



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**CATALIZADORES BÁSICOS PARA LA  
ESTERIFICACIÓN DE LA GLICERINA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL**

**PRESENTA:**

**CLAUDIA LILIANA DAMIAN BAUTISTA**

**DIRECTORA: DRA. MARÍA ELENA  
MANRÍQUEZ RAMÍREZ**



**México, D.F. 2015**



T-071-15

México, D. F., 14 de julio del 2015.

A la C. Pasante:  
CLAUDIA LILIANA DAMIAN BAUTISTA

Boleta:  
2007310248

Carrera:  
IQI

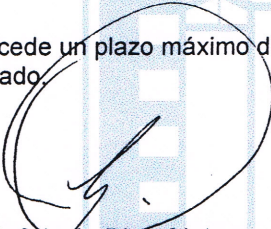
Generación:  
2010-2014


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. María Elena Manríquez Ramírez**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


***“Catalizadores básicos para la esterificación de la glicerina”.***

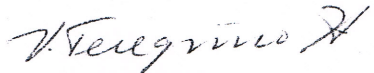
Resumen.  
Introducción.  
I.- Antecedentes.  
II.- Técnicas de caracterización.  
III.- Desarrollo experimental.  
IV.- Discusión y resultados.  
Conclusiones.  
Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas  
Presidente de la Academia de  
Físicoquímica.

  
Dra. María Elena Manríquez Ramírez  
Directora de Tesis  
Ced. Prof. 2299161

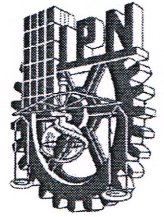
  
Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

  
Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández  
Subdirector Académico



SECRETARÍA  
DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
**DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO**



T-071-15

México, D. F., 01 de septiembre del 2015.

A la C. Pasante:  
**CLAUDIA LILIANA DAMIAN BAUTISTA**  
**PRESENTE**

Boleta:  
2007310248

Carrera:  
IQI

Generación:  
2010-2014

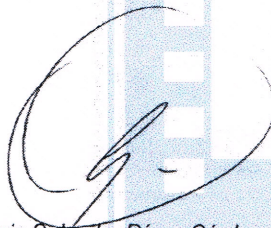
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

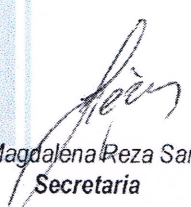
**“Catalizadores básicos para la esterificación de la glicerina”**


encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.


Atentamente


**JURADO**

  
Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas  
**Presidente**

  
Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán  
**Secretaria**

  
Dr. Abel Zúñiga Moreno  
**1er. Vocal**

  
Dra. María Elena Manríquez Ramírez  
**2º Vocal**

  
M. en C. Miriam Estrada Flores  
**3er. Vocal**

c.c.p.- Expediente  
GATA/rcr





*A LA MEMORIA DE UN HERMOSO ANGEL QUE NOS ENSEÑO, QUE  
EN TODO MOMENTO LOS SUEÑOS SE PUEDEN REALIZAR, Y QUE  
AHORA SE ENCUENTRA EN EL CIELO.*

*GRACIAS POR SER MI HERMANA DURANTE LOS 23 AÑOS QUE TU  
VISTE DE VIDA, Y POR ENSEÑARME TANTAS COSAS, SER EL  
EJEMPLO A SEGUIR, NUNCA TE OLVIDARE Y SE QUE ESTARAS  
ORGULLOSA DE MI "TE AMO CRISTIAN YESENIA DAMIAN BAUTISTA"*



## AGRADECIMIENTO

En este camino de la vida he tenido a mí alrededor a grandes personas que me han apoyado para alcanzar mis sueños por lo cual les agradezco:

- A mi madre  
MAGDALENA SERAFINA BAUTISTA LÓPEZ, Por brindarme la fortaleza, el valor, la motivación, para lograr mis metas y la oportunidad de poder concluir mis estudios.
- A mi padre  
JOSE ARMANDO DAMIAN ZUNUN, Por su apoyo incondicional y ser parte de este gran logro que es mi carrera profesional.
- A mis hermanos  
HUGO ARTURO, JOSE ARMANDO, AUSTREBERTO Y MARIO, Por su confianza, su apoyo moral y sabios consejos que me fortalecieron en los momentos de debilidad.
- A mi hermana  
CRISTIAN YESENIA, Por darme un buen ejemplo y demostrarme que no hay obstáculos que no se puedan vencer.
- A mi tío  
AURELIO TIMOTEO GARCIA LOPEZ, Por los buenos consejos que me motivaron a estudiar una carrera profesional y su valioso apoyo que fue parte de este grandioso sueño.
- A mi sobrino  
ERIK YAHEL, Por ser la luz que me ilumino en los momentos más oscuros de mi vida y por motivarme a ser un buen ejemplo a seguir.
- A mi Cuñada  
ANA GABRIELA, Por su apoyo en las buenas y malas situaciones que nos tocó enfrentar en esta vida.
- A mis amigos  
Que me acompañaron en la carrera sin olvidar la motivación y el apoyo que nos ofrecíamos en cada circunstancia que se nos enfrentamos durante este largo proceso de nuestra carrera.
- Al amor de mi vida  
JOSÉ ROBERTO, Por todos estos años que me motivaste para lograr mis metas y por ser una parte elemental de mis sueños.



## AGRADECIMIENTO

A lo largo de mi carrera obtuve los conocimientos necesarios para mi preparación profesional, pero los más importantes fueron la constancia para alcanzar mis objetivos y no dejar escapar mis metas, el esfuerzo que me ayudo a superar mis miedos y vencer mis obstáculos, por ultimo tener fe en mi para darme cuenta que puedo alcanzar mis sueños y no tener limitaciones. Todo esto lo logre gracias:

- **Al Instituto Politécnico Nacional**, Por darme la oportunidad de pertenecer y ser parte de la Institución, por lo cual me siento orgullosa de ser “POLITECNICO”.
- **A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, Por ser una alumna de la “GLORIOSA ESIQIE” en donde me brindaron los conocimientos y las herramientas necesarias para ser un gran “INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL”.
- **A la Academia de Fisicoquímica**, Por su apoyo al proporcionarnos los materiales y el laboratorio donde se llevaron a cabo las experimentaciones.
- **Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías**, Por su colaboración y sus conocimientos que nos ofrecieron para la realización de las Técnicas de Caracterización de esta Tesis.
- **A mi asesora Dra. María Elena Manríquez**, Por darme la oportunidad y confiar en mí. Por su gran apoyo, sus conocimientos y orientación me sirvieron en los momentos más difíciles para no darme por vencida y poder concluir esta Tesis.
- **Al Dr. Abel Zuñiga Moreno**, Por ser el iniciador de este proyecto haciéndose realidad.
- **A la Dra. Carmen Reza**, Por brindarme el material, los instrumentos y herramientas que me ayudaron a elaborar mis experimentaciones.



## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	i
ÍNDICE DE TABLAS .....	iii
RESUMEN.....	iv
INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	4
<b>CAPITULO I ANTECEDENTES.....</b>	<b>6</b>
I.1 Historia de la glicerina.....	7
I.1.2 Estudio de mercado del glicerol.....	9
I.1.3 Propiedades de la glicerina.....	11
I.1.4 Esterificación del glicerol .....	16
I.2 Catálisis .....	18
I.2.1 Catalizadores.....	19
I.2.2 Propiedades del catalizador.....	20
I.2.3 Catálisis heterogénea .....	20
I.3 Propiedades del MgO .....	22
I.4 Nuevas Aplicaciones para los Ésteres de Glicerilo de Ácidos Grasos.....	24
<b>CAPITULO II TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>26</b>
II.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	27
II.1.2 Componentes principales del equipo RMN.....	28
II.1.3 Estructura de los espectros de RMN .....	30
II.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	31
II.2.2 Interferómetro de transformación de Furier .....	32
II.2.3 Interpretación de los espectros.....	33
II.3 Microscopía de Fuerza Atómica .....	34
II.3.2 Sistema de control y retroalimentación .....	36



II.4 Espectroscopía Raman.....	37
II.4.2 Instrumentos de la espectroscopía Raman.....	39
II.5 Difracción de Rayos X .....	40
II.5.2 Ley de Bragg .....	41
<b>CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>43</b>
III.1 Esterificación del Glicerol con Ácido Acético .....	44
III.2 Síntesis de Los Catalizadores MgO a Diferentes Concentraciones.....	44
III.2.2 Tratamiento térmico .....	47
III.3 Desarrollo Experimental de la Esterificación del Glicerol con Catalizadores básicos a diferentes concentraciones .....	48
<b>CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>52</b>
IV.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR). .....	53
IV.2 Espectroscopía Raman .....	54
IV.3 Espectros de Difracción de Rayos X .....	57
IV.4 Caracterización por Fuerza Atómica. ....	58
IV.5 Actividad Catalítica.....	61
<b>CONCLUSIÓN.....</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>70</b>





## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.1</b> Molécula de glicerol.....	7
<b>Figura 1.2</b> Gráfica de los porcentajes de los productos obtenidos a partir de la glicerina.....	10
<b>Figura 1.3</b> Productos elaborados con glicerina.....	12
<b>Figura 1.4</b> Reacción global de la esterificación del glicerol con ácido acético.....	18
<b>Figura 1.5</b> Estructura cristalina de MgO.....	22
<b>Figura 1.6</b> Esquema de la estructura superficial del MgO. (100), (110), (111): índice de Miller; 3C, 4C, 5C: número de coordinación de los iones.....	24
<b>Figura 1.7</b> Molécula del diglicérido.....	25
<b>Figura 2.1</b> Espectro de resonancia magnética.....	27
<b>Figura 2.2</b> Esquema de un equipo de RMN.....	29
<b>Figura 2.3</b> Equipo de IR.....	32
<b>Figura 2.4</b> Esquema de un espectrofotómetro de doble haz de radiación IR... ..	33
<b>Figura 2.5</b> Espectro IR de la reacción de esterificación de la glicerina a diferentes tiempos.....	34
<b>Figura 2.6</b> Escáner piezoeléctrico.....	35
<b>Figura 2.7</b> Punta que se emplea en el equipo de AFM.....	37
<b>Figura 2.8</b> Origen de la difusión de Rayleigh y de Raman.....	38
<b>Figura 2.9</b> Esquema de un equipo Raman.....	39
<b>Figura 2.10</b> Reflexión de rayos X a partir de dos planos de átomos en un sólido.....	41
<b>Figura 2.11</b> Difractómetro Panalytical, modelo X Pert MRD.....	42
<b>Figura 3.1</b> Diagrama del procedimiento experimental de los catalizadores....	46
<b>Figura 3.2</b> Tratamiento térmico.....	47
<b>Figura 3.3</b> Descomposición térmica del Mg(OH) <sub>2</sub> a MgO.....	48
<b>Figura 3.4</b> Diagrama de procedimiento.....	49



<b>Figura 3.5</b> Imágenes del procedimiento de la reacción de esterificación del glicerol.....	50
<b>Figura 3.6</b> Montaje del equipo.....	50
<b>Figura 3.7</b> Muestras de los productos de la reacción, obtenidas cada media hora y el procedimiento de baño maría con aceite para la evaporación del excedente de ácido acético.....	51
<b>Figura 4.1</b> Espectros de FTIR de a) MgO, b) MgO-KOH1M, c) MgO-KOH2M, MgO-KOH3M.....	54
<b>Figura 4.2</b> Espectros de Raman de a) MgO-1% KOH, b) MgO-2% KOH c) MgO-3% KOH d) MgO. ....	56
<b>Figura 4.3</b> Espectros de difracción de Rayos X de 1) MgO, 2) MgO-KOH1M, 3) MgO-KOH2M,4) MgO-KOH3M.....	57
<b>Figura 4.4</b> Topografía obtenida por fuerza atómica para MgO.....	58
<b>Figura 4.5</b> Topografía obtenida por Fuerza atómica MgO-1%KOH.....	59
<b>Figura 4.6</b> Topografía obtenida por Fuerza atómica MgO-2%KOH.....	60
<b>Figura 4.7</b> Topografía obtenida por Fuerza atómica MgO-3%KOH.....	61
<b>Figura 4.8</b> Esquema de reacción en la esterificación.....	62
<b>Figura 4.9</b> Espectros infrarrojos de los acetales obtenidos con los diferentes catalizadores.....	63
<b>Figura 4.10</b> Muestra la evolución de la reacción con el tiempo a) MgO-1%KOH b) MgO-2%KOH c) MgO-3%KOH y d) MgO.....	64
<b>Figura 4.11</b> Resonancia Magnética nuclear de carbono 13 a) MgO-1%KOH, b) MgO-2%KOH, y c) MgO3%KOH.....	66
<b>Figura 4.12</b> RMN H <sup>1</sup> a) MgO-1%KOH, b) MgO-2%KOH, y c) MgO3%KOH.....	67



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Propiedades de la glicerina.....	15
<b>Tabla 3.1</b> Cantidades de los reactivos para la preparación de la solución de KOH- Mg (OH) <sub>2</sub> 1M.....	45
<b>Tabla 3.2</b> Cantidades de los reactivos para la preparación de la solución de KOH- Mg (OH) <sub>2</sub> 2M.....	45
<b>Tabla 3.3</b> Cantidades de los reactivos para la preparación de la solución de KOH- Mg(OH) <sub>2</sub> 3M.....	45
<b>Tabla 3.4</b> Catalizadores.....	49



## RESUMEN.

Se sintetizaron catalizadores de MgO dopados de KOH con diferente molaridad, para mejorar las propiedades básicas del MgO, los catalizadores fueron estudiados por difracción de rayos X para el estudio de las fases cristalográficas. Se encontró en todos los casos, la formación de MgO. FTIR y Raman mostraron la aparición de especies carbonato, debido a que los sitios básicos fuertes atraen  $\text{CO}_2$  atmosférico, presentando diferente coordinación sobre la superficie del MgO, las especies presentes fueron  $\text{CO}_3$  y C-O-C. Este trabajo también presenta el estudio de la topografía y tamaño de partícula, se pudo ver la formación de pequeños aglomerados de partículas esféricas. Finalmente los catalizadores fueron evaluados en la actividad catalítica de la esterificación del glicerol, donde se obtuvo como productos esterificados mono, di, y tri acetatos, los cuales fueron identificados por FTIR, y resonancia magnética nuclear de carbono 13. La actividad se incremento cuando se incrementa el carácter básico de los materiales, y fue posible observar por la desaparición de los picos de la glicerina.



## INTRODUCCIÓN

El Glicerol fue descubierto en 1779 por el químico Sueco Carl W. Scheele, en el año 1811 obteniendo gran importancia en la industria química y farmacéutica, sin embargo su nombre actual lo recibió por el químico Michel Eugene Chevreul. El glicerol es hoy en día una parte fundamental para la industria, gracias a sus propiedades y su versatilidad, sus aplicaciones destacan en la industria farmacéutica, cosmética, e higiene personal, en la fabricación de tabaco, comestibles y en la producción de resina, por eso motivo sigue siendo razón de estudio en la creación de nuevas reacciones y productos, en el mercado y en la industria.

Una de las principales razones de este estudio se basa en que actualmente y debido al cambio climático, investigadores y gobiernos buscan nuevas fuentes de energía que sean menos contaminantes, en la búsqueda, el biodiesel ha sido una buena alternativa de combustible menos contaminante y que es obtenido a partir de la esterificación de aceites o ácidos grasos. La producción de biodiesel ha crecido exponencialmente en los últimos años y con ello la obtención del glicerol, ya que es un subproducto de la esterificación del aceite, generando un excedente, es por ello que muchas investigaciones buscan hacer reaccionar al glicerol, para obtener productos con valor agregado en la industria química.

Las propiedades Fisicoquímicas del glicerol han demostrado ser muy benéficas en la industria farmacéutica, alimenticia y química, físicamente el glicerol tiene un color claro, casi incoloro, viscoso, teniendo un alto punto de ebullición. Las soluciones acuosas de glicerina se resisten a la congelación, una de sus características más valiosa es la higroscopicidad, o la capacidad de absorber la humedad de la atmosfera. Por estos motivos la gran mayoría de sus reacciones como producto químico ayuda a su utilización en la industria y es altamente estable en condiciones normales de almacenamiento y uso, quedando exenta de coloración olor o sabor atreves del tiempo.





Como se mencionó en párrafos anteriores el excedente de la producción del glicerol es una problemática, es por ello que este trabajo de estudio busca hacer reaccionar al glicerol en la esterificación con ácido acético, utilizando catalizadores básicos, para obtener productos como monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) y (TAG) triacilglicerol, que pueden servir como aditivos en la industria del biodiesel ayudando a la combustión e inyección del motor y así resolver parte de la problemática del excedente del glicerol..

En esta reacción las propiedades del catalizador son una parte importante para el estudio de la esterificación del glicerol, como son porosidad y su basicidad entre otras propiedades superficiales, que ayudan a incrementar la actividad catalítica, Es por ello que este trabajo se hace énfasis en la basicidad de los catalizadores con la actividad catalítica.



## JUSTIFICACIÓN

El glicerol que se obtiene durante la fabricación del biodiesel, contiene una mezcla de metanol, agua, sales inorgánicas (residuos del catalizador), ácidos grasos libres, reactivos sin reaccionar, etc. Por ello, es necesario purificarlo para su posterior utilización en sus aplicaciones tradicionales como en la industria farmacéutica, cosmética o alimentaria.

Este proceso de purificación tiene un elevado costo y difícilmente se puede aplicar en las plantas de biodiesel, ya que no resulta rentable teniendo en cuenta los grandes excedentes de glicerol obtenidos. Por tanto, es necesario buscar nuevas formas de transformar el glicerol en productos de alto valor añadido de manera que se pueda dar una salida rentable al exceso de glicerol generado.

Esta tesis cumple con varios principios por los que aboga la “Química Verde”, debido a que una parte busca la revalorización de un excedente como la glicerina como materia prima para la obtención de productos químicos de alto valor agregado; por otra parte, los procesos propuestos son vías alternativas a los que utilizan productos derivados del petróleo (fuente no renovable); además de, la síntesis de catalizadores que sean altamente selectivos a los productos deseados.



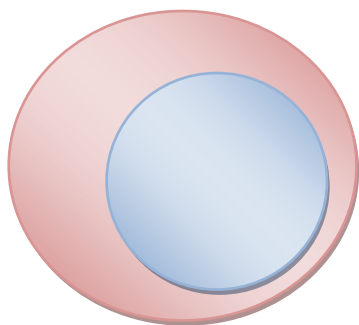
## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

- Preparar nuevos catalizadores heterogéneos básicos activos y selectivos hacia la formación de Monoacilglicerol (MAG), Diacilglicerol (DAG) y Triglicéridos (TAG) en la reacción de esterificación de glicerol, así como su caracterización.

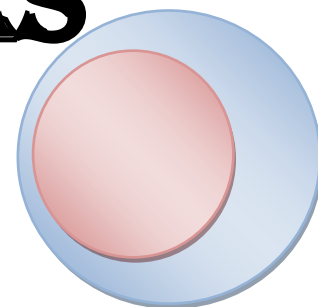
### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener catalizadores con diferentes concentraciones 1M, 2M, 3M y la de referencia con la finalidad de observar sus efectos en la reacción estudiada.
- Producir catalizadores de MgO impregnados con KOH para mejorar las propiedades básicas de los materiales y su aplicación en la reacción de Esterificación del glicerol.
- Caracterizar los catalizadores obtenidos mediante las siguientes técnicas: difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia infrarroja ( FTIR), resonancia magnética nuclear de H ( $^{13}\text{C}$  RMN), espectroscopía Raman, microscopía de fuerza atómica (FA).
- Analizar la evolución de la reacción por medio de FTIR para la medición de la eficiencia del catalizador.
- Determinar las propiedades superficiales como morfología y porosidad, por medio de microscopía de fuerza atómica.



# CAPITULO I

# ANTECEDENTES

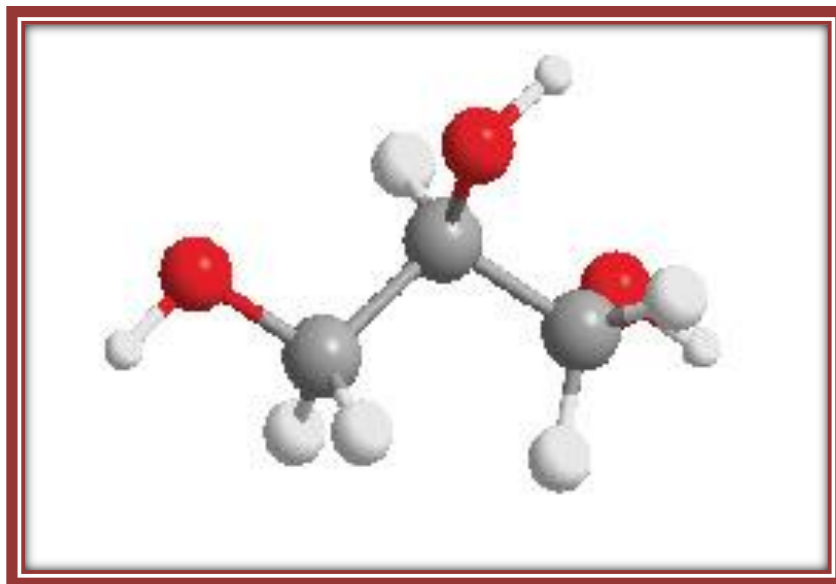




## CAPITULO I: ANTECEDENTES

### I.1 Historia de la Glicerina

La glicerina, también conocida como glicerol, es un alcohol en cuya composición están presentes tres hidroxilos. Los hidroxilos se forman de un átomo de oxígeno y un átomo de hidrógeno como se muestra en la Figura 1.1, es un líquido incoloro, inodoro y viscoso, derivado de compuestos naturales o petroquímicos. En 1779, el químico sueco Carl W. Scheele descubrió esta molécula mientras estaba experimentando con una mezcla de litargirio (PbO) con aceite de oliva, la cual probó encontrándole un sabor muy dulce. Fue él quien formalizó el descubrimiento de que las grasas y aceites naturales contienen glicerina. Sin embargo, el descubrimiento de “el dulce de Scheele” no tuvo un gran impacto en la investigación científica e industrial durante años. No fue hasta 1811, cuando Michel Eugene Chevrel, un químico francés denominó a este líquido como “glicerol”, que tiene su origen en la palabra griega *glykos*, que significa dulce [1,2].



**Figura 1.1** Molécula de glicerol.<sup>2</sup>





La glicerina tiene consistencia líquida y la capacidad de atraer agua del entorno, ya sea en su forma líquida o en forma de vapor; se puede disolver en agua y otros alcoholes, pero no se puede en aceites. Encontramos la presencia de glicerina en grasas y aceites de animales y vegetales vinculada a los ácidos grasos para darle forma a los triglicéridos. También hay presencia de glicerina en las células animales y vegetales formando parte de la membrana celular [1,3]. La glicerina es una de las sustancias químicas conocidas más versátil, con más de mil aplicaciones y usos. La primera aplicación que tuvo el glicerol fue en 1866 en la producción de nitroglicerol, que se utilizaba en la obtención de dinamita. Entre todas sus aplicaciones cabe destacar su uso en farmacia, cosmética, higiene personal, en la fabricación de tabaco, comestibles, o en la producción de resinas, o detergentes entre otras [4].

Dentro de la industria farmacéutica, la glicerina tiene un papel importante en la producción de los siguientes medicamentos:

- ✚ Anestésicos
- ✚ Pastillas
- ✚ Grageas
- ✚ Cápsulas
- ✚ Supositorios
- ✚ Productos para combatir la infección de oído
- ✚ Jarabes (como excipiente)
- ✚ Disolvente (para iodo, timol, bromo, cloruro de mercurio, alcaloides, entre otros)



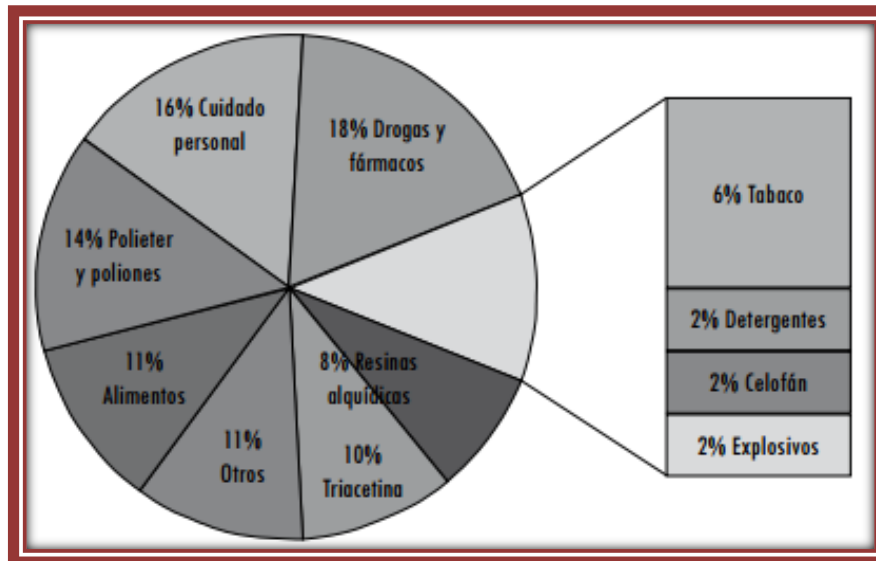
- ✚ Antisépticos
- ✚ Inhibidos de cambios enzimáticos (procesos de fermentación de cremas, ungüentos y pastas).

Industrialmente, el glicerol es un producto de grasas y aceites que han sido saponificados, hidrolizados, o transesterificados, que se recupera en un estado crudo y después se purifica por destilación o de intercambio iónico, o se sintetiza a partir del propileno [4-5].

### I.1.2 Estudio de mercado del glicerol

Todo el glicerol producido en el mundo hasta 1949, provenía de la industria del Jabón. Actualmente, el 70 por ciento de la producción de glicerol le pertenece a los Estados Unidos, y proviene de los triglicéridos (grasas y aceites naturales), y el resto de la producción de glicerina sintética (subproducto del propileno), la producción de ácidos grasos y esteres de ácidos grasos (biodiesel).

En la Figura 1.2 se muestra una gráfica en donde se representa el porcentaje de los productos obtenidos a partir de la glicerina, y en las reacciones en las que se sintetizan. La estructura y propiedades que posee este compuesto hacen que aparezca un abanico de reacciones en las que el glicerol se ve involucrado como materia prima o intermedio en la obtención de productos de interés [3].



**Figura 1.2** Gráfica de los porcentajes de los productos obtenidos a partir de la Glicerina.<sup>5</sup>

La cantidad de glicerol que se utiliza anualmente en estas aplicaciones es de alrededor de 160000 toneladas, y se espera un incremento anual de un 2.8%. Sin embargo, el mercado de la glicerina ha cambiado radicalmente en los últimos años debido a los excedentes que se generan en la producción de biodiesel [7].

Actualmente, una de las fuentes de glicerina es la fabricación de biodiesel, donde por cada 100 kg de biodiesel producido se obtienen alrededor de 11 kg de glicerol. Como consecuencia del aumento de la producción de biodiesel, en los últimos años, el precio del glicerol en el mercado fue decreciendo. Sin embargo, no hay estudios del potencial benéfico de la incorporación de un proceso de purificación del mismo a las plantas de biodiesel y la consiguiente incorporación de un negocio anexo. Es decir la transformación de un residuo, que a futuro se convertirá en un inconveniente medioambiental, en un producto con valor agregado. Sin embargo, la glicerina representa un co-producto muy valioso que de ser refinada a grado puro o farmacológico puede llegar a cubrir algunos costos operativos de una planta productora de biodiesel (Morales W. et al., 2008) [7].



La glicerina obtenida como co-producto de la transesterificación tiene un rendimiento del 10 %, teóricamente de cada 100 litros de aceite se obtiene 10 litros de glicerol crudo o impuro. A la vez, esta glicerina cruda obtenida como co-producto del biodiesel posee aproximadamente un 50-60 % de glicerol puro (1,2,3 - propanotriol) y 20-25 % de metanol y el resto es residuo consistente en agua, catalizador alcalino, jabones, restos de aceite y alquil esterres.

### I.1.3 Propiedades de la glicerina

Químicamente, la glicerina es un alcohol trivalente, que es muy estable bajo la mayoría de condiciones, pero que se puede hacer reaccionar para formar muchos derivados. Físicamente es casi incoloro, viscoso, tiene un alto punto de ebullición y es miscible con agua y alcohol, al igual que estos materiales, es un buen disolvente a bajas temperaturas, la glicerina tiende a sobre enfriarse, en lugar de cristalizar. Las soluciones acuosas de glicerina se resisten a la congelación, una propiedad responsable por el uso de la glicerina como un anticongelante permanente en sistemas de refrigeración. Entre sus más valiosos atributos son higroscopicidad, o la capacidad de absorber humedad de la atmosfera, y una combinación que produce excelente humectación permanente.

La glicerina no es realmente tóxica en el sistema digestivo y no es irritante para la piel y membranas sensibles, excepto en concentraciones muy altos cuando se observa un efecto deshidratante.

Algunos de los usos de la glicerina dependen de sus propiedades químicas siendo un ejemplo de ellos las fabricaciones de polímeros de uretano. Otros hacen usos de sus características físicas, tales como la pasta diente por la ausencia de olores o sabores desagradables. Los ésteres son utilizados como emulsionantes alimentarios, que son ejemplos sobresalientes de aplicaciones químicas de la glicerina debido a que no es tóxico con los reactivos que es esencial para su elaboración (Figura 1.3). Las envolturas de alimentos y revestimientos para tapas



de botella, en el cual se tiene un contacto íntimo con los alimentos y bebidas requieren un plastificante-agente humectante que no deben ser una fuente de contaminación, y por lo tanto la glicerina es una opción común como materia prima.



**Figura 1.3** Productos elaborados con glicerina.<sup>6</sup>

La glicerina tiene grupos hidroxilos, pueden hacerse reaccionar a partir de un número inusualmente grande de derivados, uno, dos o tres de estos grupos hidroxilos puede ser sustituido por otros grupos químicos, permitiendo de este modo la síntesis de muchos derivados con diferentes propiedades diseñadas para aplicaciones específicas.

Estructuralmente, la glicerina tiene dos grupos hidroxilo primarios y uno secundario. Los grupos hidroxilo primarios generalmente son más reactivos que el grupo secundario y de los dos grupos principales, el primero que reacciona usualmente lo hace mucho más rápidamente que el segundo grupo hidroxilo, en cualquier reacción, sin embargo, el segundo y el tercer grupo hidroxilos van





a reaccionar con un mayor alcance antes que los grupos más reactivos sean agotados.

La gran mayoría de las aplicaciones de la glicerina como producto químico son consumidas por las industrias químicas. La clase industrial más importante de derivados son los ésteres, que se forman por reacción de glicerina con ácidos, generalmente a altas temperaturas. Entre estos son resinas alquídicas de ácidos grasos de cadena larga.

La glicerina tiene una combinación única de propiedades físicas. Aunque su reactividad química de la glicerina sea uno de los elementos básicos de la industria química de construcción. En estos procesos y productos, la función de la glicerina como un plastificante, humectante, disolvente, agente corporal, lubricante, etc. Se basan en sus propiedades físicas, algunas de las propiedades se resumen en la Tabla 1.1 En general, ninguna combinación química puede tener lugar en el tipo de aplicaciones mencionadas; por lo tanto, la estabilidad química es un requisito previo en la elección del material para impartir propiedades físicas específicas. La glicerina cumple con este requisito, ya que es altamente estable en condiciones normales de almacenamiento y uso, quedando exenta de colores, olor o sabor con el paso del tiempo. Sin embargo, no deben ser tratados o almacenados en recipientes de hierro o de cobre al menos que tengan los Inhibidores, ya que las sales de hierro y de cobre se catalizarán provocando la oxidación de la glicerina en esa condiciones.

Higroscopicidad es la capacidad de atraer la humedad del aire y mantenerlo, es una de las propiedades más valiosas de la glicerina. Es la base para su uso como un humectante y como un agente de acondicionamiento en muchas aplicaciones en donde tanto la glicerina y el agua que posee actúan como plastificantes. El efecto es dar a los productos la suavidad deseada, la flexibilidad y la cremosidad.



Para el uso de la glicerina se requiere de una alta pureza con características deseables para fines farmacéuticos y en alimentos. Su contenido del glicerol en soluciones acuosas es “no menos de 95%” tal como se define por la gravedad específica de 1.262 a 25°C, en donde se designa USP. En donde indica que la glicerina cumple con los estándares establecidos por Farmacopea de EE.UU. La designación USP tiene status legales oficiales en los Estados Unidos. La USP de la glicerina es comúnmente disponible en el mercado en los niveles de contenido de glicerol es de 96%, 99% y 99,5%. Las concentraciones superiores a 99,5% también están disponibles comercialmente [4].

Tabla 1.1 Propiedades de la Glicerina.<sup>4</sup>

<b>Peso molecular</b>	<b>92.09 g/mol</b>
<b>Gravedad específica (en el aire)</b>	1.2636(20°): 1.2620(25°C)
<b>Presión de vapor</b>	0.0025mm (50°)
<b>Punto de ebullición</b>	290°C (760mmHg)
<b>Puntos de ebullición a baja presión:</b>	152.0°C (5mmHg)
	166.1°C (10mmHg)
	181.3 °C (20mmHg)
	190.9 °C (30mmHg)
	198.0 °C (40mmHg)
<b>Punto de fusión</b>	18.17°C
<b>Punto de congelación (Eutéctico)</b>	(66.7% solución del glicerol) -46.5°C
<b>Viscosidad</b>	1499 centipoises (20°C)
<b>Índice refracción</b>	(N <sub>d</sub> <sup>20</sup> ) 1.47399
<b>Punto de inflamación</b>	(99% glicerol) 177°C
<b>Punto de fuego</b>	(99% glicerol) 204°C
<b>Calor de combustión</b>	397.0 Kcal/mol
<b>Valor de energía alimentaria</b>	4.32 Kcal/gramo
<b>Tensión superficial</b>	63.4 dinas cm (20°C) 58.6 dinas cm (90°C) 51.9 dinas cm (150°C)
<b>Coefficiente de expansión térmica (gravimétrico)</b>	0.0006115(15-25°C Intervalo de Temperatura) 0.000610(20-25°C Intervalo de Temperatura)
<b>Conductividad térmica</b>	0.000691 cal/seg.cm.°c (0°c)
<b>Calor molar de solución</b>	1381 cal
<b>Constante de disociación</b>	0.07 * 10 <sup>-12</sup>
<b>Constante dieléctrica</b>	42.48 (25°C; frecuencia actual=0.57* 106ciclos/seg)



### I.1.4 Esterificación del glicerol

La esterificación es una de las reacciones clásicas en la industria química, así como una de las vías más utilizada para la transformación de la glicerina. Cubre en las industrias varios tipos de reactivos y se aplica en una gran variedad de productos: farmacéutica, cosmética, alimentaria y polímeros.

Esta reacción se produce cuando un oxácido interacciona con un grupo hidroxilo, que normalmente suele ser un alcohol o un fenol. Los ésteres pueden proceder tanto de ácidos orgánicos como inorgánicos. La reacción de esterificación más habitual se da entre un ácido orgánico carboxílico ( $R\text{-COOH}$ ) y un alcohol ( $R'\text{-OH}$ ), obteniéndose un éster ( $R\text{-COO-R'}$ ) y agua. Normalmente, no llegan a desaparecer por completo los reactivos ya que la reacción es reversible.

La reacción de esterificación puede tener lugar en presencia o ausencia de un catalizador. Normalmente se utiliza un catalizador que acelere el proceso. No obstante, pese a que las reacciones catalíticas de esterificación son más convencionales, la esterificación térmica (en ausencia de catalizador) es siempre deseable, si no tuviera el inconveniente de ser bastante lenta y producirse a elevadas temperaturas. Por ejemplo, las propias reacciones de esterificación de la glicerina se suelen llevar a cabo a partir de  $150^{\circ}\text{C}$ , ya que por debajo de la misma, la velocidad de reacción es muy baja.

El glicerol tiene un gran potencial siendo un pilar muy importante para la biorefinería. Por consiguiente, una variedad de procesos catalíticos se han previsto para la valorización del glicerol por hidrogenólisis, eterificación, esterificación, oxidación, deshidratación, y así sucesivamente [11-12]. Como tal, uno de los posibles enfoques más prometedores es la catálisis de la

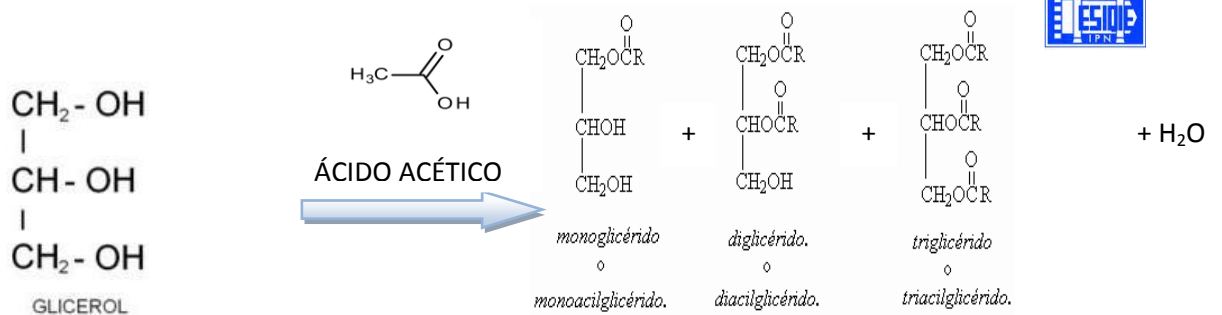


esterificación del glicerol con ácido acético para la formación de monoacilglicerol (MAG ), diacilglicerol (DAG ) y triglicéridos ( TAG ), debido a sus usos versátiles como aditivos para biocombustibles directamente o como precursores en la síntesis de poliésteres [13] .

La esterificación de alcoholes con ácidos orgánicos es de gran importancia ambiental e industrial, siendo empleado ampliamente en la síntesis de diversos ésteres de derivados bio-materias primas. El propósito de los investigadores en la esterificación de glicerol con ácido acético es para producir acetatos de glicerina como aditivos en los combustibles. Muchos investigadores describen esta reacción en condiciones de reflujo; esto es entre 120 y 140 °C [14-15]. Entre ellos, la Esterificación selectiva del glicerol con ácido acético (Figura 1.4) es probablemente uno de los procesos más estudiados en la literatura de esterificación, y por lo tanto se puede tomar como una reacción de modelo en este tipo de catálisis [13]. Convencionalmente, la esterificación de glicerol con ácido acético se lleva a cabo en la presencia de minerales ácidos de catalizadores. Sin embargo, las desventajas inherentes relacionados con un sistema homogéneo en la separación y purificación de los productos, lo que resulta en los problemas ambientales y económicos inconvenientes. Para hacer frente a estos problemas, un gran número de catalizadores sólidos ácidos se han desarrollado en los últimos años, tales como fluoruros de magnesio hidroxilados [16], sulfatados sobre carbono activado [17], los líquidos iónicos funcionalizados  $\text{SO}_3\text{H}$  [18], sílice mesoporosa con grupos de ácido sulfónicos [19], zeolitas [20] y heteropoliácidos [21-22]. A pesar de la eficiencia relativa de estos catalizadores en la esterificación de glicerol, muchos de ellos tienen baja densidad de sitios ácidos eficaces y tediosos protocolos de preparación, y una rápida pérdida de actividad catalítica. Además, la generación inevitable de agua como un subproducto de esterificación.



## CATALIZADORES BÁSICOS PARA LA ESTERIFICACIÓN DE LA GLICERINA



**Figura 1.4** Reacción global de la esterificación del glicerol con ácido acético.

Los ésteres de la glicerina con ácidos carboxílicos, los de mayor producción son los triglicéridos, de diversos ácidos, sobretodo ácidos resínicos, pero los de mayor interés en el futuro para la industria química son los monoglicéridos y diglicéridos, y en menor medida, los triglicéridos. De manera general, dichos ésteres son ampliamente utilizados en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica. No obstante, los ésteres de glicerina (mono- y di-) son también utilizados en otras industrias; un ejemplo de ello es la utilización de mono y diglicéridos de ácidos grasos como aditivos en los aceites lubricantes [23].

## 1.2 Catálisis

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador y las que desactivan la catálisis son denominados inhibidores. La catálisis es la parte de la química que trata de conseguir en un proceso el máximo grado de transformación y la mayor selectividad en el producto en el menor tiempo posible. Desde que Berzelius acuñó en 1835 la palabra catálisis del griego *katalyein*, que significa disminuir la fuerza o ablandar y se refiere aquí a la resistencia que ofrece la sustancia a sufrir transformación en un proceso.



### I.2.1 Catalizadores

Los catalizadores se han empleado por la humanidad durante más de 2000 años. Las primeras aplicaciones de catalizadores sirvieron para la fabricación de vino, queso y pan. Se observó que siempre era necesario agregar pequeñas cantidades de lote anterior para fabricar el lote siguiente. Sin embargo, no fue hasta 1835 que Berzelius comenzó a correlacionar observaciones realizadas con anterioridad por químicos y sugirió que las pequeñas cantidades de origen externo afectaban en forma considerable el curso de las reacciones químicas estas fuerzas misteriosas, que se atribuyó a una sustancia, se denominó fuerza catalítica. En 1884, Ostwald amplió la explicación de Berzelius indicando que los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de las reacciones químicas sin consumirse entre ellas mismas. Más de 150 años después de los trabajos de Berzelius los catalizadores desempeñan un papel económico importante en el mercado mundial.

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio. El catalizador generalmente modifica una velocidad de reacción promoviendo una ruta molecular distinta (“mecanismo”) para la reacción [24]. Un catalizador no puede cambiar el punto final de equilibrio establecido por la termodinámica pero puede aumentar la velocidad a la que alcanza dicho equilibrio.

El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en las cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprende los productos y así se restaura el sitio activo original y continuo el ciclo.





## I.2.2. Propiedades del catalizador

Debido a que la reacción catalítica ocurre en la interface entre el fluido y el sólido, es esencial que el área interfacial sea grande para lograr la velocidad de reacción significativa. En muchos catalizadores el área está dada por una estructura interna porosa (es decir, el sólido contiene muchos poros finos, cuya superficie constituye el área necesaria para una velocidad de reacción alta).

El catalizador que tiene un área considerable debido a sus poros se conoce como catalizador poroso. En ocasiones los poros son tan pequeños que sólo admiten moléculas pequeñas, pero impiden la entrada de las moléculas de gran tamaño. Los materiales con este tipo de poro se conocen como tamices moleculares, y se derivan de sustancias naturales, como ciertas arcillas y zeolitas, o bien totalmente sintéticos [24].

El agente activo es propiamente la sustancia catalítica y se produce en la aceleración de la reacción química.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades, que son los poros, cuyo objetivo principal es el extender el área del agente activo.

Los metales y la mayoría de los óxidos tienen poca superficie por unidad de masa; debido a que la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario aumentar esta propiedad [25].

## I.2.3 Catálisis heterogénea

La mayoría de las reacciones comerciales en que se apoya la industria química y petroquímica incluye catálisis heterogénea, un ejemplo claro es en Estados



Unidos, donde la fabricación de los productos depende de la catálisis heterogénea.

En la catálisis heterogénea el catalizador está en una fase, y los reactivos en otra diferente. La situación más común en la práctica de la catálisis heterogénea, es que el catalizador corresponde a un material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador. En el catalizador generalmente se encuentra en fase sólida y los reactivos pueden encontrarse en cualquier estado, por lo cual se va desarrollando la reacción, pueden ocurrir cambios de fase en los reactivos y productos. Esta última resulta de mayor importancia en la industria ya que tienen fenómenos superficiales, principalmente en absorción, por lo que los catalizadores empleados deben de tener buena porosidad y estabilidad mecánica y térmica.

En la actualidad una de las líneas de investigación más activa consiste en descubrir o sintetizar catalizadores sólidos. Puesto que el 90% de los procesos catalíticos de interés industrial utilizan este tipo de catálisis [26]. Permite procesos en continuo, que son mucho más ventajosos económicamente que los procesos por etapas. Otras ventajas significativas que ofrece la catálisis heterogénea es la facilidad para recuperar el catalizador, al encontrarse este en fase distinta a los productos y además estos pueden emplearse sobre un intervalo más amplio de condiciones de operación.

Una alternativa altamente interesante es la utilización de la catálisis heterogénea para la transformación de la glicerina en derivados con importantes aplicaciones en diversos sectores como los detergentes, productos farmacéuticos, productos químicos diversos o materiales de construcción [2-3, 11-13].

El uso de la catálisis heterogénea en la química industrial y más concretamente en el tratamiento de emisiones de contaminantes se muestra como una gran opción frente a los problemas de la contaminación ambiental por lo cual muestras sus



bondades como un medio eficiente para la descontaminación, remediación, reducción de productos contaminantes y desechos peligrosos. La aplicación heterogénea a la reducción de emisiones contaminantes generadas por vehículos automotores ha tomado demasiada importancia en los últimos años.

### I.3 Propiedades del MgO

El MgO es un compuesto cristalino con una red cristalina cúbica centrada en caras (fcc), con la estructura típica del cloruro de sodio. En esta estructura los átomos de Mg y O se alternan en un empaquetamiento de esferas cúbico simple como se muestra en la Figura 1.5, estando cada átomo rodeado por otros seis en los vértices de un octaedro regular con una densidad de  $3,576 \text{ g/cm}^3$  [27-28].

Durante la formación del óxido de magnesio, los dos electrones *s* del átomo de magnesio son transferidos al oxígeno, que de este modo, completa su orbital *p*. El resultado es un cristal de carácter iónico.

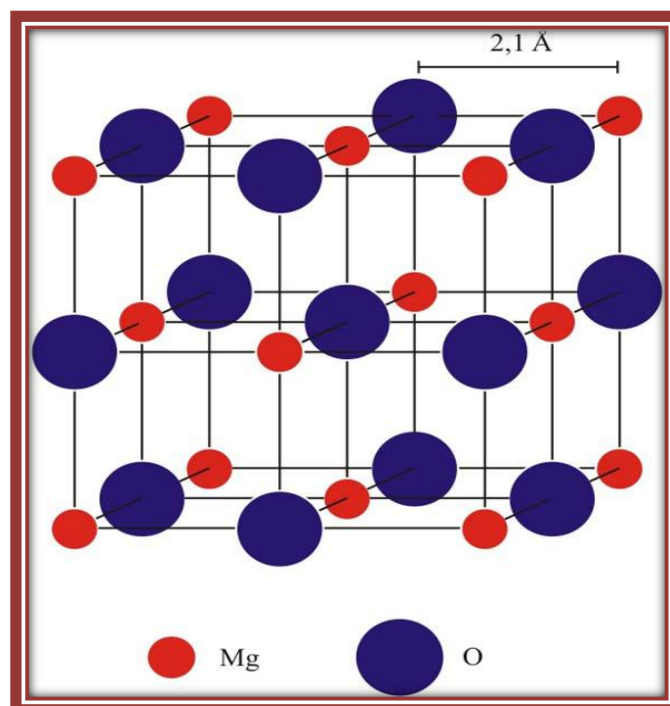


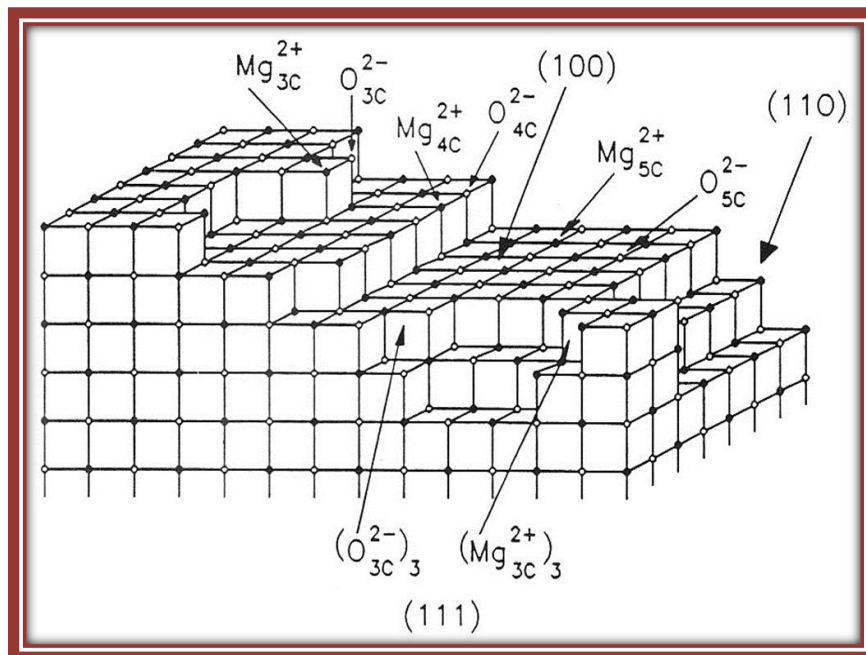
Figura 1.5 Estructura cristalina de MgO.<sup>28</sup>



La superficie contiene pares Mg-O de diferente índice de coordinación. Estos pares aparecen en las esquinas, en los bordes y en las aristas formadas por los planos con índice de Miller (100), (110) o (111) y se indican usualmente como  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ , siendo L igual a 3, 4 ó 5 (L= 3, esquinas; L= 4, bordes; L= 5, aristas). Los pares  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  de menor número de coordinación, conocidos como “defectos superficiales” serán más reactivos catalíticamente debido a su mayor insaturación y presentarán propiedades ácido-básicas características, diferentes a las de los pares ubicados en el plano (100), los cuales son pentacoordinados,  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  [28]. Los iones de Mg están expuestos en la superficie de las partículas primarias cristalinas como resultado de deshidroxilación. El tratamiento a altas temperaturas (por ejemplo, 600°C) da una superficie altamente deshidroxilada que expone muchos de estos sitios ácidos de Lewis.

Los sitios de superficie con basicidad fuerte son más altamente insaturados en las pentacoordinadas (figura 1.6). Las coordenadas tres y cuatro muestran los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  se han detectado por espectroscopía ultravioleta-visible y fotoluminiscencia en la superficie del MgO policristalino preparado a partir de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , después de calentar a 800 ° C. La ubicación de estos sitios altamente insaturados pueden estar en los bordes y las esquinas de planos (100).

Además de ser una base fuerte, la superficie altamente deshidroxilada MgO es un buen agente reductor [29].



**Figura 1.6** Esquema de la estructura superficial del MgO. (100), (110), (111): Índice de Miller; 3C, 4C, 5C: número de coordinación de los iones.<sup>28</sup>

#### I.4 Nuevas aplicaciones para los ésteres de glicerilo de ácidos grasos.

Los grupos conocidos derivados del glicerol son las moléculas monoglicéridos y diglicéridos provenientes ácidos grasos, generalmente abreviado a MAG y DAG respectivamente, después de las expresiones monoacilglicéridos y diacilglicéridos. Se añaden a las formulaciones cosméticas y alimentarias para preparar emulsiones que tiene componentes de diferentes polaridades.

Los principales reacciones son los glicéridos palmitatos, estearatos y oleatos (oleínas). Su producción industrial se lleva a cabo a través de la esterificación directa de la glicerina con ácidos grasos o a través de la glicerolisis o la hidrólisis de los triglicéridos, a partir de aceites vegetales o grasas animales, que son procesos que resultan en una mezcla de ésteres de mono-y diglicerilo. Una ruta alternativa que se está estudiando es la esterificación enzimática de ácidos grasos con glicerol que se considera un enfoque respetuoso del medio ambiente. Las condiciones para el proceso enzimático es encontrar un aumento de la



selectividad del monoglicérido, con resultados de aproximadamente 60%. Estos son buenos resultados al considerar las directrices de la Organización Mundial de la Salud para los agentes emulsionantes alimentarios requieren que estas mezclas comprenden al menos 70% de ambos mono-y Diglicéridos con un mínimo de 30% de Monoglicérido. Para obtener MAG con un alto pureza para el uso de aditivos de alimentos, se requiere una etapa de purificación por destilación [30].

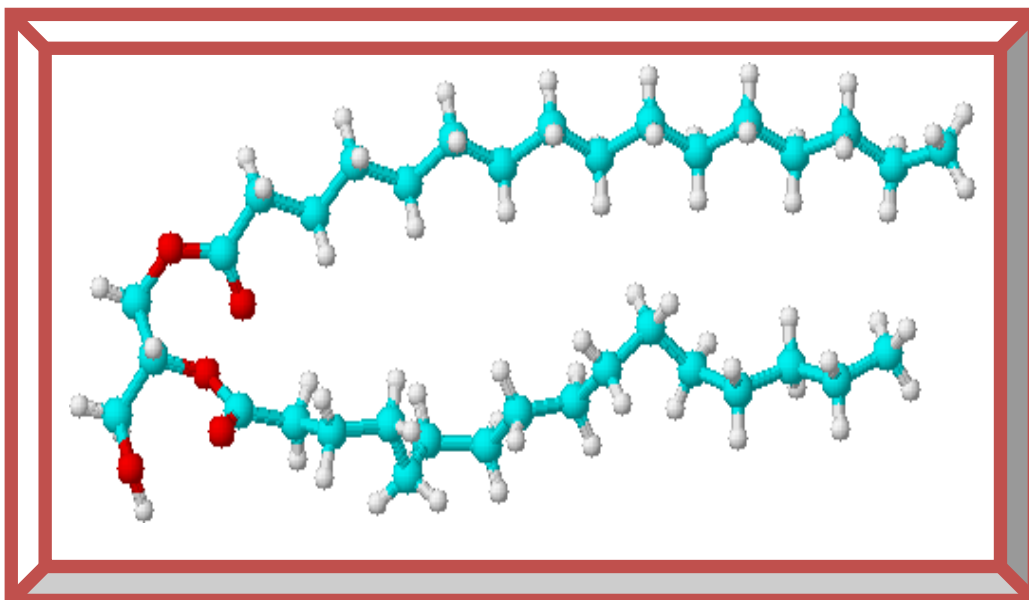
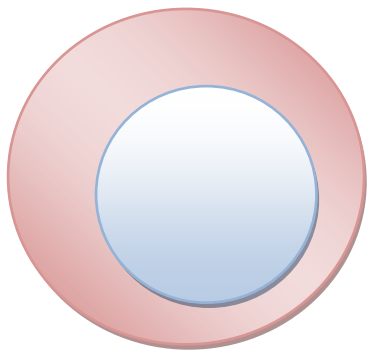
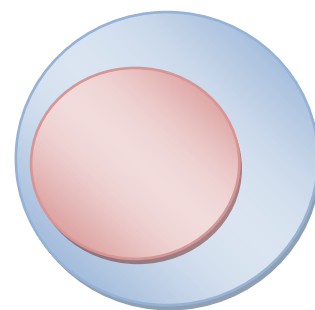


Figura 1.7 Molécula del Diglicérido (DAG)



# **CAPITULO II TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**



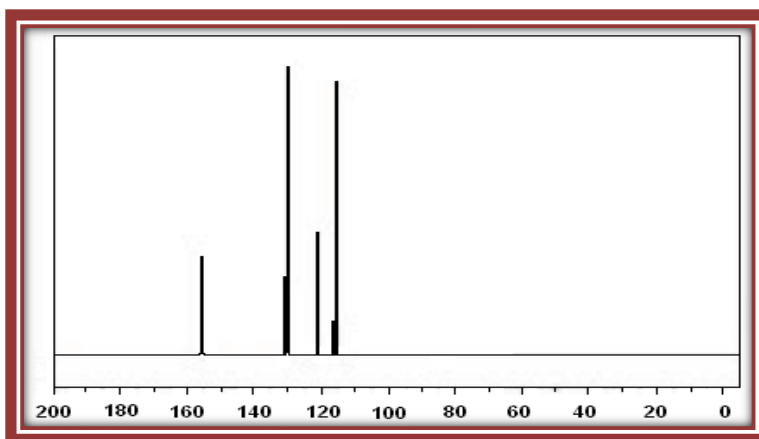




## CAPITULO II: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### II.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Las técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) son análisis indispensable para la química así como para otras ramas de la Ciencia. Con la espectroscopía de RMN se pueden identificar moléculas (espectro Figura 2.1), determinar su estructura o estudiar procesos dinámicos. Por ejemplo ha sido clave en la determinación de la estructura de proteínas en disolución y por otro lado, las técnicas de imagen de RMN son una herramienta indispensable en el diagnóstico en la medicina [31].



**Figura 2.1** Espectro de Resonancia Magnética.<sup>31</sup>

El fenómeno de RMN está basado en la absorción de ondas de radio por algunos núcleos de moléculas cuando éstas se encuentran sometidas a la acción de un campo magnético intenso y los factores que intervienen en dichos fenómenos son: la naturaleza de los núcleos, la energía de radiofrecuencia y la intensidad del campo magnético aplicado. [32].

La RMN se sustenta en tres elementos:

- a) El carácter magnético de los núcleos de las moléculas en estudio.



Muchos núcleos atómicos, debido al espín nuclear, presentan características magnéticas. En cierta manera se puede considerar que los núcleos se comportan como pequeños imanes.

b) La aplicación de un campo magnético intenso.

Cuando las moléculas en estudio están inmersas en un campo magnético, los niveles nucleares se desdoblan en varios niveles de energía. Cada uno de los niveles de energía que aparecen corresponde a diferentes orientaciones de los espines de los núcleos (pequeños imanes) respecto al campo magnético.

c) La iluminación de la muestra con radiación electromagnética.

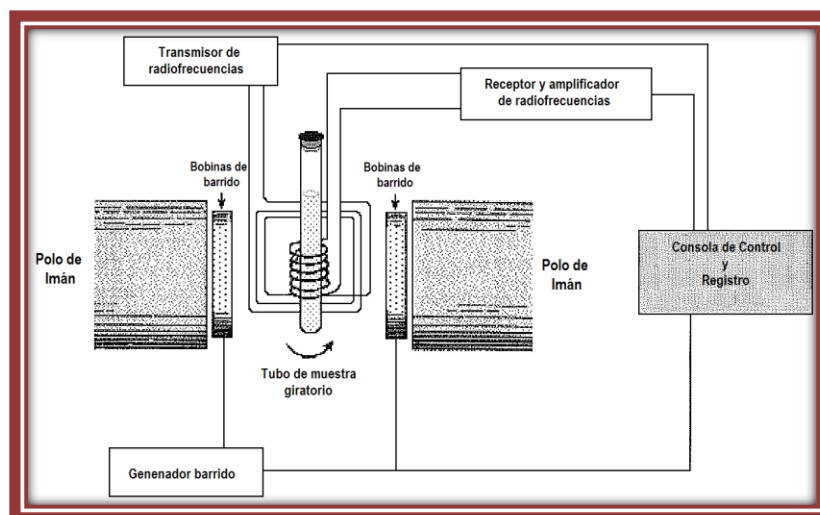
Como en otras técnicas espectroscópicas la iluminación de la muestra con la frecuencia adecuada de radiación hará que los núcleos pasen de un nivel a otro. La frecuencia de la radiación necesaria para producir este salto de nivel, dependerá del tipo de núcleo, del entorno químico de éste, del tipo de núcleos presentes en sus cercanías y del campo externo aplicado.

### II.1.2 Componentes principales del equipo RMN

Generalmente en espectroscopía se varía la frecuencia de la radiación incidente, hasta que se observa absorción. Sin embargo, en la espectroscopía RMN se tiene además la opción de mantener fija la frecuencia de la radiación y variar el espaciado entre los niveles, variando la magnitud del campo aplicado  $B$  hasta que se observe (absorción). En la Figura 2.2 se presenta un esquema de un equipo de RMN. La muestra se coloca en un tubo, que, algunas veces, se gira rápidamente para ganar homogeneización en la señal, aunque actualmente está en discusión el uso del giro, pues puede introducir errores. El tubo, a su vez, está situado entre los polos magnéticos que son los que generan el campo magnético. Hay un



emisor y un receptor de radiofrecuencia. La señal del emisor puede ser controlada para hacer un barrido de frecuencias. Con las bobinas de barrido se puede controlar un barrido del campo. Los equipos actuales de RMN se basan en la utilización de técnicas de transformadas de Fourier. B Se mantiene fijo y la muestra se ilumina con un pulso de radiofrecuencias de duración determinada y de alta potencia con frecuencia  $\nu_{rad}$ , un valor fijo en el intervalo de frecuencias de RMN del tipo de núcleo que se esté estudiando. El pulso dura varios microsegundos, debido a lo cual, se puede demostrar matemáticamente por una técnica llamada análisis de Fourier, que el pulso de radiofrecuencias es equivalente a un intervalo de frecuencias  $\Delta \nu$  en torno a  $\nu_{rad}$  y excita todas las posibles resonancias de RMN. La señal observada en el detector contendrá todas las frecuencias de resonancia y se analiza con un ordenador utilizando técnicas de transformada de Fourier. Este procedimiento permite muy alta resolución y trabajar con núcleos que con los procedimientos de señales muy débiles [31].



**Figura 2.2** Esquema de un Equipo de RMN.<sup>31</sup>

Las partes fundamentales de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear son las siguientes:

- ✚ Magneto y un generador de barrido (con la finalidad de poder hacer variar el campo en un intervalo pequeño)



- ✚ Transmisor de radiofrecuencia.
- ✚ Receptor de radiofrecuencia.
- ✚ Registrador, detector de fase, audio modulador e integrador.
- ✚ Soporte de muestra con giro (con objeto de aumentar la homogeneidad del campo magnético) [32].

### II.1.3 Estructura de los Espectros de RMN

Cuando los espectros de RMN se realizan a alta resolución, se observa que muchas de sus líneas presentan una estructura fina, que no depende del campo aplicado.

Cada núcleo de la molécula con  $I \neq 0$  puede interactuar magnéticamente con los Otros núcleos y por tanto modificar sus frecuencias de resonancia. Esta fuerza de Interacción se denomina constante de acoplamiento espín-espín,  $J$ , y se expresa en Hz.

- ✚ La constante de acoplamiento espín-espín es independiente de la intensidad del campo magnético aplicado.
- ✚ Si un núcleo es capaz de desdoblar la línea de resonancia de otro núcleo, el segundo núcleo desdoblará la línea del primero en igual medida. A la hora de interpretar o predecir los desdoblamientos, la casuística es muy variada y dependerá:

- 1.- Del número de núcleos implicados.
- 2.- Del valor de las constantes de acoplamiento de los núcleos implicados.
- 3.- De La diferencia entre los valores del desplazamiento químico de los núcleos implicados [31].



## II.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias orgánicas y de determinadas estructuras de muestras sólidas y líquidas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales, mediante la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), es llamado así porque en lugar de dispersar la radiación, utiliza un interferómetro del que se obtiene una señal llamada interferograma y que por medio de una computadora se procesan las ecuaciones de transformadas de Fourier dando un espectro de FTIR. En el cual se encuentra en un rango espectral de 400 a 10,000  $cm^{-1}$ . [33,34].

La espectroscopía Infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Por lo general presenta espectros complejos en el infrarrojo medio con numerosos máximos y mínimos que resulta útiles al efectuar comparaciones. En efecto, en muchos casos el espectro de infrarrojo en la región media, de un compuesto orgánico, proporciona una huella única, con unas características que se distinguen fácilmente de los modelos de absorción del resto de los compuestos; solo los isómeros ópticos absorben exactamente de la misma forma [34].

En la Figura 2.3 se muestra el equipo utilizado, para el análisis de las muestras en la espectroscopia infrarroja el cual es un Perkin Elmer acoplado a un ATR.



Figura 2.3 Equipo de Infrarrojo.

### II.2.2 Interferómetro de Transformación de FURIER

La radiación infrarroja, después de pasar la muestra, se puede analizar por medio de un interferómetro explorador de Michelson. Consiste de un espejo móvil, un espejo fijo, y un separador de haces. La radiación de la fuente infrarroja, se colima con el espejo y el haz resultante se divide en el separador de haces, con la mitad del haz pasando al espejo y la otra mitad reflejándose en el espejo móvil. Después de la reflexión, los dos haces se recombinan en el separador y para cada longitud de onda, se interfieren constructiva o destructivamente, dependiendo de la diferencia de trayectos ópticos entre los dos brazos del interferómetro. Con una velocidad constante del espejo, la intensidad de la radiación emergente para una cierta longitud de onda se modula en forma regular. En el caso de una fuente infrarroja de bandas anchas, El haz emergente es una mezcla compleja de frecuencia de modulación las cuales, después de pasar por el comportamiento de la muestra, se enfocan en el detector.

Esta señal del detector se muestra a intervalos muy precisos durante la exploración del espejo. Tanto la velocidad de muestreo como la velocidad de exploración, se controlan por medio de una señal de referencia del detector,

producida por modulación del haz del láser de Helio-Neón. A la señal, resultante se conoce con el nombre de interferograma y contiene la información requerida

Para construir el espectro por medio un proceso matemático llamado transformación de Fourier (figura 2.4) [35].

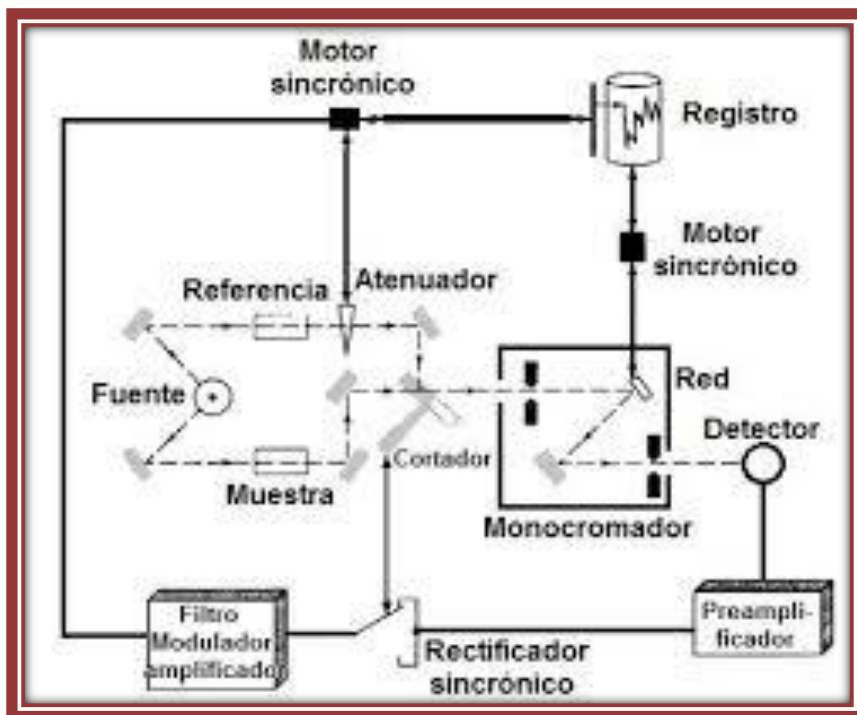


Figura 2.4 Esquema de un espectrofotómetro de doble haz de radiación IR.<sup>35</sup>

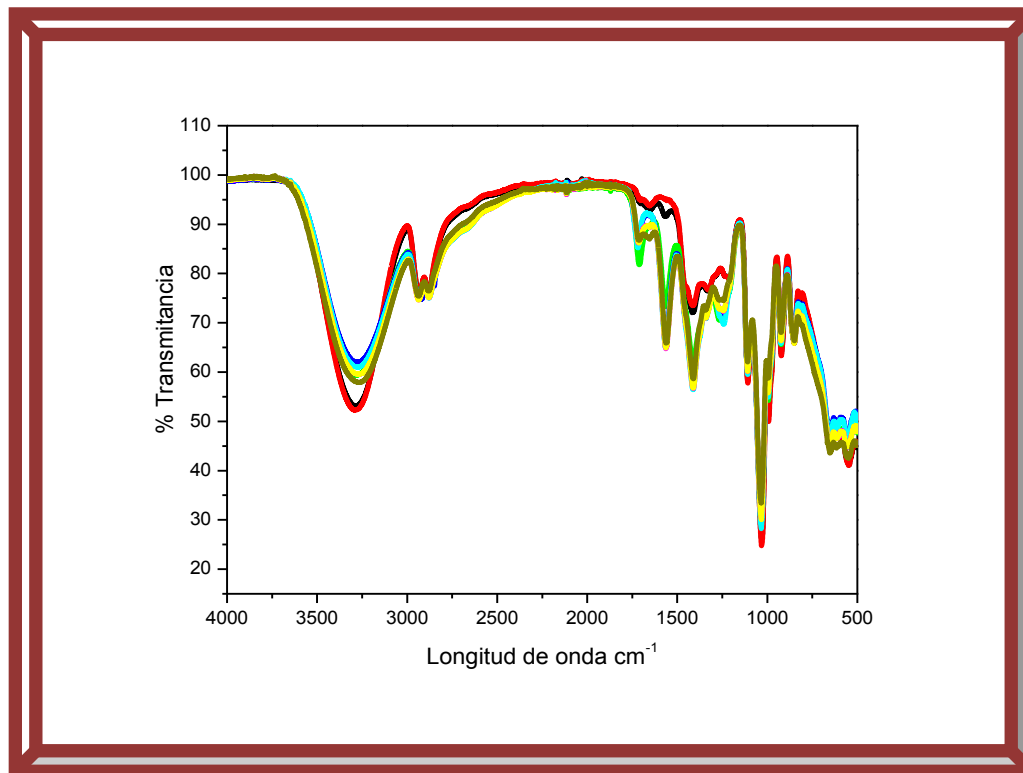
### II.2.3 Interpretación de los espectros

El espectro de IR proporciona información únicamente sobre la presencia de grupos funcionales en la molécula, por lo tanto, cuando se aplica el IR a compuestos ya conocidos y reportados por la literatura, la interpretación resulta relativamente sencilla porque es suficiente comparar el espectro en estudio de un determinado compuesto, con el reportado en la literatura. Si se trata de la identificación de una nueva, el IR proporciona información sobre grupos





funcionales y es necesario auxiliarse de otras técnicas espectroscópicas para determinar la estructura [34].



**Figura 2.5** Espectro IR de la reacción de Esterificación de la glicerina a diferentes tiempos.

### II.3 Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes de superficies a escala molecular, capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Al rastrear una muestra, tiene la capacidad de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se ha convertido en la técnica líder dentro de las técnicas de barrido de sonda. Sus posibilidades únicas como técnica de caracterización en la escala nanométrica y micrométrica ha sido ampliamente reconocida en la industria de los semiconductores y de almacenamiento electrónico.

El microscopio de fuerza atómica, que fue inventado en 1986, facilita la resolución de átomos individuales tanto como de superficies conductoras como aislantes. Su funcionamiento consiste en un estilete con un elemento en voladizo y sensible de fuerza, barre la superficie de la muestra de acuerdo con un patrón. La fuerza que actúa entre voladizo y la superficie de la muestra causa diminutas desviaciones, que se detectan mediante un sistema óptico. Como en el microscopio de efecto túnel, el movimiento de la punta, o a veces de la muestra, se logra mediante un tubo piezoeléctrico. Durante un barrido se mantiene constante la fuerza sobre la punta en el movimiento hacia arriba y abajo de la misma, en la cual proporciona la información topográfica. La ventaja del microscopio de Fuerza Atómica es que también funciona en muestras no conductoras.

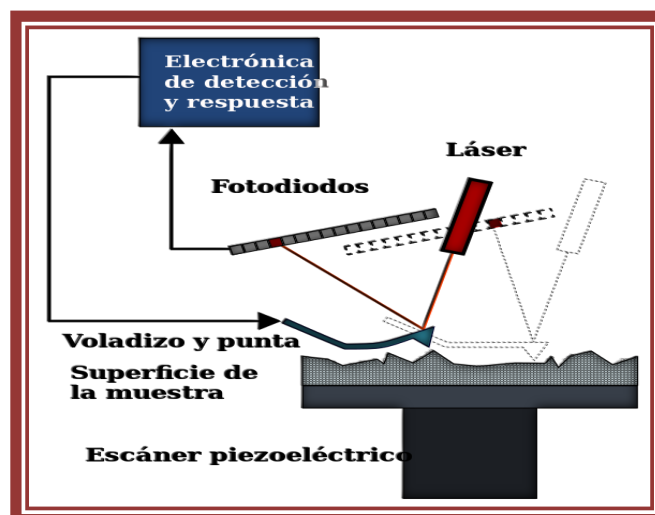


Figura 2.6 Escáner piezoeléctrico



### II.3.2 Sistema de control y retroalimentación

El láser incide sobre la punta de barrido. A medida que se hace el barrido correspondiente, se producirá una deflexión de la punta que se traducirá en un cambio en la posición de incidencia del láser en el fotodetector. El sistema rectifica, subiendo o bajando el tubo de barrido, de forma que el haz vuelva a incidir en el centro del fotodetector. El sistema también permite detectar movimientos laterales del haz del láser, monitorizándose así los fenómenos asociados a procesos de fricción que tienen lugar entre la punta y la superficie de barrido.

#### Puntas y Voladizo

El rendimiento de la microscopía de fuerza atómica depende definitivamente de las características físicas de la punta y el voladizo. En los primeros microscopios de este tipo, los voladizos se cortaban de láminas muy finas de metal y las puntas se fabricaban a partir de partículas de diamante pulverizado [36].

Las puntas que se emplean en AFM suelen ser de nitruro de silicio o de silicio. Las puntas de nitruro de silicio generalmente se emplean en el modo de contacto, mientras que las de silicio, son las más ampliamente empleadas tanto para el modo de contacto intermitente o “tapping” como para la mayoría de las aplicaciones de la microscopía de fuerza atómica. En el mercado se encuentran disponibles una gran variedad de puntas con distintas constantes de fuerza, frecuencias de resonancia, recubrimientos superficiales, longitud de la punta y espesor. En la Figura 2.7, se muestra una punta típica empleada, para operar en modo de contacto intermitente.

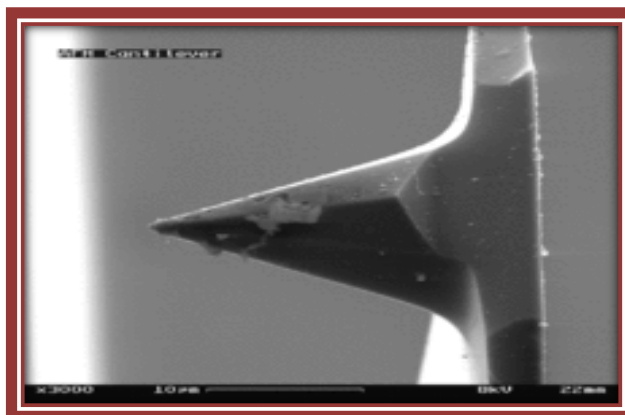


Figura 2.7 Punta que se emplea en el equipo de AFM

## II.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica con implicaciones en todos los ámbitos de la investigación científica que establece el estudio de la forma del comportamiento de las moléculas y sus vibraciones moleculares.

La espectroscopía Raman es un proceso en el cual los fotones incidentes sobre la muestra transfieren energía a los modos vibracionales moleculares. Este es un proceso coherente bifotónico en el cual una molécula simultáneamente absorbe un fotón incidente y emite un fotón Raman, acompañado de una transición de un nivel de energía a otro, dando lugar a un corrimiento de frecuencia (número de onda,  $\text{cm}^{-1}$ ) del fotón emitido. Ya que los niveles energéticos son únicos para cada molécula, los espectros Raman son químicamente específicos. Las bandas (picos) individuales en el espectro Raman son características de vibraciones moleculares específicas [37]. En general aparecerá un número de líneas que dan lugar a número de excitación vibracionales distintas dentro de la molécula. Estas líneas se denominan líneas de Stokes. Un segundo conjunto de líneas más débiles aparecen a frecuencia más altas, que el rayo incidente y se denominan líneas Anti-Stokes. Estas líneas representan la transferencia de energía de la molécula vibrocionalmente excitada a un fotón de la radiación incidente, volviendo la molécula al estado vibracional fundamental. (Figura 2.8).

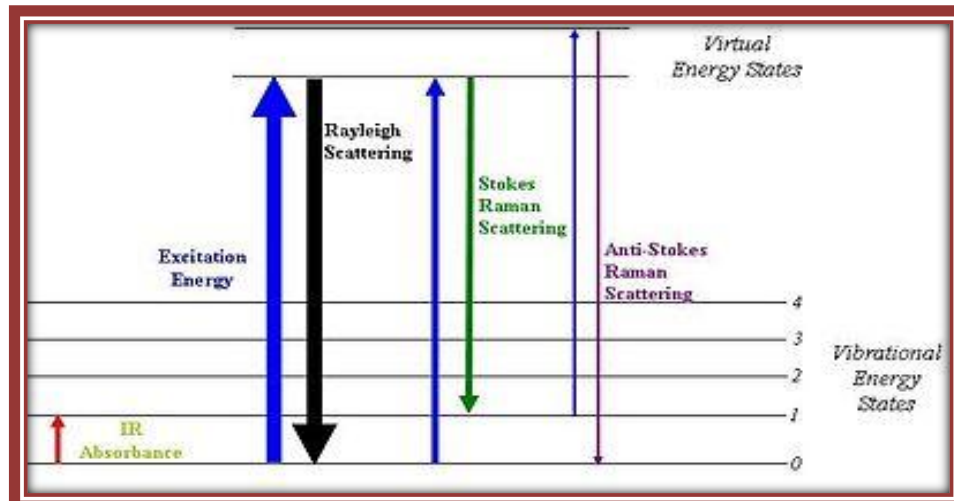


Figura 2.8 Origen de la difusión de Rayleigh y de Raman.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre  $90^\circ$ , con ayuda de espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito [36].

La mayoría de la luz dispersada es de la misma frecuencia que la fuente de excitación lo que se conoce como Rayleigh o dispersión elástica. Una cantidad muy pequeña de la luz dispersada ( $10^{-5}\%$  de la intensidad de la luz incidente) se desplaza en la energía de la frecuencia láser debido a las interacciones entre las ondas electromagnéticas incidentes y los niveles de energía de vibración de las moléculas en la muestra. En general, los espectros de Raman se representan con respecto a la frecuencia de láser de tal manera que la banda de Rayleigh se encuentra en  $0 \text{ cm}^{-1}$ . En esta escala, las posiciones de las bandas se encuentran en las frecuencias que corresponden a los diferentes niveles de energía de las vibraciones de grupos funcionales. El espectro Raman puede ser interpretado similar al espectro de absorción de infrarrojos [36].

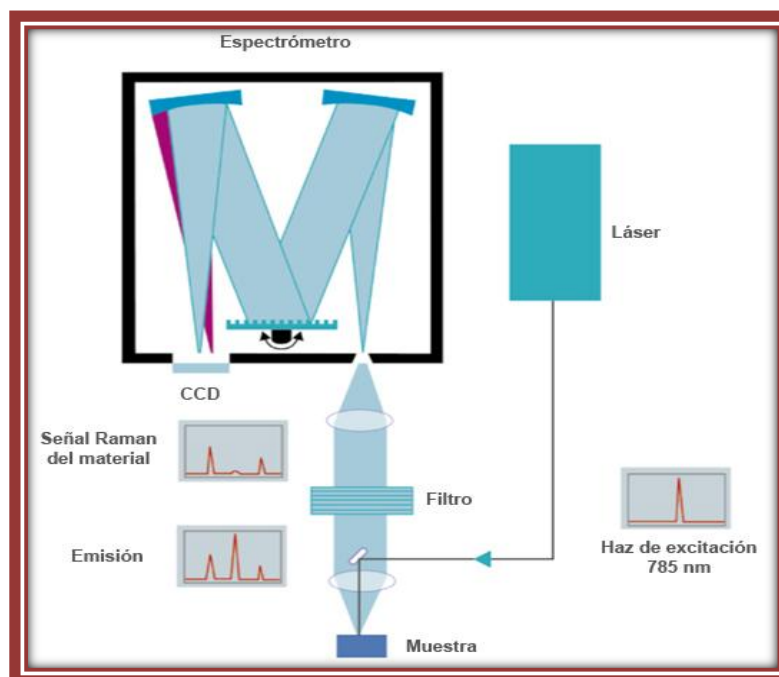
## II.4.2 Instrumentos de la espectroscopía Raman

Los instrumentos para la espectroscopia Raman moderna constan de una fuente láser, un sistema para iluminar la muestra y un espectrómetro apropiado. Sin embargo, las características de funcionamiento de estos componentes son más rigurosas que para los espectrómetros moleculares que ya se describieron debido a la inherente debilidad de la señal de difusión de Raman comparada con la señal producida por la difusión de Raleigh [36].

Un sistema de espectroscopía Raman normalmente consta de cuatro componentes principales:

- ✚ Fuente de excitación (láser).
- ✚ Sistema de iluminación de la muestra.
- ✚ Longitud de onda de selección (Filtro o espectrofotómetro).
- ✚ Detector (Fotodiodos, CCD o PMT).

En la siguiente Figura 2.9 se muestran los componentes principales.



**Figura 2.9** Esquema de un equipo Raman.



Las fuentes utilizadas en la espectroscopía Raman moderna son casi siempre rayos láser porque su alta intensidad es necesaria para producir la difusión Raman lo suficiente intensa como para poderse medir con una relación señal-ruido razonable [37]. Se emplean láseres que emiten en la región azul y verde del espectro, por lo tanto, las fuentes de ion argón y criptón son las elegidas.

## II.5 Difracción de Rayos X

La espectroscopía de rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión absorción, difusión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Los métodos de fluorescencia de rayos X y absorción de rayos X son muy utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están aproximadamente  $10^{-5}$  Å a  $100$ Å; pero la espectroscopía de rayos X ordinaria se limita a la región de casi  $0.1$  Å a  $25$  Å ( $1$  Å =  $0.1$  nm =  $10^{-10}$  m) [36].

La difracción de rayos X es utilizada en dos áreas principales, para la caracterización de huellas digitales de los materiales cristalinos y la determinación de su estructura. Cada sólido tiene su patrón de polvo de rayos X característico único, que puede ser utilizado como una “huella digital” para su identificación. Una vez que el material ha sido identificado, la difracción de rayos X puede ser utilizada para determinar su estructura. La difracción de rayos X es un método de caracterización en química y en la ciencia de los materiales sólidos, ya que proporciona información sobre las estructuras, fase, orientaciones cristalinas



(textura) y otros parámetros estructurales, tales como el tamaño promedio, cristalinidad y defectos en los cristales [38].

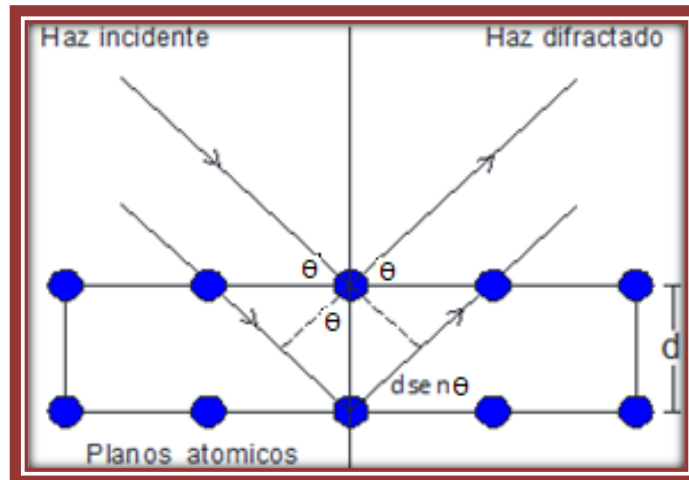


Figura 2.10 Reflexión de rayos X a partir de dos planos de átomos en un sólido.<sup>39</sup>

## II.5.2 Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [36].

Se considera que una estructura cristalina ésta construida por capas o planos, las cuales actúan como un espejo semi-transparente. Los rayos X tienen una longitud de onda similar a las distancias entre estos planos. Se pueden reflejar de manera



que el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. Llamamos a este comportamiento difracción y es descrito por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta.$$

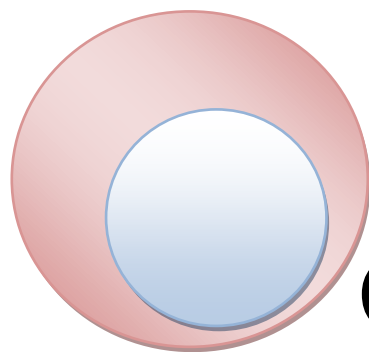
Donde  $d$  es la separación entre los planos atómicos en la fase cristalina y  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X. La intensidad de los rayos difractados se mide como una función del ángulo de difracción  $2\theta$  y la orientación cristalina del espécimen [38].

Todos los planos tienen una distancia  $d$ , y se detecta a diferentes ángulos, los resultados serán diferentes según la estructura del espécimen que estamos midiendo, es entonces cuando podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes “picos” que son las reflexiones de cada fase [39].

Difracción de Rayos X (DRX) esta técnica se llevó a cabo en un Difractómetro Panalytical Modelo X’Pert MRD (Figura. 2.10). Para realizar esta prueba se prepararon pastillas de los catalizadores, las cuales fueron colocadas en el equipo para su análisis y su estructura.



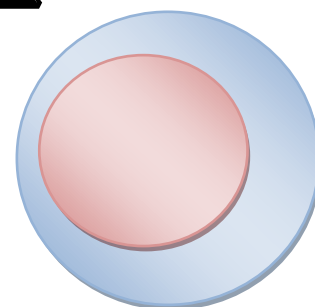
**Figura 2.11** Difractómetro Panalytical, modelo X Pert MRD.<sup>39</sup>



# **CAPITULO III**

# **DESARROLLO**

# **EXPERIMENTAL**





## CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

### III.1 Esterificación del Glicerol con Ácido Acético

Los enfoques importantes, de la reacción de esterificación del glicerol con ácido acético para la formación de monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) y triglicéridos (TAG) son debido a sus usos versátiles como aditivos para biocombustibles, y de igual forma como materia prima para formulaciones cosméticas y alimentarias para preparar emulsiones. La esterificación de alcoholes con ácidos orgánicos es una conversión de mucha importancia ambiental e industrial, siendo empleado ampliamente en la síntesis de diversos ésteres de derivados bio-materias primas. Entre ellos, la esterificación selectiva de glicerol con ácido acético.

En la selección de los catalizadores para la reacción de esterificación del glicerol con ácido acético, se determinó por la simplicidad y los buenos resultados que ofrece a la reacción. Por lo cual la elección del catalizador de MgO nos proporciona sus propiedades y su basicidad, para obtener el estudio de una catálisis heterogénea y el desarrollo experimental de la esterificación del glicerol.

### III.2 Síntesis de Los catalizadores MgO a diferentes Concentraciones

#### Reactivos:

- $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Q.P.
- KOH Q.P.
- $\text{H}_2\text{O}$

Para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores de MgO a diferentes concentraciones, se obtuvo las siguientes cantidades de los reactivos, para la preparación de las soluciones de  $\text{KOH-Mg}(\text{OH})_2$  en cual se presentan en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 respectivamente.



**Tabla 3.1** Cantidades de los reactivos para la preparación de la solución de KOH-Mg(OH)<sub>2</sub> 1M.

<b>SOLUCIÓN 1M</b>	
<b>KOH</b>	14 gr
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	15 gr
<b>H<sub>2</sub>O</b>	250 ml

**Tabla 3.2** Cantidades de los reactivos para la preparación de la solución de KOH-Mg(OH)<sub>2</sub> 2M.

<b>SOLUCIÓN 2M</b>	
<b>KOH</b>	28 gr
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	15 gr
<b>H<sub>2</sub>O</b>	250 ml

**Tabla 3.3** Cantidades de los reactivos para la preparación de la solución de KOH-Mg(OH)<sub>2</sub> 3M.

<b>SOLUCIÓN 3M</b>	
<b>KOH</b>	42 gr
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	15 gr
<b>H<sub>2</sub>O</b>	250 ml

El procedimiento para la elaboración de las soluciones de KOH-Mg(OH)<sub>2</sub>, es el mismo para las tres concentraciones, a diferencia del peso de los reactivos.

### Preparación de soluciones

➤ Solución de Mg(OH)<sub>2</sub>

Pesar los reactivos Mg(OH)<sub>2</sub> de acuerdo a la concentración, como se indican en las Tablas (3.1, 3.2 y 3.3) y aforar a 150ml con agua destilada.

➤ Solución KOH de acuerdo a la concentración.



Pesar las lentejuelas de KOH, como se indica en las tablas a diferentes concentraciones y disolver en un vaso precipitado de 200ml en agua destilada con agitación constante para la homogenización de la mezcla.

Por último se mezclaron las dos soluciones y se afora en un matraz de 250ml. Se procedió con una agitación constante para obtener homogenizada la solución, la cual se sometió a calentamiento con una temperatura de 125 °C durante 8 hr, obteniendo la solidificación de las soluciones. Las tortas obtenidas se dejaron secar por 24 hr, y luego se sometieron a trituration y al final se etiquetaron con los datos correspondientes. El procedimiento se ilustra en el siguiente diagrama.



**Figura 3.1** Diagrama del procedimiento experimental de los catalizadores.



### III.3 Tratamiento Térmico

El principal objetivo del tratamiento térmico es descomponer el precursor, previamente secado, en el catalizador final (óxido simple ó mixto) de manera tal que el mismo posea las características texturales y estructurales deseadas.

La descomposición térmica del precursor es una etapa, que se realiza en atmósfera y temperatura controlada, resulta ser de suma importancia para la creación de la porosidad y textura del catalizador, debido principalmente a la pérdida de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ó moléculas complejas en forma de gases. La descomposición térmica provoca modificaciones estructurales considerables y es afectada por la naturaleza del precursor, siendo el precursor óptimo aquel que permita obtener por descomposición térmica la textura ideal (superficie específica, diámetro y volumen de poro).

Se llevó a cabo el tratamiento térmico a los catalizadores  $\text{KOH}-\text{Mg}(\text{OH})_2$  con diferentes concentraciones y el de referencia  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  durante una calcinación de 4hr.



Figura 3.2 Tratamiento Térmico.



Durante el tratamiento térmico se provoca la descomposición térmica  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en donde se produce una evolución gaseosa, fundamentalmente la remoción de agua, pero también la liberación de otros gases fisisorbidos como dióxido de carbono y oxígeno, dando origen a la estructura del  $\text{MgO}$ . La calcinación favorece la capacidad de los sitios de iones de tipo  $\text{O}^{2-}$  de la superficie del  $\text{MgO}$ , de donar su par de electrones para formar el respectivo óxido de metal, el cual otorga al sólido mejores características básicas; sin embargo, mayores incrementos en la temperatura de calcinación, hacen que estos sitios donde se forma el óxido, empiecen a ser inestables, tiendan a reorganizarse y desaparecer. Esto ocasiona que el número de sitios básicos en los catalizadores calcinados a temperaturas superiores a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sea muy bajo [29]. Por tal motivo la calcinación se lleva a cabo a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

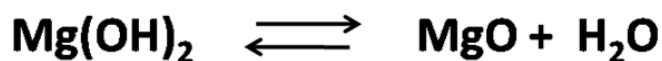


Figura 3.3 Descomposición térmica del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{MgO}$ .<sup>29</sup>

### III.4 Desarrollo experimental de la esterificación del glicerol con catalizadores básicos a diferentes concentraciones.

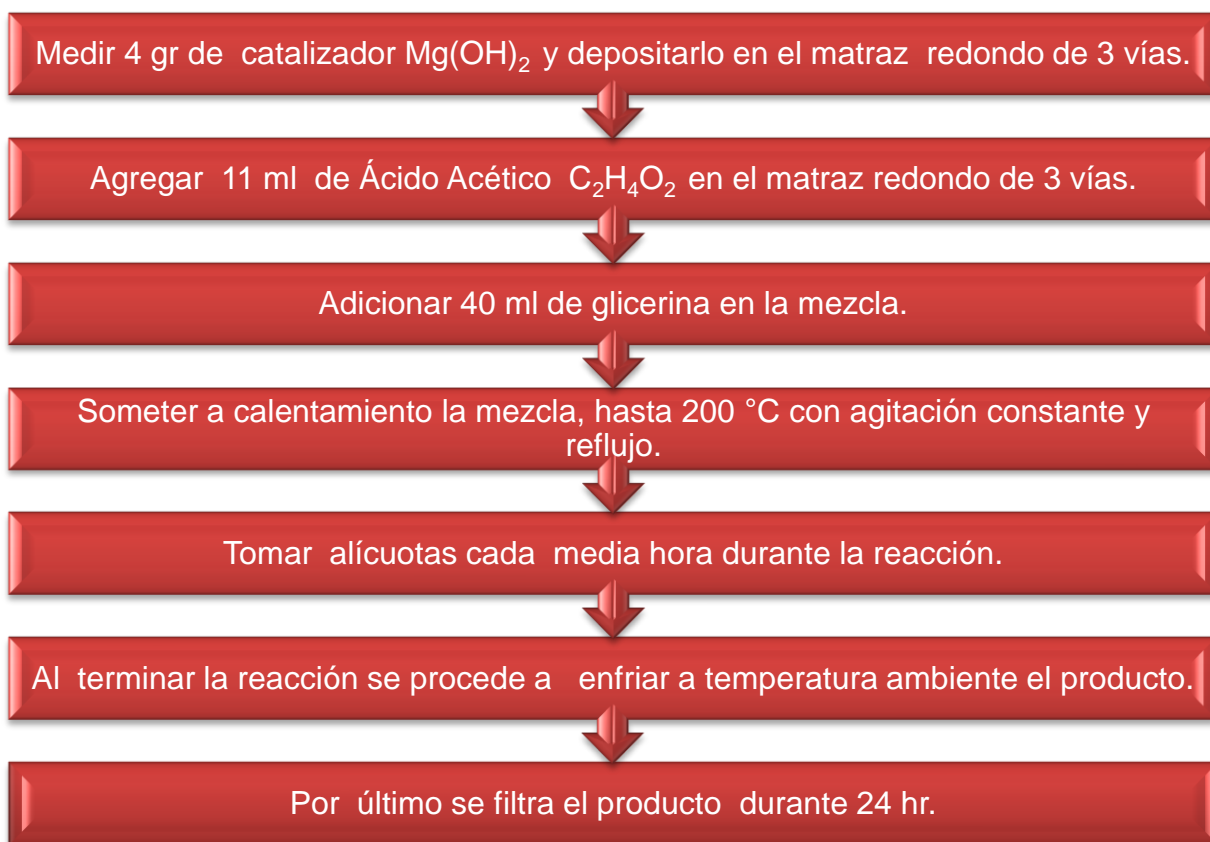
Para el desarrollo experimental de la esterificación del glicerol se ocuparon cuatro catalizadores que se muestran en la Tabla 3.4. Las cantidades de los reactivos y el procedimiento fue el mismo para las cuatro reacciones de esterificación del glicerol.





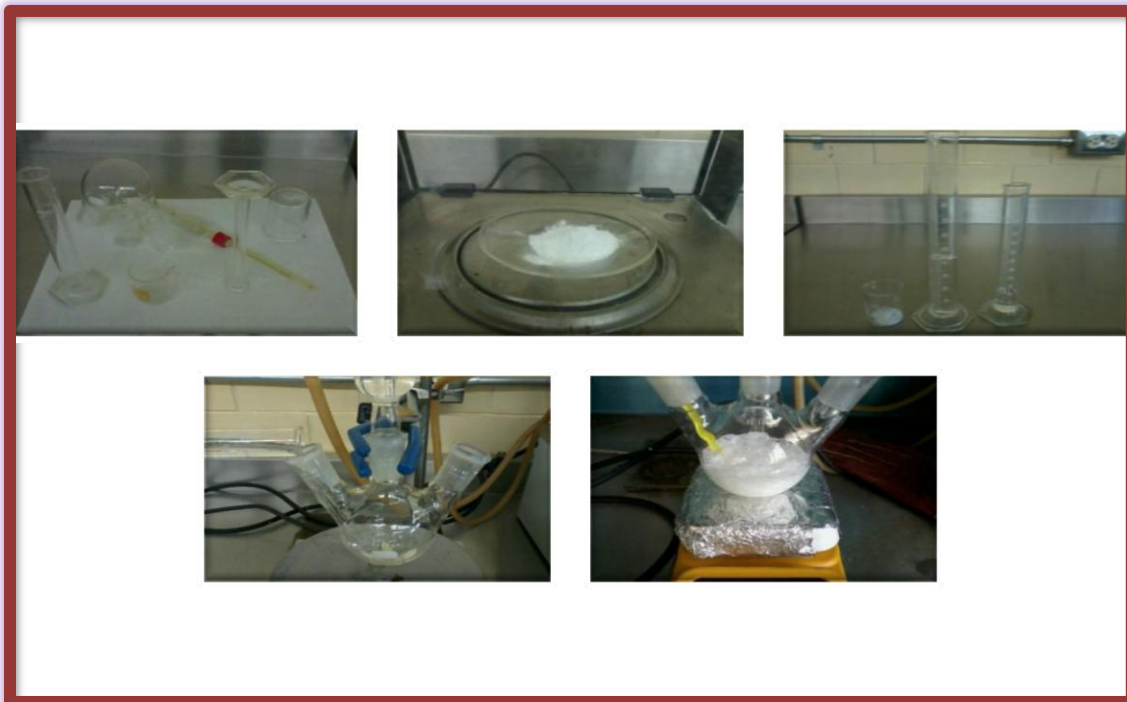
**Tabla 3.4** Catalizadores

CATALIZADOR Mg(OH) <sub>2</sub>	CONCENTRACION
1	REFERENCIA
2	1 M
3	2 M
4	3 M



**Figura 3.4** Diagrama de Procedimiento

Para llevar a cabo la reacción se procede a medir las cantidades de los reactivos, 4 gr de catalizador se depositan en un matraz redondo de tres vías que actúa como un reactor (de 250ml), posteriormente se agrega 11 ml de ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) y por último 40 ml de glicerina.



**Figura 3.5** Imágenes del procedimiento de la reacción de Esterificación del glicerol.

Una vez que se montó el equipo como se muestra en la Figura 3.6, se deja calentar la mezcla a una temperatura de 200°C por tres horas y media, con agitación magnética y reflujo.



**Figura 3.6** Montaje del equipo

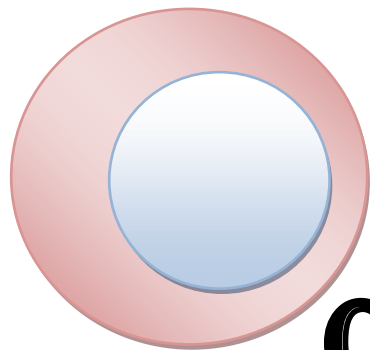


Para obtener un monitoreo de la reacción se tomaron alícuotas cada media hora durante la reacción, posteriormente las muestras se colocaron en baño maría con aceite para quitarles el excedentes de ácido acético.

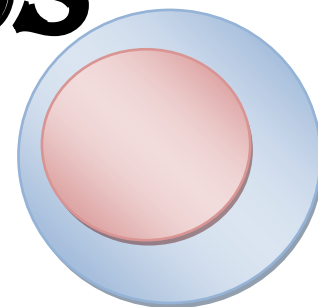
El procedimiento del monitoreo es el mismo para las cuatro reacciones como se ven en el siguiente diagrama y por último las soluciones obtenidas se filtraron.



**Figura 3.7** Muestras de los productos de la reacción, obtenidas cada media hora y el procedimiento de baño maría con aceite para la evaporación del excedente de ácido acético.



# CAPITULO IV DISCUSIÓN Y RESULTADOS





## CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y RESULTADOS

### IV.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

En la Figura 4.1 se muestran los espectros infrarrojos para los diferentes sistemas de MgO de igual forma se observan cambios en el perfil de las señales atribuidos al KOH de todos los sólidos preparados. El catalizador de MgO no presenta banda debida al agua y ( $\text{OH}^{-1}$ ) superficiales en el material. Alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$  se presentan señales correspondientes a enlaces Mg-O. La muestra impregnada con 1% de KOH presenta las mismas señales que el MgO, pero en la región de  $1097$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  aparecen señales correspondientes a la adición del KOH y que pueden ser debidas a  $\text{CO}_3$  unidos al enlace de hidrógeno de los ( $\text{OH}^{-1}$ ) superficiales del material y puede verse también que hay un incremento en la intensidad de estas señales cuando el material fue impregnado con mayor concentración de KOH.

El modo de vibración  $\nu_1$ , ubicada a  $1056\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una vibración simétrica del ion  $(\text{CO}^{-2})_3$  libre normalmente invisible en el Infrarrojo pero activo en Raman, sin embargo la formación del ión  $(\text{CO}^{-2})_3$  superficial ligado al metal hace que esta vibración sea asimétrica y por lo tanto visible y desplazada ligeramente de su valor habitual  $1041\text{ cm}^{-1}$  [40].

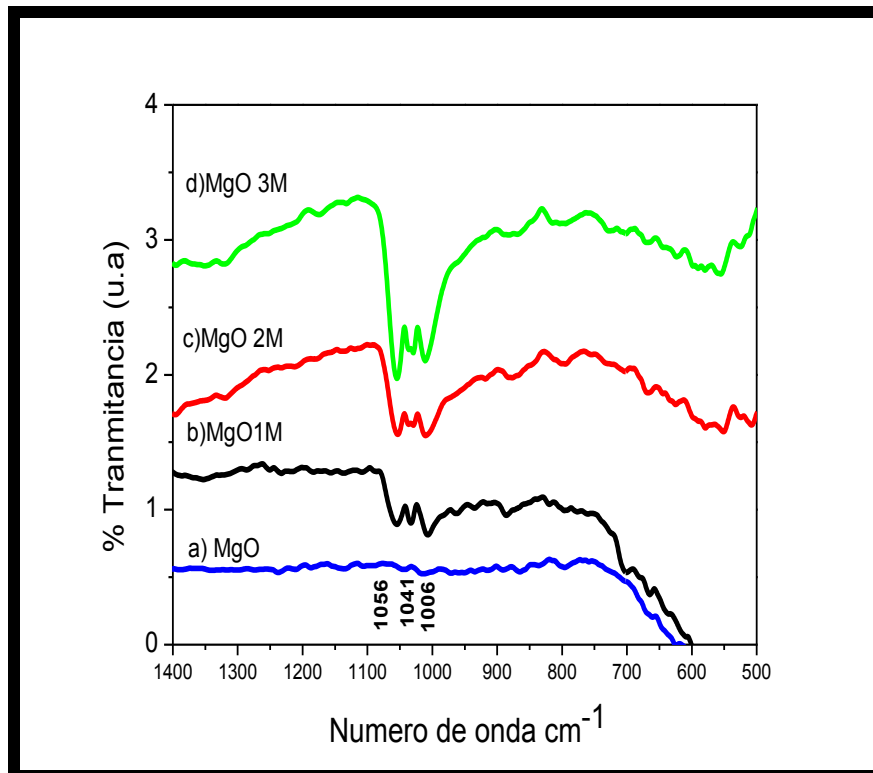


Figura 4.1 Espectros de FTIR de a) MgO, b) MgO-1%, c) MgO-2% KOH d) MgO-3% KOH

## IV.2 Espectroscopia Raman

Por espectroscopia Raman (Figura 4.2) se puede observar que en el rango de  $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  se presentan señales asimétricas de O–C–O y a  $1320\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$  enlaces asimétricos del enlace O–C–O. También entre  $1510\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  se pueden ver las bandas debidas a este tipo de vibración. Especies bidentadas son mostradas a  $\sim 1512\text{ - }1530\text{ cm}^{-1}$ ;  $1310\text{ - }1245\text{ cm}^{-1}$ ; y a  $1099\text{ cm}^{-1}\text{ - }850\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, debidas también a especies carbonatos. Otras bandas debidas a especies también a carbonatos son mostradas en un rango de  $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  y a  $1166\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, también pueden ser debidas a la fuerte adsorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie del material. El enlace a  $1099\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignado a  $\text{CO}_3$  unidos al enlace de hidrógeno de los  $(\text{OH}^{-1})$  superficiales del material, de esa



manera se pudo saber cualitativamente el carácter básico de los materiales. La Figura 4.2a se muestran especies bidentadas para el catalizador MgO-KOH 1M,

enlaces asimétricos de O–C–O. pueden también pueden ser observados. En los espectros es posible observar especies de CO<sub>2</sub> en la región comprendida de 2000 a 2354 cm<sup>-1</sup> y en la región de 1245-1912 cm<sup>-1</sup>, también debidas a especies carbonato. El catalizador MgO-KOH 2M (Figura 4.2b) presentan tres espectros tomados en diferente región del catalizador. En la Figura 4.2b se presenta los espectros con similares asignaciones al catalizador MgO-del KOH1M, mostrando como única diferencia la intensidad de las señales. La figura 4.2c se muestra también espectros Raman tomados en varias regiones del material para el catalizador MgO-KOH3M, el primer espectro tomado de una región del material con banda similares e intensas a las observadas en los catalizadores MgO-del KOH1M y MgO-del KOH2M, y los otros dos espectros de MgO-del KOH3M, tomadas de otras dos regiones solo una intensa señal a 1099 cm<sup>-1</sup> es observada, debida a la interacción con los carbonatos, finalmente la Figura 4.2d se muestra el espectro Raman de MgO usado de referencia mostrando únicamente la señal de la interacción con los carbonatos [41].

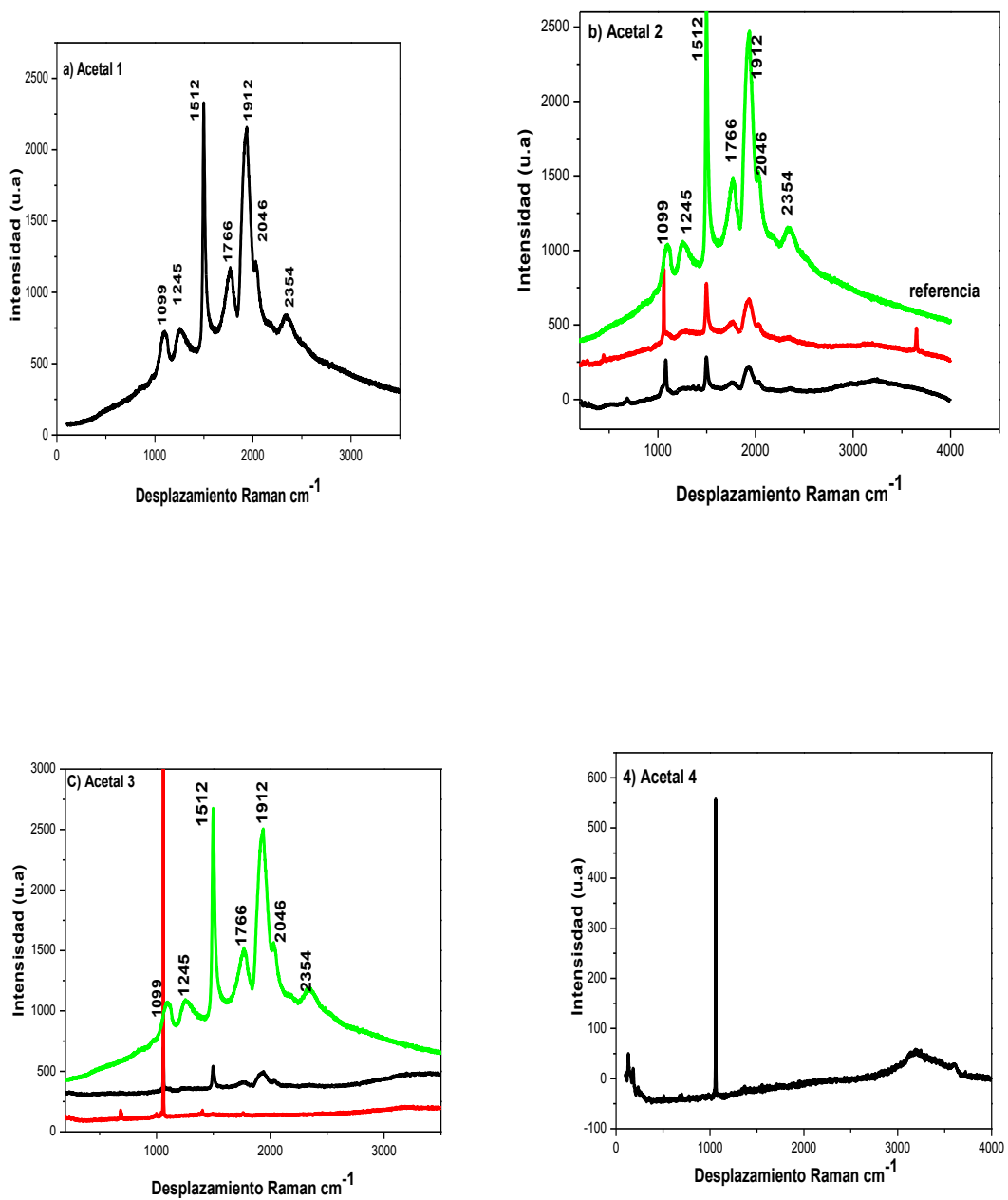


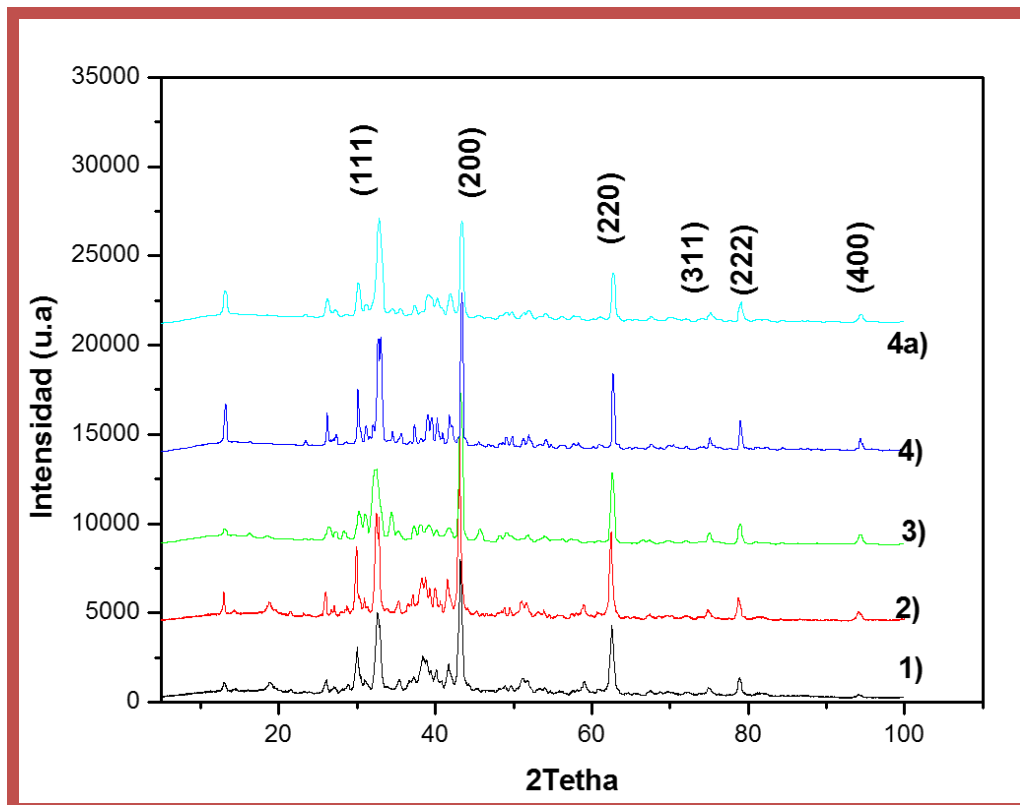
Figura 4.2 Espectros de Raman de a) MgO-1% KOH, b) MgO-2% KOH c) MgO-3% KOH d) MgO.



### IV.3 Espectros de difracción de Rayos X

La Figura 4.3 muestra los patrones de difracción de DRX para el MgO, en el rango de 10-100 en  $2\theta$ . El MgO presenta una estructura cristalina como el NaCl. La Figura 4.3 se muestra espectro de DRX para el magnesio puro, se observan los planos cristalinos siguientes: (111), (200), (220), (311), (222) y el (400). Observe que todas las muestras presentan los mismos picos y similar cristalinidad correspondientes al MgO [42-43].

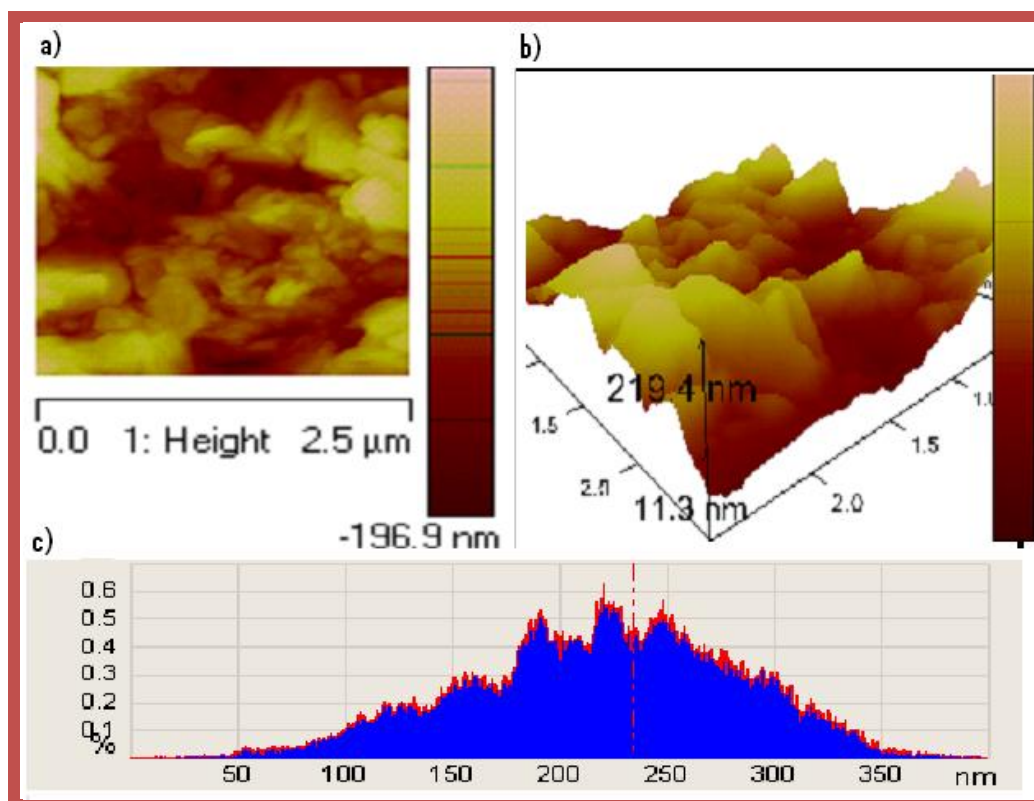
En las preparaciones se trató al MgO con diferentes concentraciones molares de KOH, es por ello que solo son mostrados los planos correspondientes al MgO en todas las preparaciones.



**Figura 4.3** Espectros de difracción de Rayos X de 1) MgO, 2) MgO-1% KOH, 3) MgO-2% KOH, 4) MgO-3% KOH

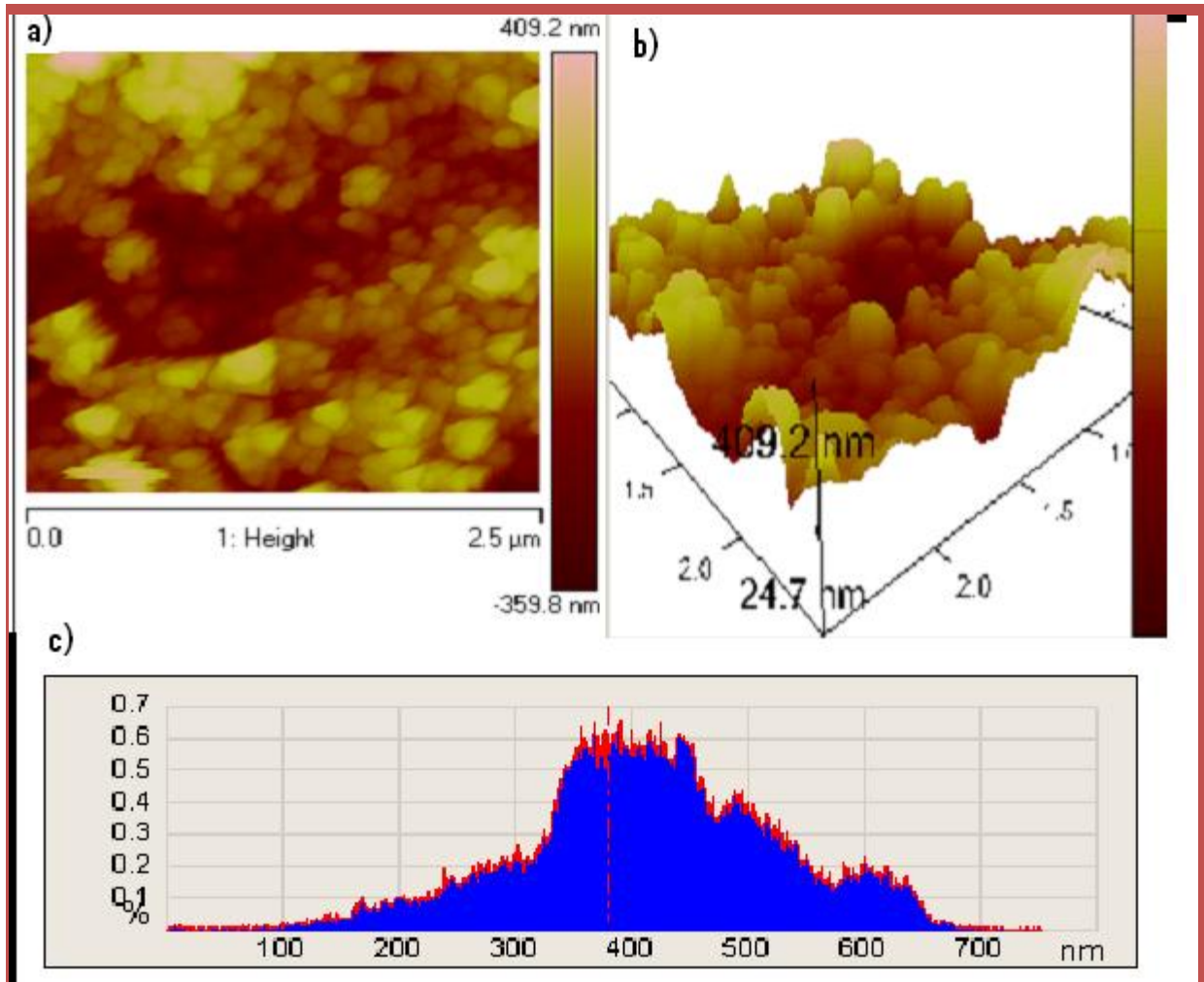
#### IV.4 Caracterización por Fuerza Atómica.

Fuerza atómica es una técnica de caracterización que nos ayuda a estudiar la topografía de los materiales. En la Figura 4.4a se observa la topografía para la preparación del óxido de MgO. La topografía del material muestra la formación de pequeñas barras en un rango de diámetro de 113 a 215 nm. El tamaño de las estructuras también fue medido por el Software Imagen J mostrando un tamaño similar al medio por fuerza atómica. En la Figura 4.4b con la imagen de MgO en tercera dimensión se presenta el grosor y rugosidad del material, se observa un material muy rugoso. Finalmente se presenta un histograma con el tamaño de partículas obtenido para esta muestra y se observa un tamaño máximo de partícula de 250nm.



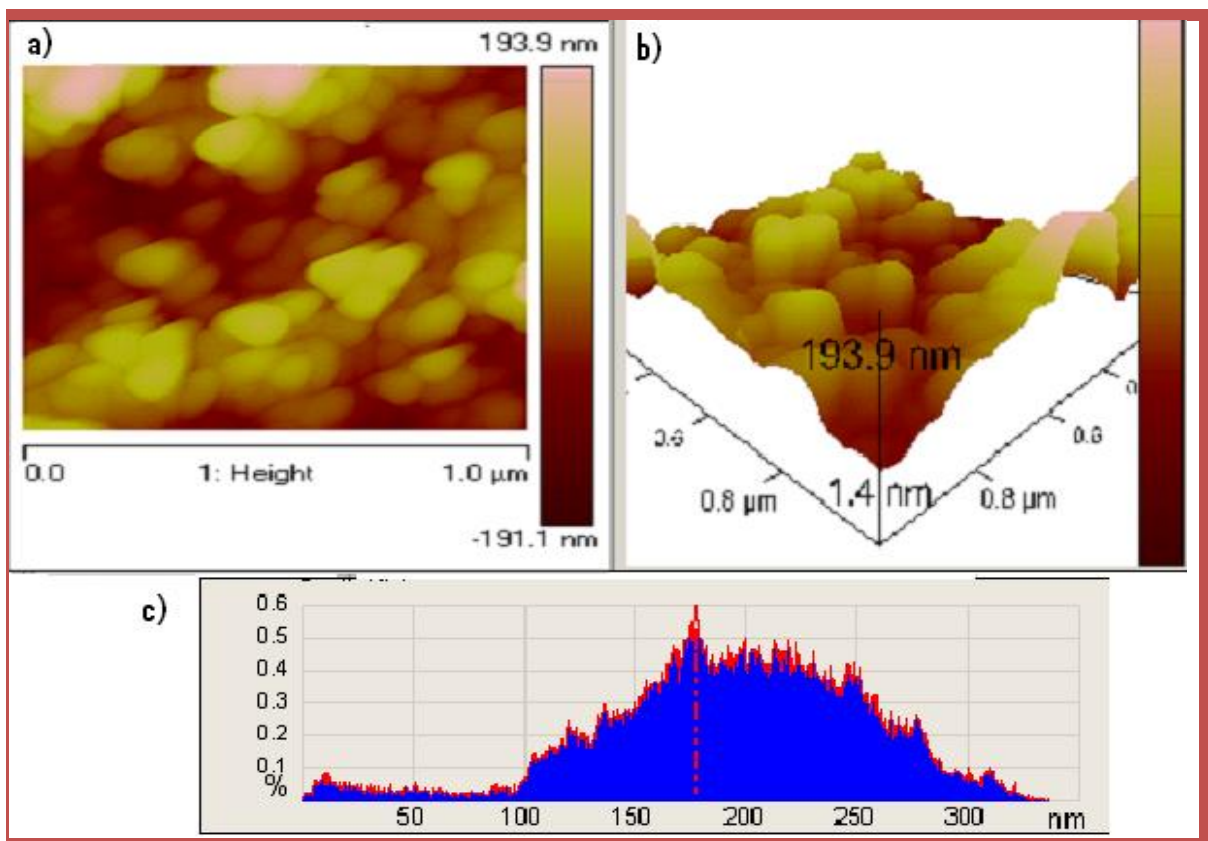
**Figura 4.4** Topografía obtenida por fuerza atómica para MgO.

La Figura 4.5 representa la topografía del catalizador de Mg1%KOH, presentado una morfología diferente a la anterior, se muestra la formación de pequeñas partículas de forma esférica con un tamaño de partícula que va de los 359 nm a los 409 nm. Se puede observar también que la imagen presentada a tercera dimensión, Figura 4.5b, muestra un material rugoso con un mayor grosor que la preparación anterior. El histograma presenta también los diferentes tamaños de partículas contenidas para este catalizador, se observan pequeñas partículas que van desde los 200 nm hasta las grandes partículas con un tamaño de aproximadamente los 600 nm.



**Figura 4.5.** Topografía obtenida por Fuerza atómica MgO-1% KOH

La Figura 4.6 muestra la topografía de la preparación de MgO-2%KOH, se presenta un cambio en el tamaño de partícula, se pueden ver partículas más pequeñas en comparación con la preparación de MgO-1%KOH. El tamaño se encuentra en un rango de 100 a 300 nm. Se observa similitud en la forma semiesférica de las partículas, pero una disminución en el grosor con 193 nm. El histograma mostrado en la Figura 4.6c presenta un máximo del tamaño de partículas con aproximadamente 180 nm.



**Figura 4.6** Topografía obtenida por Fuerza atómica MgO-2%KOH.

Finalmente por fuerza atómica se pudo obtener la topografía de la muestra de MgO-3%KOH (Figura 4.7) se puede ver aglomerados de pequeñas partículas esféricas con un tamaño de partícula que oscila en un rango de 0 a los 150 nm. Nuevamente se puede apreciar una disminución en el tamaño de las partículas con respecto a las anteriores preparaciones. El histograma mostrado en la Figura

4.7c presenta un rango de partículas con máximos de entre 60 - 100 nm y en la Figura 4.7b el espesor de 194 nm y con menor rugosidad.

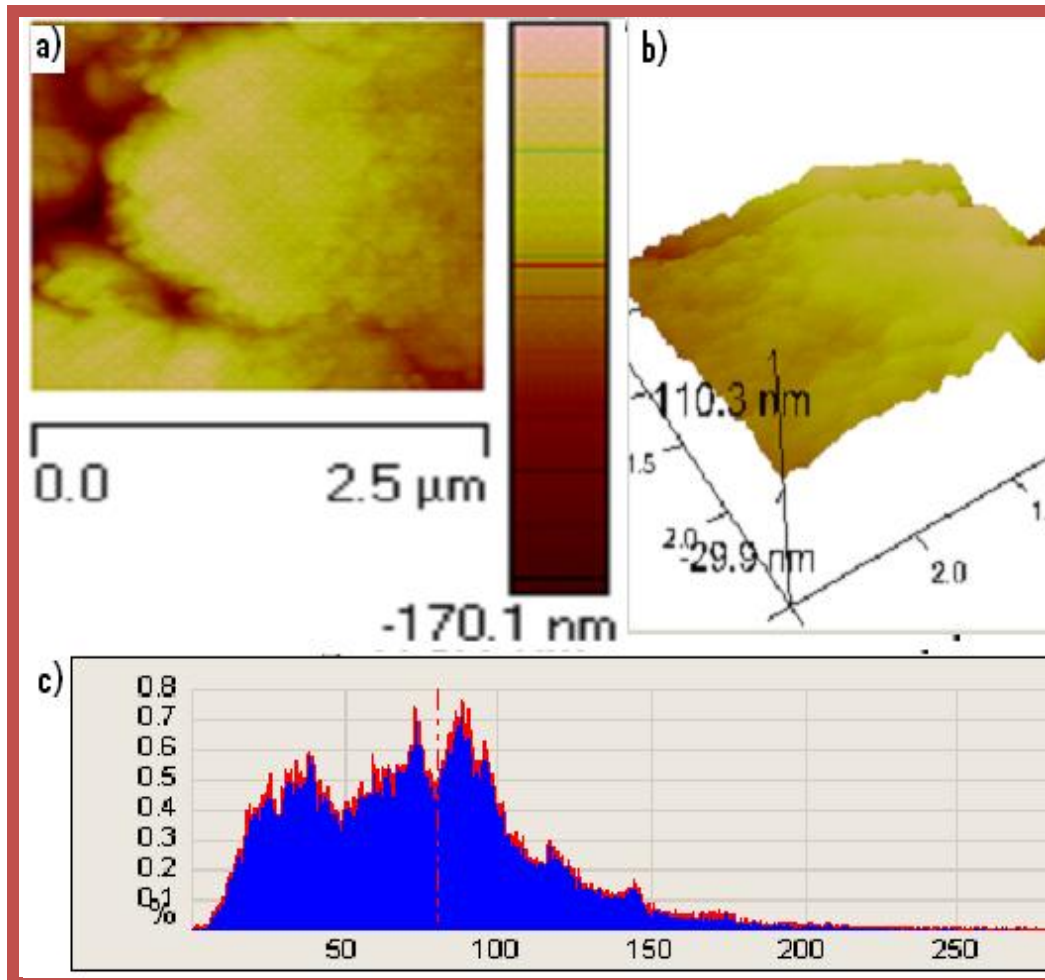
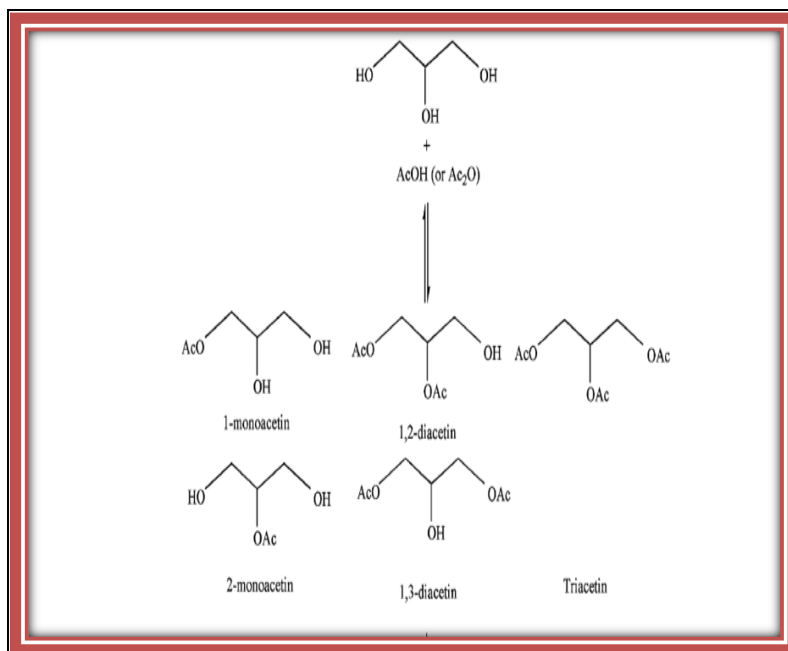


Figura 4.7 Topografía obtenida por Fuerza atómica MgO-3%KOH.

#### IV.5 Actividad catalítica.

En esta tesis se ha estudiado la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético para producir di- y tri-tert-butyl éteres de glicerol (h-GTBE). La reacción se da en etapas consecutivas. En primer lugar se forman los monoéteres, después diéteres y posteriormente evoluciona hasta la formación del triéter. La Figura 4.8 esquematiza los productos de reacción del glicerol con el ácido acético.

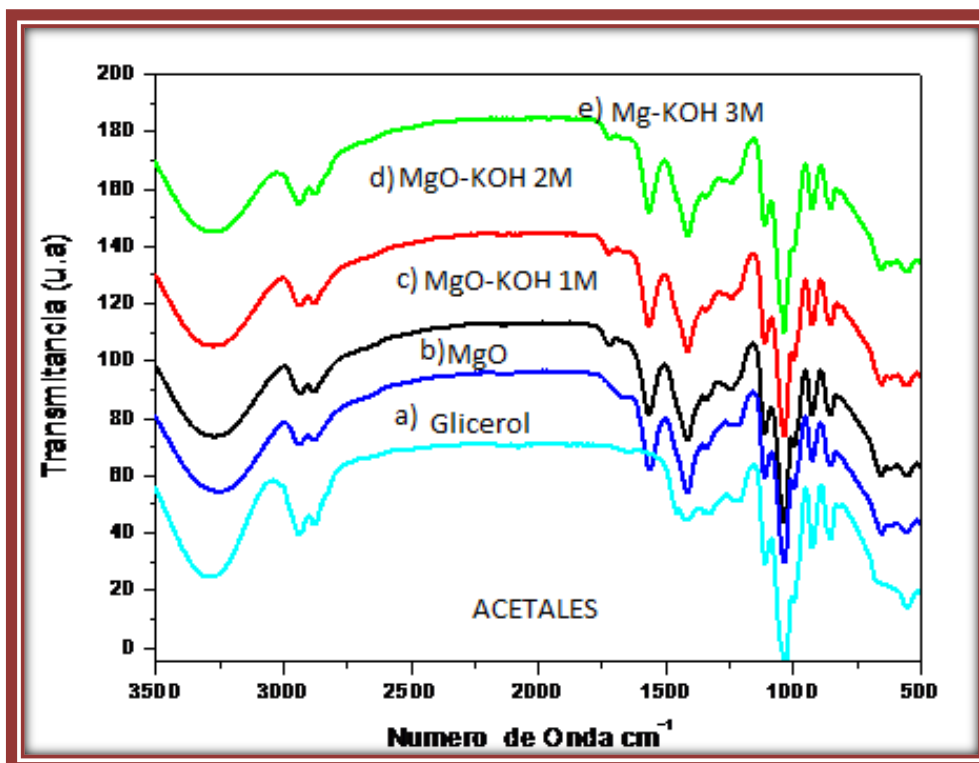


**Figura 4.8** Esquema de reacción en la esterificación.

En la Figura 4.9 se muestran los espectros infrarrojos de los acetales de glicerol obtenidos durante la reacción utilizando catalizadores MgO y MgO-1%KOH con diferentes concentración de molar de KOH (1M, 2M y 3M). En la Figura 4.9 (b) se observan dos señales de mediana intensidad que aparecen a  $1480 - 1670 \text{ cm}^{-1}$  las cuales, se atribuyen a vibraciones de extensión de grupos esteres y carbonilos respectivamente, pertenecientes a la formación de monoacetatos y diacetatos. En las Figuras 4.9 (c, d, y e) aparece además una señal de baja intensidad a  $1750 \text{ cm}^{-1}$  que puede relacionarse con los grupos carbonilos correspondiente a la formación del ester.

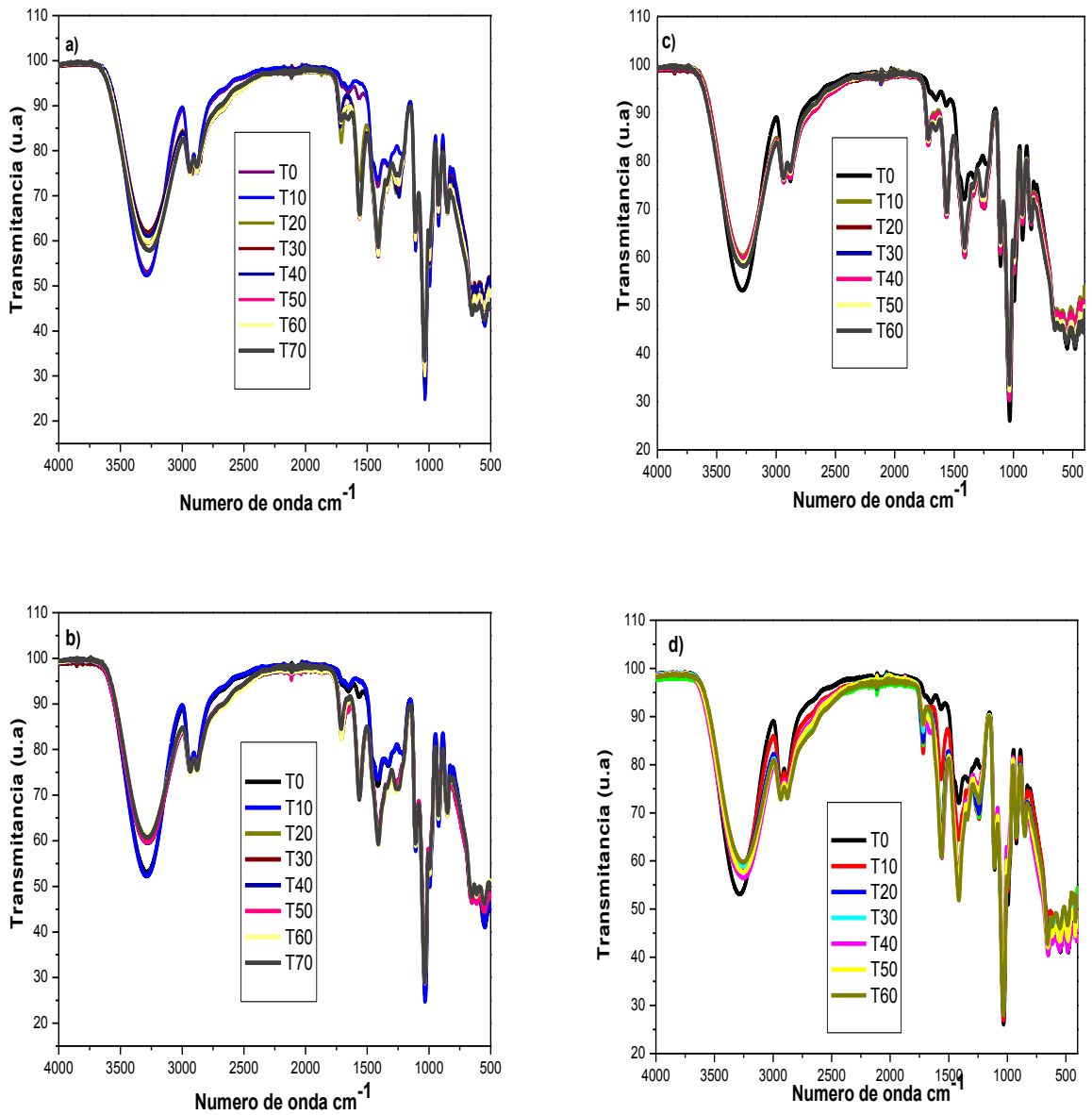
La Figura 4.9 muestra también la diferencia en el espectro del glicerol y el obtenido al final de la reacción, se puede ver que el espectro del glicerol es diferentes en la región comprendida de  $1600 \text{ a } 1147 \text{ cm}^{-1}$ , región donde se presentan las señales de la formación del grupo ester. Se puede ver también similar la intensidad en cada espectro obtenido después de la reacción utilizando los diferentes catalizadores, demostrando con ello que FTIR permite solo un estudio cualitativo.





**Figura 4.9** Espectros infrarrojos de los acetales obtenidos con los diferentes catalizadores.

La siguiente Figura 4.10 muestra la evolución de la reacción con el tiempo utilizando el catalizador de MgO-1%KOH, se puede observar que a los 20 minutos de reacción la formación de esteres es evidente, se puede observar también que a los 50 minutos ya no hay cambio en los espectros, indicando que la reacción llevo al equilibrio. Es evidente también la transformación del glicerol, a los diferentes esteres. El catalizador MgO-2%KOH (Figura 4.10b) presenta también un cambio total a los 20 minutos. Se observa ligeramente más rápida la formación de los productos. La Figura 4.10c presenta la evolución de la reacción con el catalizador MgO-3%KOH, se puede observar que a los 10 min casi se llega al equilibrio mostrando una reacción más rápida. Finalmente la Figura 4.10d muestra al MgO usado como referencia, se puede observar un cambio a los 10 min, pero se observa también que la reacción es más lenta debido a que sigue habiendo un cambio en función del tiempo.



**Figura 4.10** Muestra la evolución de la reacción con el tiempo a) MgO-1%KOH b) MgO-2%KOH c) MgO-3%KOH y d) MgO





Otra de las técnicas que fue de gran utilidad para la identificación de los productos fue la Resonancia Magnética nuclear de carbono 13 y con la ayuda de la bibliografía a se pudo ver la formación de mono, di y triacetatos. En la figura 4.11 se pueden la asignación de los productos obtenidos. En la figura 4.11 se puede ver que la Figura 4.11a, 4.11b, y 4.11c presenta la formación de monoacetin, diacetin y triacetin, se observan también trazas de ácido acético utilizado en la reacción. Se observa que el triacetin es el producto mayoritario en todos los casos, cuando se utilizó MgO-1%KOH, MgO-2%KOH, y MgO3%KOH. En el caso de MgO usado como referencia, solo se observa los productos de monoacetin y triacetin, no se observa la formación de los diacetatos (el espectro no fue mostrado) [44-46].



Figura 4.11 Resonancia Magnética nuclear de carbono 13 a) MgO-1%KOH, b) MgO-2%KOH, y c) MgO-3%KOH

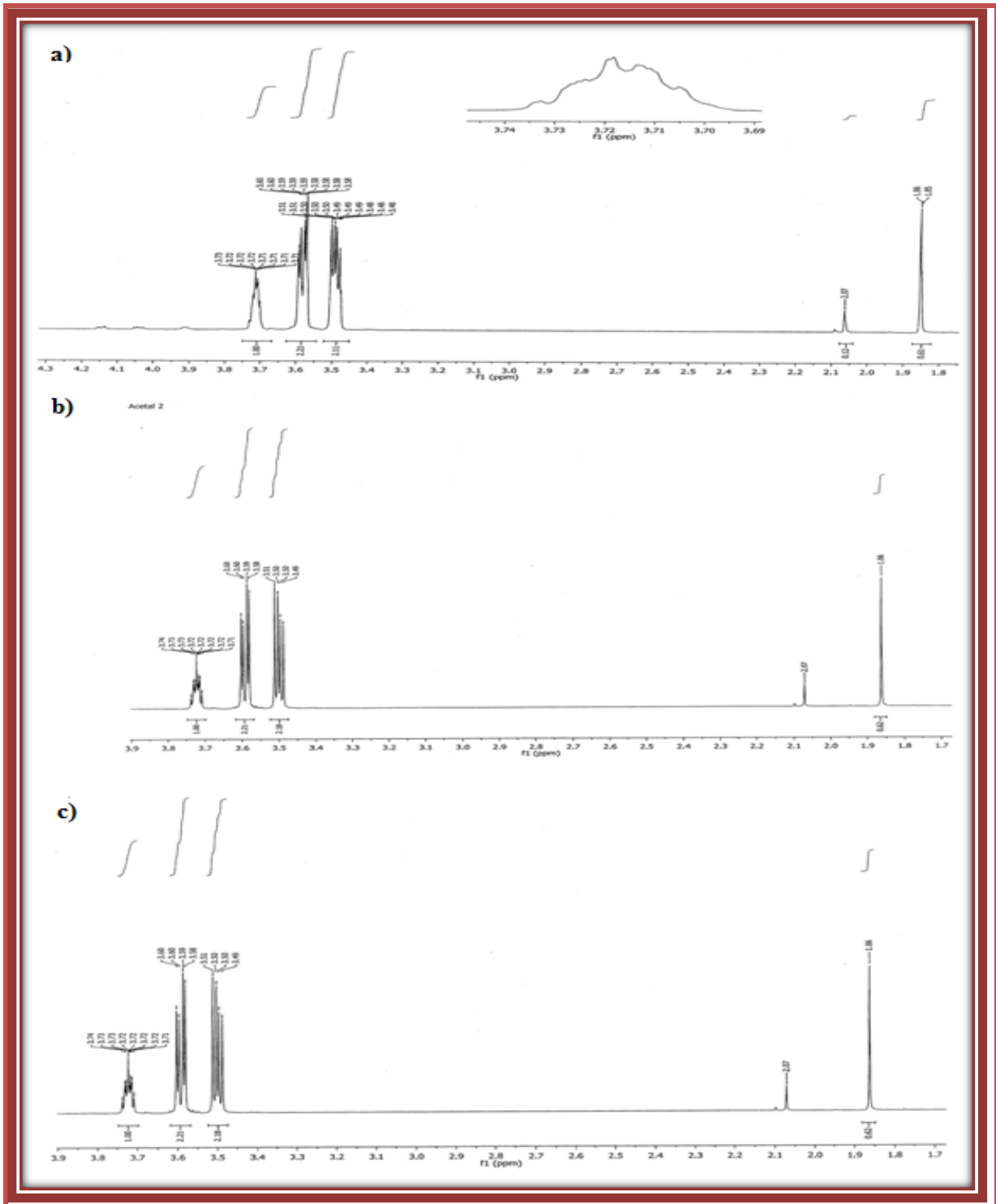


Figura 4.12. RMN  $\text{H}^1$  a) MgO-1%KOH, b) MgO-2%KOH, y c) MgO-3%KOH



En la Figura 4.12 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los productos finales de la esterificación. El grupo metilo que aparece como singlete a 1.86 ppm que indica la formación de diacetatos. Las señales que aparecen como multipletos en el intervalo de 3.5 a 3.7 ppm corresponden a los diacetatos. En todas las preparaciones se observa la formación de estos productos. Los espectros por tanto se muestran muy similares.



## CONCLUSIONES.

Los materiales de MgO modificados con KOH en diferente concentración molar, muestran la formación de sitios básicos, los sitios básicos son asignados por la adsorción de especies carbonatos adsorbidos en la superficies de los catalizadores y fueron observados mediante las técnicas de FTIR y Raman. Mayor fuerza básica fue presentada en materiales dopados con KOH.

Por difracción de rayos X solo se encontró la formación de la fase del MgO en todos los catalizadores con similar cristalinidad.

Fuerza atómica nos dio información de la topografía y se observó una disminución de tamaño de partícula cuando el MgO es dopado y a mayor concentración de KOH menor tamaño de partícula.

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético para producir di- y tri-tert-butil éteres. Los productos fueron identificados mediante FTIR y resonancia magnética de carbono e hidrógeno observando la formación de los triesteres y observando también que el triacetin es el producto mayoritario en todos los casos, cuando se utilizó MgO-1%KOH, MgO-2%KOH respectivamente.

Las condiciones de reacción fueron moderadas ya que se trabajó a baja temperatura y presión ambiental. Finalmente se puede decir que el medio básico heterogéneo para esterificar el glicerol es un camino nuevo, a lo reportado, ya que generalmente se usan catalizadores heterogéneos ácidos.



## BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Pagliaro Mario Y Michele Rossi, *The Future Of Glycerol: 2nd Edition*, Rsc Green Chemistry 2010
- 2 Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski Y F. Lindner, Glycerol as a renewable resource for wood adhesives *Green Chem.*, 2008, 10, 13-30.
- 3 M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi Y C. D. Pina, from glycerol to Value-added products *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 4434.
- 4 Miner, C. S. and Dalton, N.N., Glycerine: an overview Editors, Glycerol. American Chemical Society Monograph Series. Reinhold Publishing Company. New York. 1953.
- 5 Weissermel K./ H.-J. Arpe, (1981) *Química Orgánica De La Industria: Glicerina De Precursores Alílicos*, España: Editorial Reverte, S.A. Glicerina Pág.281, ISBN 84-291-7989-5.
- 6 Duane, T.; Johnson, D. T.; Taconi, K. A. The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, 2007, vol. 2, núm. 4, pp. 338-348.
- 7 Morales, W. G. Dagnino, P. Diaz, A. Sequeira, A. Chamorro, E. Herrero, (2009) Transesterificación de triglicéridos de algodón catalizada por álcalis. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. Vol. 13, 6 pág. 87. ISBN 0329-5184.
- 8 Merino Molinero Laura, (2012), "*Producción De Monoglicéridos Por Esterificación De Glicerina Con Ácidos Cinámico y P-Toxicinámico*", Tesis Doctoral, Mayo, Madrid, Disponible En: [Http://Eprints.Ucm.Es/18041/1/T34217.Pdf](http://Eprints.Ucm.Es/18041/1/T34217.Pdf).
- 9 Posada Duque J., Cardona Alzate C., Análisis de la Refinación de Glicerina obtenida como Co-Producto en la Producción de Biodiesel Colombia, revista de la facultad de Ciencias Universidad Javeriana 2010.
- 10 Cámara Argentina de energías renovables, (2010) "*Estado de la Industria*



*Argentina de biodiesel*”, enero, argentina, disponible:

[Http://Www.Argentinarenovables.Org/Archivos/Estado-Industria-Biodiesel-Enero2011.Pdf.](http://www.argentinarenovables.org/archivos/estado-industria-biodiesel-enero2011.pdf)

- 11 S. Zhu, Y. Zhu, X. Gao, T. Mo, Y. Zhu, Y. Li, Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 45.
- 12 S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, J. High Efficiency Cu-ZnO Hydrogenation Catalyst: The Tailoring of Cu-ZnO Interface Sites by Molecular Layer Deposition. *Catal.* 303 (2013) 70.
- 13 F. Jerome, Y. Pouilloux, J. Barrault, Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block *Chemus chem* 1 (2008) 586.
- 14 B. Smith, H.C. Greenwell, A. Whiting, Clean, Efficient and Affordable Energy for a Sustainable Future: *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 262.
- 15 M.S. Khayoon, B.H. Hameed. Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates. *Applied Catalysis A: General* 464– 465 (2013) 191– 199
- 16 G. Scholz, D. Heidemann, E. Kemnitz Z. Local Structure of Nanoscopic Magnesium Hydroxide Fluorides Studied by Natural Abundance  $^{25}\text{Mg}$  Solid State NMR Spectroscopy *Anorg. Allg. Cheme.* 2013, 639, 694-701
- 17 M.S. Khayoon, B.H. Hameed, *Bioresour.* Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. *Technol.* 102 (2011) 9229.
- 18 X. Liu, H. Ma, Y. Wu, C. Wang, M. Yang, P. Yan, U. Welz-Biermann, The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion. *Green Chem.* 13 (2011) 697.
- 19 J.A. Melero, R. Van Grieken, G. Morales, M. Paniagua, Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. *Energy Fuels* 21 (2007) 1782.



- 20 Silva, L.N., Gonçalves, V.L.C., Mota, C.J.A., 2010. Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride. *Catal. Commun.* 11, 1036–1039.
- 21 Shanhui Zhu a,b, Xiaoqing Gao c, Fang Dong a,b, Yulei Zhu , Hongyan Zheng c, Yongwang Li. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst. *Journal of Catalysis* 306 (2013) 155–163  
for glycerol esterification with acetic acid.
- 22 M. Balaraju, P. Nikhitha, K. Jagadeeswaraiiah, K. Srilatha, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 249.
- 23 Liao Xiaoyuan (2009). Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride *Applied Catalysis B. Environmental.* Elsevier. 94,64-70.
- 24 H. Scott Fogler, 2008, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Editorial Pearson, 4° Edición, México, Pág. 645, 646, 648. ISBN-10:970-26-1198-9 ISBN-13:978-970-26-1198-1
- 25 Tania Karina Ponce Serna. Aplicación de las Técnicas de Fluorescencia y Difracción de Rayos-X. En la elaboración de catalizadores como / Mcm-41, Tesis de Licenciatura. IPN. 2004.
- 26 Mariá José Climent Esplá; María Consuelo Jiménez; Isabel Morera y Rosa Tormos. 2004. *Fundamentos Químicos de la Ingeniería*. editorial UPV. 1° Edición. México. Pág. 73. ISBN: 84-9705-657-7.
- 27 Ferretti Cristián. MgO como catalizador de la reacción de glicerolisis de FAME: Evaluación de su desempeño catalítico. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Litoral. 2010.
- 28 Sánchez Cáceres Daniel. Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de Nanoindentación. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 2008.
- 29 G. Spoto, E.N. Gribov, G. Ricchiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina. Carbon monoxide MgO from dispersed solids to single crystals: a review and new advances, *Progress in Surface Science* (2004).





- 30 Soares P. L. Vera, Lachter R. Elizabeth, Jr. Rodrigues A. de Jorge, Batista N. Luciano Y Nascimento S. V. Regina. 2011. New Applications for Soybean Biodiesel Glycerol, Soybean - applications and technology, publisher Intech. Prof. Tzi-Bun Ng (Ed.). Brazil. Pág 155-158. ISBN: 978-953-307-207-4.
- 31 C.P PO and H.A. Farach. Introducción a la resonancia magnética. Editorial reverté, Página 1.
- 32 Arrazola D. Flor De Monte, Ávila Salzar José Trinidad, Flores Rangel Roberto, Gómez Sierra Cesar Gustavo, Hernández Luna Heliodoro, Hernández Garrido Sergio, Martínez Hernández Manuel, Martínez Reyes Victor Manuel, Peralta Hultrado Rosa María y Vázquez Labastida Eloy. Química Orgánica Experimental A Escala Semi-Micro y fundamentos de la espectroscopia. Cuarta Edición. México. Pág.294-295 registro No 03-2003-073113184000-01.
- 33 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR. [www.fisica.Unam.Mx/./ftir.Html](http://www.fisica.Unam.Mx/./ftir.Html).
- 34 Academia de laboratorio de química Analítica. III (2012). Espectroscopia Infrarroja práctica N° 6 manejo del Espectrofotómetro. Pág.19-20.
- 35 Zendejas Martínez José Luis. 2011. cursos de Química Analítica III Espectrofotometría. México. Pág. 92.
- 36 Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, James Holler. 2012. Principios de Análisis Instrumental. Editorial. 6° Edición. México. Pág. 617-618, 303,308. ISBN-13: 978-970-686-829-9, ISBN-10:970-686-829-1.
- 37 P.W. Atkins y Julio De Paula Química Física, 8° Ed., Medica Panamericana, 2008 Thonas Engel y Philip Reid Química Física, Pearson Educación S.I., 2006.
- 38 Basave Carreón Lorena, Marbán García Brenda. Influencia de cationes divalentes en materiales tipo Hidrtalcita y su efecto en la reacción de Condensación Aldolica de Acetona. Tesis de Licenciatura. IPN. 2014
- 39 López Cruz Rosa Elena, González Guerra Gerarado Flores. Hidroprocesamiento de biodiesel con Nio-Mo/TiO<sub>2</sub> y Nio/TiO<sub>2</sub> como Catalizadores para Aumentar el índice de Cetano.Tesis de Licenciatura IPN. 2014.



- 40 C. Henrist, J.P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R.J. Cloots, Morphological Study of Magnesium Hydroxide Nanoparticles precipitated in dilute aqueous Solution, *J. Cryst. Growth* 249 (2003) 321–330.
- 41 J.P. Lv, L.Z. Qiu, B.J. Qu, Controlled Growth of three morphological structures of Magnesium Hydroxide Nanoparticles by wet precipitation method, *J. Cryst. Growth* 267 (2004) 676–684.
- 43 L.Z. Qiu, R.C. Xie, P. Ding, B.J. Qu, preparation and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> Nanoparticles and Flame-Retardant property of its nanocomposites with Eva, *compos. struct.* 62 (2003) 391–395.
- 44 B P. Ferreira<sup>a</sup>, I.M. Fonseca<sup>b</sup>, A.M. Ramos<sup>b</sup>, J. Vital <sup>b</sup>, J.E. Castanheiro. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids *Applied Catalysis: Environmental* 98 (2010) 94–99.
- 45 Maria V. Sotenkoa, Martin Rebros <sup>b</sup>, Victor S. Sansa, Konstantin N. Loponova, Matthew G. Davidson<sup>c</sup>, Gill Stephens<sup>d</sup> Alexei A. Lapkin. Tandem transformation of glycerol to esters. *Journal of Biotechnology* 162 (2012) 390– 397.
- 46 M.S. Khayoon, B.H. Hameed. Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni–Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst. *Applied Catalysis A: General* 464– 465 (2013) 191– 199.