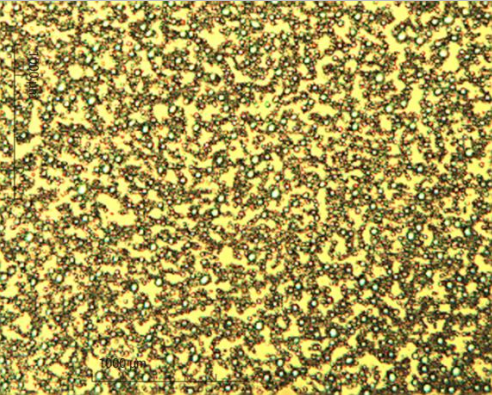


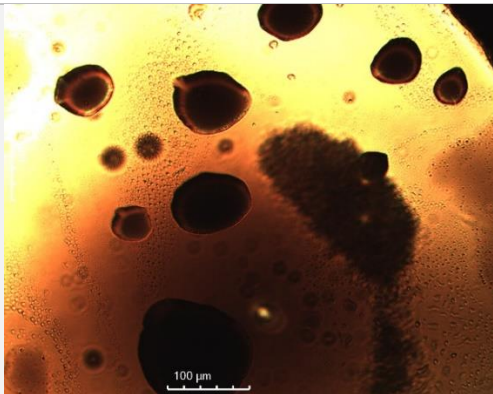
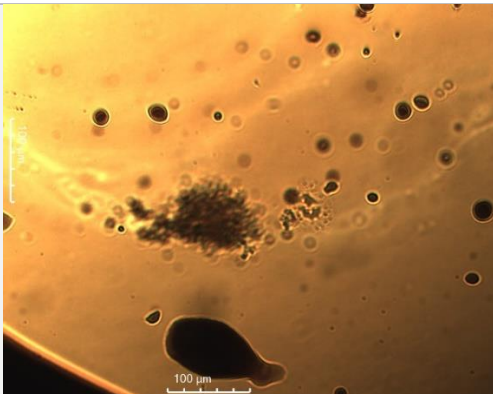
Se realizó la toma de micrografías de las emulsiones establecidas las cuales se capturaron a una escala de 500 micrómetros, con el objetivo de evaluar la distribución y tamaño de las gotas generadas por la cantidad de carbonato de glicerol el cual actuó como agente emulsificante, las micrografías están reportadas en la siguiente tabla 3.5

Las emulsiones 70/30 (a) y 60/40 (a) ambas tienen un tamaño significativamente igual en comparación a la muestra 80/20, debido a que se presenta la formación de micelas esféricas de diferentes tamaños. Esto derivado del proceso de floculación, el cual consiste en la coalición de gotas diminutas para crear otras gotas de mayor tamaño. Relacionando directamente con el incremento de la viscosidad y en las propiedades tensiles de esta emulsión.

De igual manera, en las emulsiones 80/20 (a) y (b) con la adición del carbonato de glicerol, se aprecia el incremento en el tamaño de gota de las emulsiones a comparación a las micrografías anteriores, esto debido a la formación de micelas en el sistema, aparentemente de una forma

irregular con tendencia a circular en todas las fotografías proporcionadas se observan sistemas poli dispersos y con micelas variados tamaños.

Tabla 3.5. Micrografías. Emulsiones relaciones crudo/carbonato de glicerol 60-40, 70-30, 80-20.

Emulsión 60-40 (a)	Emulsión 60-40 (b)
	
Emulsión 70-30 (a)	Emulsión 70-30 (b)
	
Emulsión 80-20 (a)	Emulsión 80-20 (b)
	

### 3.6 Dispersión dinámica de luz

Estudiar el tamaño promedio de gotas y la distribución de tamaño es crucial en el análisis de las propiedades de los sistemas emulsionados. Estos parámetros ejercen una influencia significativa en diversas características de dichas formulaciones. Por lo tanto, comprender el impacto del tamaño y la distribución de gotas en las propiedades reológicas de las emulsiones de crudo resulta fundamental.

En la figura 3.15 se muestran los resultados correspondientes al estudio del tamaño promedio de gota y la distribución de las gotas de las emulsiones modificadas con CG efectuadas en el equipo DLS.

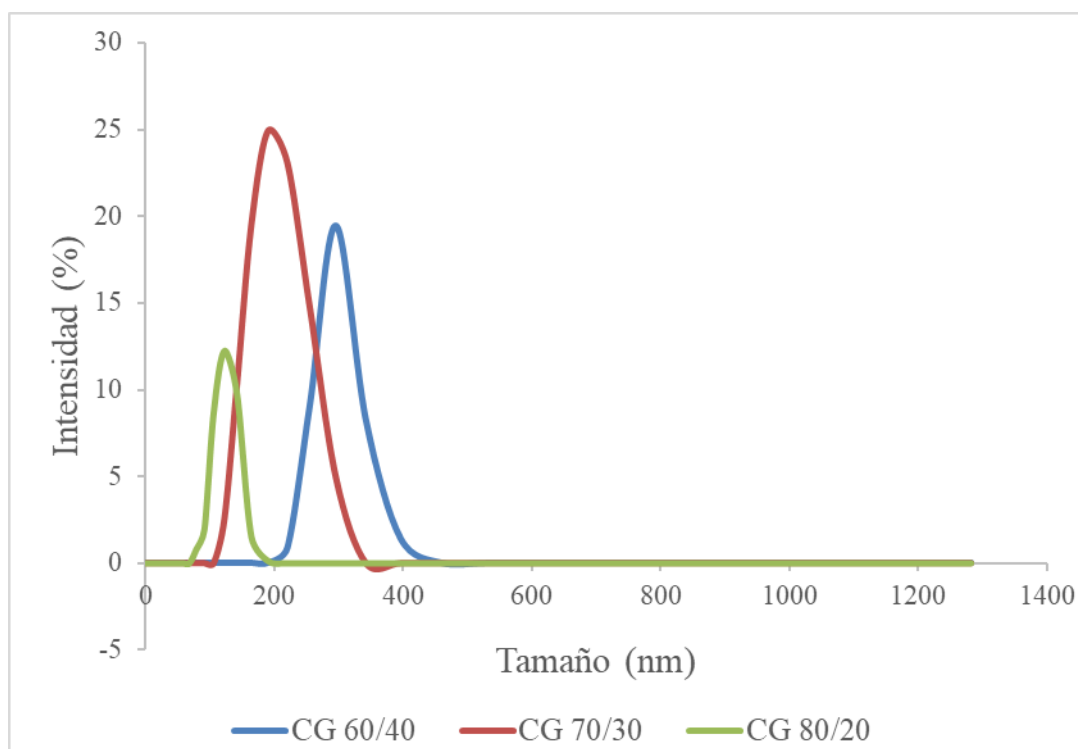


Figura 3.17 Grafica de distribución de las emulsiones modificadas con carbonato de glicerol.

De acuerdo con las emulsiones realizadas, La muestra “CG 70/30” indica un porcentaje de intensidad por encima de las demás, debido a que cuando se habla de un alto porcentaje, representa que una gran proporción de la luz detectada proviniendo de partículas de tamaño similar, lo que indica una distribución de tamaño de partículas más homogénea, que es lo que pretende en una emulsión de crudo ya que se caracteriza por tener partículas de tamaño uniforme y una distribución de tamaño de gotas relativamente estrecha, esto ayuda a tener una mejor estabilidad. Por otro lado, un bajo porcentaje de intensidad sugiere una distribución más heterogénea de tamaños de partículas en las muestras y afecta las propiedades físicas y reológicas de la emulsión. <sup>[56,57]</sup>

Es importante tener en cuenta que a medida que el tamaño promedio de las partículas en una emulsión aumenta, es probable que el porcentaje de intensidad disminuya, y viceversa. Sin embargo, es importante considerar que esta relación puede ser afectada por múltiples factores y puede no ser lineal en todos los casos.

En la tabla 3.6 se muestran los valores obtenidos del tamaño promedio de gota de las emulsiones realizadas, en resumen, el valor de  $Z = 190$  nm correspondiente a la emulsión “CG 70/30” puede ser considerado un valor relativamente bueno, especialmente si se trata de emulsiones estables con un tamaño de gota relativamente pequeño, lo cual ayuda especialmente en el campo de producción y el transporte de crudo, de igual manera la emulsión “CG 80/20” como se mencionó anteriormente que es más comúnmente utilizada en emulsiones (O/W), dando como resultado  $Z = 120$  a  $130$  lo que ayuda a mejorar la eficacia de la separación de fases y minimizar la viscosidad de la emulsión con el fin de evitar problemas como la sedimentación, la formación de emulsiones persistentes y la obstrucción de tuberías. <sup>[58, 59]</sup>

Tabla 3.6 Valores del tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con CG.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño promedio de la gota (Z [=])</b>
<b>CG 60/40</b>	290 a 300
<b>CG 70/30</b>	190 a 200
<b>CG 80/20</b>	120 a 130

# Capitulo IV. Conclusiones

## Conclusiones

En el presente estudio de investigación, ha demostrado la eficacia y la viabilidad de la síntesis de carbonato de glicerol mediante la técnica de transesterificación utilizando dimetil carbonato, glicerol y óxido de calcio como catalizador.

Con base en los resultados obtenidos han demostrado que la ruta para la síntesis de este compuesto es una alternativa viable en el ámbito ambiental para el aprovechamiento de glicerol proveniente de residuos industriales y en comparación con los métodos habituales que utilizan reactivos y solventes altamente tóxicos y bajo condiciones de presión y temperatura superiores, lo que aumentaría costos de producción en escala industrial.

Las técnicas de caracterización empleadas (FTIR y RMN), a los productos obtenidos proporcionaron información de suma importancia para entender la estructura y la pureza de carbonato de glicerol y en función de esto, se optimizó los parámetros de reacción, como la relación molar de los reactivos, tiempo y temperatura de reacción que permitieron resultados positivos en el proceso de síntesis.

Las reacciones 1, 6 y 10 mostraron mayor presencia del producto, con rendimientos del 86%, 89% y 92% respectivamente. Se utilizó un tiempo de reacción de 90 minutos y una temperatura de 75 °C. La relación reactivo exceso-limitante varió para cada reacción, lo que representó un ahorro de los reactantes. La relación glicerina-CaO de 0.2 se consideró óptima en términos de rendimiento y cantidad de catalizador utilizado.

Los datos recolectados de la síntesis demuestran que el CG tiene propiedades fisicoquímicas considerablemente interesantes para ser tomado en cuenta como emulsificante, dicho lo anterior con base a las pruebas enfocadas al estudio de las emulsiones, estas confirmaron que el CG ayuda de gran manera a estabilizar las emulsiones de manera que mantiene uniformemente las partículas a lo largo del tiempo, evitando así la separación de fases y de igual manera se reduce la tensión superficial entre los grupos oleosos y acuosos, lo que beneficia a la formación y estabilización.



En conclusión, el carbonato de glicerol está lleno de oportunidades gracias a sus diversas aplicaciones, es muy probable que se lleven a cabo más investigaciones para entender mejor las propiedades, lo que podría llevar a nuevas innovaciones y mejorar su rendimiento encontrando una mayor aceptación y adaptación en diferentes sectores industriales y jugar un papel más importante en la formulación de productos y la creación en más áreas como alimentos, cosméticos y farmacéutica.

## Bibliografía

- [1] S. Arora, V. Gosu, U. K. Arun Kumar, and V. Subbaramaiah, “A facile approach to develop rice husk derived green catalyst for one-pot synthesis of glycerol carbonate from glycerol,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 18, no. 3, pp. 1–16, 2020.
- [2] Y. Lee, S. B. Kim, T. Lee, M. Jang, A. Shin, S. Park, J. Kim, E. Choi., “Efficient and simultaneous cleaner production of biodiesel and glycerol carbonate in solvent-free system via statistical optimization,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 218, pp. 985–992, 2019.
- [3] Knothe G, Dunn RO, Bagby MO. “Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: *Fuels and Chemicals from Biomass*”, 1st edition American Chemical Society, New York. 1997
- [4] Van Gerpen J, Shanks B, Pruszko R, Clements D, Knothe G. “Biodiesel production technology”. National Renewable Energy Laboratory. 2004
- [5] Romano SD, González Suárez E, Laborde MA. Biodiesel. In: *Combustibles Alternativos*, 2nd edn. Ediciones Cooperativas, Buenos Aires. 2006
- [6] M. Balat. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production - A review of current work. *Energy Conversion and Management*. 2014
- [7] P. Benjumea, J. Agudelo & A. Agudelo, Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel*. 2008
- [8] R. O. Dunn, & G. Knothe. Alternative diesel fuels from vegetable oils and animal fats. *Journal of Oleo Science*. 2001
- [9] M. J. Ramos, C. M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, & Á. Pérez. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*. 2009

- [10] A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, & N. Nedunchezian, Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008
- [11] Basha, S. A.; Gopal, K. R. y Jebaraj, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009
- [12] C.-W. Chang, Z.-J. Gong, N.-C. Huang, C.-Y. Wang, W.-Y. Yu, MgO nanoparticles confined in ZIF-8 as acid-base bifunctional catalysts for enhanced glycerol carbonate production from transesterification of glycerol and dimethyl carbonate. 2020
- [13] J.R. Ochoa-Gomez, O. Gomez-Jimenez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-Lopez, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M.C. Villar'an-Velasco, "Synthesis Of Glycerol Carbonate From Glycerol And Dimethyl Carbonate By Transesterification: Catalyst Screening And Reaction Optimization." 2009
- [14]. Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Biores Tech*. 1999
- [15] Vicente G, Martínez M, Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of homogeneous catalyst systems. *Bioresour Technol*. 2004
- [16] Freedman B, Pryde EH, Kwolek WH Thin layer chromatography/flame ionization analysis of transesterified vegetable oils. 1984
- [17] Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosci Bioeng*. 2001
- [18] Y. T. Algoufi, U. G. Akpan, G. Kabir, M. Asif, and B. H. Hameed, "Upgrading of glycerol from biodiesel synthesis with dimethyl carbonate on reusable Sr-Al mixed oxide catalysts," *mEnergy Conversion and Management*, vol. 138, pp. 183–189, 2017.

- [19] J. Hu, J. Li, Y. Gu et al., "Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl<sub>2</sub>(phen)/KI," *Applied Catalysis a-General*, vol. 386, no. 1-2, pp. 188–193, 2010.
- [20] Okoye, P.U.; Hameed, B.H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016
- [21] Ochoa-Gómez, J.R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Maestro-Madurga, B.; Pesquera-Rodríguez, A.;Ramírez-López, C.; Lorenzo-Ibarreta, L.; Torrecilla-Soria, J.; Villarán-Velasco, M.C. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Appl. Catal. A Gen.* 2009
- [22] Silva, J.M.; Soria, M.A.; Madeira, L.M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015
- [23] Gómez, J., Ibarreta, L., Pesquera,R. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification : Catalyst screening and reaction optimization, *Applied Catalysis A: General.* 2009
- [24] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho, "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 475–493. 2013
- [25] R. Ciriminna and M. Pagliaro, "Sustainable Production of Glycerol," in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. 2016
- [26] Y. Lee, S. B. Kim, T. Lee et al., "Efficient and simultaneous cleaner production of biodiesel and glycerol carbonate in solvent-free system via statistical optimization," *Journal of Cleaner Production*, vol. 218, pp. 985–992, 2019.

- [27] Hamilton Giron Rodríguez, Yeison Valencia Garzón. Obtención de carbonato de glicerol a partir de glicerina ruda vía glicerólisis de urea, Universidad Del Valle, Facultad De Ingeniería, Escuela De Ingeniería Química, Santiago De Cali, 2013.
- [28] Velázquez López, Gutiérrez Arzaluz, Aguilar Pliego, Música Álvarez. Obtención De Carbonato De Glicerol Con Zeolita Beta Básica. Universidad Autónoma Metropolitana. 2015.
- [29] Karen Ariadna Guzman Vega. Caracterización De La Producción De Carbonato De Glicerol En Una Columna De Destilación Reactiva. Instituto Tecnológico De Estudios Superiores De Monterrey. 2017.
- [30] Megawati Alimuddin, Laode Abdul Kadir “Synthesis Of Glycerol Carbonate From Glycerol And Urea Using Limestone As Catalyst Source”. Chemistry Program Study, Faculty Of Science and Technology, Universitas Sembilanbelas November Kolaka, Indonesia. 2019.
- [31] Jose Adrian Espindola Padron “Síntesis De Carbonato De Glicerol Asistido Por Dispersión De Alta Trasquilacion”. Benemérita Universidad De Puebla, 2020.
- [32] G. Parameswaram, M. Srinivas, B. Hari Babu, P. S. Sai Prasad, and N. Lingaiah, “Transesterification Of Glycerol With Dimethyl Carbonate For The Synthesis Of Glycerol Carbonate Over Mg/Zr/ Sr Mixed Oxide Base Catalysts And Phosgene” Catalysis Science & Technology, 2013.
- [33] Olga Gomez De Miranda Jimenez De Aberasturi. “Síntesis De Carbonato De Glicerol A Partir De Glicerol, CO<sub>2</sub> y Sus Derivados”. Universidad del país Vasco, Tecnalia. 2012.
- [34] H.-J. Cho, H.-M. Kwon, J. Tharun, D.-W. Park, “Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts”, J. Ind. Eng. Chem. 2010.

- [35] W.K. Teng, G.C. Ngoh, R. Yusoff, M.K. Aroua, A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: effects of influencing parameters, *Energy Convers. Manag.* 2014.
- [36] W. A. Khanday, P. U. Okoye, and B. H. Hameed, “Biodiesel Byproduct Glycerol Upgrading To Glycerol Carbonate Over Lithium-Oil Palm Ash Zeolite,” *Energy Conversion and Management*, 2017.
- [37] J.H. Teles, N. Rieber, W. Harder, Preparation of glyceryl carbonate, Google Patents, 1994.
- [37] M.O. Sonnati, S. Amigoni, E.P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, F. Guittard, Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications, *Green Chem.* 2013.
- [38] M.J. Climent, A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepción, Chemicals from biomass: synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid–base pairs, *J. Catal.* 269. 2010.
- [39] Khan, M.R. Rheological Properties of Heavy Oils and Heavy Oil Emulsions. *Energy Sources.* 1996
- [40] Walstra, P. Principles of Emulsion Formation. *Chemical Engineering Science.* 1993.
- [41] Mclean, J.D. and Kilpatrick, P.K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1997.
- [42] McKibben, M.J., Gillies, R.G., and Shook, C.A. A Laboratory Investigation of Horizontal Well Heavy Oil-Water Flows. *Canadian Journal of Chemical Engineering.* 2000.

- [43]. Schramm L.L. Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. 1st ed. John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, NJ, USA: 2005
- [44] Kale S.N., Deore S.L. Emulsion Micro Emulsion and Nano Emulsion: A Review. Syst. Rev. Pharm. 2017
- [45] Ito M., Uehara M., Wakui R., Shiota M., Kuroiwa T. Preparation Characteristics of Water-in-oil Emulsion Using Olive Oil as a Continuous Phase in Microchannel Emulsification. Jpn. J. Food Eng. 2017
- [46] Çinar K. A Review on Nanoemulsions: Preparation Methods and Stability. Trak. Univ. J. Eng. Sci. 2017
- [47] Cheng C.J., Chu L.Y., Xie R. Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes. J. Colloid Interface Sci. 2006
- [48] Kiefer J., Frank K., Zehentbauer F.M., Schuchmann H.P. Infrared spectroscopy of bilberry extract water-in-oil emulsions: Sensing the Water-Oil Interface. Biosensors. 2016
- [49] Wu H., Ramachandran C., Weiner N.D., Roessler B.J. Topical transport of hydrophilic compounds using water-in-oil nanoemulsions. Int. J. Pharm. 2001
- [50] P.J. Wilde, A. Mackie, F. Husband, P. Gunning and V. Morris, , Proteins and Emulsifiers at liquid interface. Advances in Colloid and Interface Science, 108-109, pp. 63 - 71. 2004
- [51] M.Milosevic, Internal Reflection and ATR Spectroscopy, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 264, 2012.
- [52] R.W.Hannah, ‘‘Standard Sampling Techniques for Infrared Spectroscopy’’ in Handbook of Vibrational Spectroscopy: Sampling Techniques, eds. J.M.Chalmers, P. R. Griffiths, John Wiley & Sons, Chichester, UK, Vol.2, 2002.

- [53] S.Ekgasit, H.Ishida, 'Depth Profiling by ATR', in Handbook of Vibrational Spectroscopy: Sampling Techniques, eds. P. R. Griffiths, J. M. Chalmers, JohnWiley & Sons, Chichester, 1508–1520, Vol.2, 2002.
- [54] U. Holzgrabe, Quantitative NMR, methods and applications, in: J. Lindon, G. Tranter, D. Koppendahl (Eds.), Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, vol. 3, 2nd ed., Elsevier, 2010.
- [55] T. Beyer, C. Schollmayer, U. Holzgrabe, The role of solvents in the signal separation for quantitative <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, J. Pharm. Biomed. Anal. 2010
- [56] McClements, D. J. Edible nanoemulsions: Fabrication, properties, and functional performance. *Soft Matter* 7, 2297–2316 (2011).
- [57] Anton, N., Benoit, J. P. & Saulnier, P. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates- a review. *J. Control. Release* 128, 185–199 (2008).
- [58] Ziani, K., Chang, Y., McLandsborough, L. & McClements, D. J. Influence of surfactant charge on antimicrobial efficacy of surfactant-stabilized thyme oil nanoemulsions. *J. Agric. Food Chem.* 59, 6247–6255 (2011).
- [59] Ozturk, B., Argin, S., Ozilgen, M. & McClements, D. J. Formation and stabilization of nanoemulsion-based vitamin E delivery systems using natural surfactants: Quillaja saponin and lecithin. *J. Food Eng.* 142, 57–63 (2014).