



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE CARBONATACIÓN DEL
ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. JUAN FRANCISCO NIETO ALARCÓN

DIRIGIDO POR:

DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ
DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO



Toluca, Estado de México

Octubre 2019.

DEDICATORIAS

A mis padres, Jesús y Gabriela, quienes con su esfuerzo apoyo y dedicación me han enseñado que no importa que tan grande sea tu sueño siempre debes buscar alcanzarlo. Gracias por alentarme a superarme día a día.

A mis hermanas, Guadalupe y Carmen, quienes siempre me han escuchado sin importar mi estado de ánimo. Gracias por estar en esos momentos en los que lo necesitaba.

A mi abuelo, Francisco Nieto, quien con sus anécdotas e historia de vida me dio grandes lecciones. Gracias abuelo nunca te olvidaré, vivirás siempre en mi corazón.

A mi primo, Marco, quien me enseñó a vivir y disfrutar del presente. A nunca estar quieto y a soñar que todo es posible. Fuiste como un hermano para mí. No te olvidaré.

A mis amigos, quienes siempre me hacían reír y levantaban mi ánimo después de un largo día de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México, en especial a la Facultad de Química división de Posgrados y a los profesores del posgrado en Ciencia de Materiales.

Al laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la UAEM, campus el Rosedal, por la infraestructura para la realización del proyecto de investigación.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de la maestría.

A mis asesores, la Dra. Susana Hernández López y al Dr. Enrique Viguera Santiago por el apoyo, confianza y la guía brindada durante el proyecto de investigación.

A la M. en C. María de las Nieves Zavala del CCIQS (UAEM-UNAM) por los análisis de RMN ^1H y ^{13}C a través del proyecto interno del CCIQS SHL-2018 (Estudio de la reacción de carbonatación en ALE, para la obtención de poliuretanos de tipo no isocianato).

A cada uno de los revisores de este trabajo por sus observaciones y consejos.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados (LIDMA). Campus el Rosedal. Facultad de Química de la UAEMex.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
ÍNDICE DE GRÁFICAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	ix
ABSTRAC	xi
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1. Aceites Vegetales	4
1.1.1. Aceite de Linaza	7
1.2. Modificaciones de los aceites vegetales	8
1.2.1 Procesos de Epoxidación	9
1.2.1.1. Epoxidación por tratamiento químico	9
1.2.1.2. Epoxidación con resina de intercambio iónico ácida.....	11
1.2.1.3. Epoxidación por método enzimático	12
1.2.1.4. Epoxidación con catalizadores metálicos.....	13
1.2.2. Reacción de epoxidación.....	14
1.2.3. Reacción de Carbonatación	15
1.2.3.1. Métodos de carbonatación	16
1.2.4. Reacción de Aminólisis.....	22
1.2.5. Aplicaciones de grupos funcionales de carbonato cíclico.....	22
1.2.5.1. Poliuretanos libres de isocianatos	23
1.2.5.1.1. Polímeros Lineales.....	24
1.2.5.1.2. Sistemas termoestables	24
1.2.5.1.3. Polihidroxiuretanos (PHU).....	25
1.2.5.1.4. Poliuretanos no isocianatos híbridos (HNIPU)	26
1.3. Técnicas de Caracterización	27
1.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)	27
1.3.2. Resonancia Magnética Nuclear	29

1.3.2.1.	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H).....	29
1.3.2.2.	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C)	30
1.3.3.	Análisis Térmicos.....	31
1.3.3.1.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	31
1.3.3.2.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	32
2.	HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	33
2.1	Hipótesis	33
2.2	Objetivos	33
2.2.1.	Objetivo general.....	33
2.2.2.	Objetivos específicos.....	33
2.2.3.	Justificación	34
3.	METODOLOGÍA	36
3.1.	Equipos Utilizados.....	36
3.2.	Reactivos y Disolventes	37
3.3.	Cálculo del porcentaje de moléculas hidrolizadas en el ALE	38
3.4.	Metodología Experimental.....	40
3.4.1.	Eliminación del estabilizador del aceite de linaza	41
3.4.2.	Estudio de la reacción de epoxidación del aceite de linaza (AL)	41
3.4.3.	Cuantificación del número de epóxidos por molécula en el ALE mediante FTIR-HART	43
3.4.4.	Estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado (ALE)	45
3.4.4.1.	Cinética de carbonatación.....	47
3.4.5.	Síntesis del poliuretano de tipo no isocianato (NIPU).....	48
4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
4.1.	Síntesis del aceite de linaza epoxidado	49
4.1.1.	Caracterización del aceite de linaza epoxidado.....	51
4.1.1.1.	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-HART)	51
4.1.1.2.	Análisis termogravimétrico (TGA)	53
4.1.1.3.	Resonancia Magnética Nuclear ^1H	54

4.1.1.3.1. Cálculo del número de dobles enlaces carbono-carbono y del peso molecular en el aceite de linaza.	54
4.1.1.3.2. Cálculo del número de epóxidos por molécula y del peso molecular del aceite de linaza epoxidado (ALE)	57
4.1.2. Estudio de la reacción de epoxidación del aceite de linaza	61
4.1.2.1. Diseño factorial completo (2^k)	61
4.1.2.1.1. Análisis gráfico	62
4.1.2.1.1.1. % Conversión	62
4.1.2.1.1.1.1. Diagrama de Pareto de los efectos	62
4.1.2.1.1.1.2. Gráfica de efectos principales	63
4.1.2.1.1.1.3. Gráfica de interacción	64
4.1.2.1.1.1.4. Gráfica de contorno	65
4.1.2.1.1.2. % Epoxidación	67
4.1.2.1.1.2.1. Diagrama de Pareto de los efectos	67
4.1.2.1.1.2.2. Gráfica de efectos principales	68
4.1.2.1.1.2.3. Gráfica de interacción	69
4.1.2.1.1.2.4. Gráfica de contorno	70
4.1.2.1.1.3. % Selectividad	71
4.1.2.1.1.3.1. Diagrama de Pareto de los efectos	72
4.1.2.1.1.3.2. Gráfica de efectos principales	73
4.1.2.1.1.3.3. Gráfica de interacción	73
4.1.2.1.1.3.4. Gráfica de contorno	74
4.1.2.1.1.4. Peso Molecular	75
4.1.2.1.1.4.1. Diagrama de Pareto de los Efectos	76
4.1.2.1.1.4.2. Gráfica de efectos principales	76
4.1.2.1.1.4.3. Gráfica de interacción	77
4.1.2.1.1.4.4. Gráfica de contorno	78
4.1.2.2. Hidrólisis del ALE	79
4.1.2.3. Optimización de la reacción de epoxidación	82
4.1.3. Cuantificación del número de epóxidos por molécula en el ALE mediante FTIR-HART y su relación con RMN ^1H	85

4.2. Síntesis del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC).....	89
4.2.1. Caracterización del ALEC.....	91
4.2.1.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-HART)	91
4.2.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	93
4.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear ¹³ C	94
4.2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear ¹ H.....	95
4.2.2. Estudio de la reacción de carbonatación del ALE.....	98
4.2.2.1. Diseño cuarto factorial (2 ^{k-p}).....	98
4.2.2.1.1. Porcentaje de conversión, carbonatación y selectividad del ALEC	99
4.2.2.1.1.1. Análisis gráfico	100
4.2.2.1.1.1.1. % Conversión	100
4.2.2.1.1.1.1.1. Diagrama de Pareto de los efectos	101
4.2.2.1.1.1.1.2. Gráfica de efectos principales	101
4.2.2.1.1.1.2. % Carbonatación.....	103
4.2.2.1.1.1.2.1. Diagrama de Pareto de los efectos	103
4.2.2.1.1.1.2.2. Gráfica de efectos principales	104
4.2.2.1.1.1.3. % Selectividad.....	105
4.2.2.1.1.1.3.1. Diagrama de Pareto de los efectos	106
4.2.2.1.1.1.3.2. Gráfica de efectos principales	106
4.2.2.1.2. Peso Molecular.....	107
4.2.2.1.3. Grupo carbonilo (C=O)	108
4.2.2.1.3.1. Análisis gráfico	110
4.2.2.1.3.1.1. Diagrama de Pareto de los efectos	111
3.2.2.1.3.1.1. Gráfica de efectos principales	111
4.2.2.2. Cinética de carbonatación.....	112
4.2.2.3. Efecto de la presión de CO ₂	115
4.3. Síntesis del poliuretano de tipo no isocianato (NIPU)	116
4.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	118
4.3.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-HART).....	119
5. CONCLUSIONES	121

BIBLIOGRAFÍA	123
ANEXOS	130

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AL.- Aceite de Linaza.

ALE.- Aceite de Linaza Epoxidado.

ALEC. Aceite de Linaza Epoxidado Carbonatado.

DSC.- Calorimetría Diferencial de Barrido.

DE.- Dobles enlaces de carbono

FTIR.- Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

FTIR-HART.- Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada horizontal.

HART.- Reflectancia horizontal total atenuada.

ml. Mililitros

µl. Microlitros

PM.- Peso molecular

PM_{AL}.- Peso molecular del aceite de linaza.

PM_{ALE}.-Peso molecular del aceite de linaza epoxidado.

PM_{ALEC}.- Peso molecular del aceite de linaza epoxidado carbonatado.

RMN ¹H.- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno.

RMN ¹³C.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13.

St.- Movimiento de estiramiento (stretching).

TBAB.-Bromuro de tetrabutilamonio.

TBAI.- Yoduro de tetrabutilamonio.

T_b.- Temperatura de evaporación

T_f.- Temperatura de fusión

TGA.- Análisis Termogravimétrico.

TMS.- Tetrametil silano.

δ_{oop}.- Movimiento de deformación fuera de plano (bending).

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Molécula de triglicérido. R ₁ , R ₂ y R ₃ representan cadenas de ácidos grasos.	4
Figura 1.2. Tipo de cadena de ácido graso: a) saturado, b) insaturado, d) aislado, d) conjugado(Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyes 2006)	6
Figura 1.3. Estructura del aceite de linaza.	8
Figura 1.4. Estructura del aceite de linaza epoxidado.	9
Figura 1.5. Reacción de formación del perácido (Saurabh et al. 2011).	14
Figura 1.6. Formación del epóxido (Saurabh et al. 2011).	14
Figura 1.7. Reacciones de apertura del anillo epóxico (Saurabh et al. 2011).	15
Figura 1.8. Estructuras generales de los carbonatos cíclicos de cinco miembros: a) uno y b) dos sustituyentes en el anillo cíclico.....	16
Figura 1.9. Métodos de síntesis de carbonatos cíclicos de cinco miembros: a) Transesterificación de carbonato de etileno con glicoles, b) Reacción de epóxido con carbonatos de metales alcalinos, c) Reacción de epóxido con β-Butirolactona, d) Reacción de epóxidos con CO ₂	17
Figura 1.10. Reacción de aminólisis.....	22
Figura 1.11. Reacción para la formación de poliuretanos.	23
Figura 1.12. Fracciones -hidroxiuretano de un poliureetano no isocianato: a) grupos hidroxilos secundarios, b) grupos hidroxilos primarios (Figovsky et al. 2013).	26
Figura 1.13. Tipos de vibraciones moleculares (Skoog, Holler, and Nieman 2008).	28
Figura 3.1. Reacción de hidrólisis.....	39
Figura 3.2. Área de la señal de los epóxidos (765-864 cm ⁻¹) en el infrarrojo.....	44
Figura 3.3. Absorbancia neta de los epóxidos en 820 cm ⁻¹ en el espectro de infrarrojo.	44
Figura 4.1. Reacción de epoxidación del aceite de linaza.	49
Figura 4.2. Mecanismo de formación del perácido acético.....	50
Figura 4.3. Amberlita IR-120.....	50

Figura 4.4. Mecanismo de la reacción de epoxidación.....	51
Figura 4.5. Espectros de infrarrojo: aceite de linaza (azul) y aceite de linaza epoxidado (rojo).	53
Figura 4.6. Termograma del aceite de linaza (AL) y del aceite de linaza epoxidado (ALE).	54
Figura 4.7. Espectro de RMN ¹ H del aceite de linaza.....	55
Figura 4.8. Espectro de RMN ¹ H del aceite de linaza epoxidado (90.4 % de epoxidación).	58
Figura 4.9. Espectros FTIR-HART del ALE.	80
Figura 4.10. Espectros de RMN ¹ H del ALE.	81
Figura 4.11. Espectro de FTIR-HART del ALE (mol H ₂ O ₂ /mol insaturaciones = 1.54).	83
Figura 4.12. Espectro de RMN ¹ H del ALE (mol H ₂ O ₂ /mol insaturaciones = 1.54).	84
Figura 4.13. Espectros de infrarrojo del aceite epoxidado.....	89
Figura 4.14. Reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado.	90
Figura 4.15. Mecanismo de formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros.	91
Figura 4.16. Espectros de infrarrojo: aceite de linaza epoxidado (rojo), aceite de linaza epoxidado carbonatado (azul).....	92
Figura 4.17. Termograma del aceite de linaza epoxidado (rojo) y del aceite de linaza epoxidado carbonatado (azul).....	93
Figura 4.18. Espectro de RMN ¹³ C del aceite de linaza epoxidado (ALE) y del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC).	94
Figura 4.19. Espectro de RMN ¹ H del ALEC (2.9 epóxidos y 1.1 carbonatos cíclicos).	96
Figura 4.20. Espectros de infrarrojo del ALEC (zona de los carbonilos).	109
Figura 4.21. Espectros de infrarrojo de la cinética de carbonatación del ALEC (zona de carbonilos).....	114
Figura 4.22. Reacción de aminólisis del ALEC.....	117

Figura 4.23. Termograma de DSC de la mezcla física del ALEC y la 1-4 diaminobutano.....	118
Figura 4.24. Espectros de infrarrojo del ALEC (rojo) y del NIPU (azul).	120
Figura A. 1. Termograma DSC-TGA del bromuro de tetrabutilamonio (TBAB). .	130
Figura A. 2. Termograma DSC-TGA del yoduro de tetrabutilamonio (TBAI).....	131
Figura A. 3. Isotermas del TBAB a 110 °C y 140 °C.	132
Figura A. 4. Isotermas del TBAI a 110 °C y 140 °C.....	132
Figura B. 1. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de carbonatos lineales en el ALEC.	133
Figura B. 2. Mecanismo 1 de apertura de los epóxidos.	134
Figura B. 3. Mecanismo 2 de apertura de los epóxidos.	134
Figura B. 4. Mecanismo 3 de apertura de los epóxidos.	135
Figura B. 5. Mecanismo 4 de apertura de los epóxidos.	135
Figura B. 6. Reacción de hidrólisis del aceite.....	135
Figura C. 1. Estructura general de un triglicérido (Joseph-Nathan and Díaz T. 1980).	136
Figura C. 2. Espectro de RMN ¹ H del aceite de linaza.	138
Figura D. 1. Estructura general del ALE (López Téllez 2008).....	140
Figura D. 2. Espectro de RMN ¹ H del ALE (68.9 % de epoxidación).....	142
Figura E. 1. Estructura general del ALEC.....	145
Figura E. 2. Espectro de RMN ¹ H del ALEC (0.6 epóxidos y 3.3 carbonatos cíclicos).	147

ÍNDICE DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 4.1. Diagrama de Pareto de los efectos del % conversión para el ALE. ...	63
Gráfica 4.2. Gráfica de efectos principales del % conversión para el ALE.	64
Gráfica 4.3. Gráfica de interacción del % conversión para el ALE.	65
Gráfica 4.4. Gráfica de contorno del % conversión para el ALE.	66
Gráfica 4.5. Diagrama de Pareto de los efectos del % epoxidación para el ALE.	68
Gráfica 4.6. Gráfica de efectos principales del % epoxidación para el ALE.	69
Gráfica 4.7. Gráfica de interacción del % epoxidación para el ALE.	70
Gráfica 4.8. Gráfica de contorno del % epoxidación para el ALE.	71
Gráfica 4.9. Diagrama de Pareto de los efectos del % selectividad para el ALE..	72
Gráfica 4.10. Gráfica de efectos principales del % selectividad para el ALE.	73
Gráfica 4.11. Gráfica de interacción del % selectividad para el ALE.	74
Gráfica 4.12. Gráfica de contorno del % selectividad para el ALE.	75
Gráfica 4.13. Diagrama de Pareto de los efectos para el PM _{ALE}	76
Gráfica 4.14. Gráfica de efectos principales para el PM _{ALE}	77
Gráfica 4.15. Gráfica de interacción para el PM _{ALE}	78
Gráfica 4.16. Gráfica de contorno del PM _{ALE}	79
Gráfica 4.17. Gráfica área Vs número de epóxidos.	87
Gráfica 4.18. Gráfica absorbancia neta Vs número de epóxidos.	88
Gráfica 4.19. Diagrama de Pareto de los efectos del % conversión para el ALEC.	101
Gráfica 4.20. Gráfica de los efectos principales del % conversión para el ALEC.	102
Gráfica 4.21. Diagrama de Pareto de los efectos del % carbonatación.	104
Gráfica 4.22. Gráfica de efectos principales del % carbonatación.	105
Gráfica 4.23. Diagrama de Pareto de los efectos del % selectividad para el ALEC.	106
Gráfica 4.24. Gráfica de efectos principales del % selectividad para el ALEC. ...	107
Gráfica 4.25. Diagrama de Pareto de los efectos para el carbonilo (C=O) en 17112 cm ⁻¹	111

Gráfica 4.26. Gráfica de efectos principales para el carbonilo (C=O) en 1712 cm^{-1} .
..... 112

Gráfica 4.27. Cinética de carbonatación del ALEC..... 114

Gráfica 4.28. Efecto de la presión de CO_2 en el número de carbonatos cíclicos
obtenidos..... 116

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Algunos ácidos grasos presentes en aceites naturales(Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyas 2006).....	5
Tabla 1.2. Contenido de ácidos grasos presentes en algunos aceites vegetales(Bueno Ferrer, 2012).....	7
Tabla 1.3. Estudios de la reacción de carbonatación de aceites vegetales epoxidados a presión atmosférica (Miloslavskiy et al. 2014).....	18
Tabla 1.4. Estudios de la reacción de carbonatación de aceites vegetales epoxidados a presión elevada de CO ₂ (Miloslavskiy et al. 2014).	19
Tabla 1.5. Estudios de la reacción de carbonatación de aceites vegetales epoxidados en condiciones supercríticas de CO ₂ (Miloslavskiy et al. 2014).	19
Tabla 1.6. Síntesis de carbonatos cíclicos utilizando sales de tetrabutilamonio. ...	21
Tabla 1.7. Diisocianatos más utilizados en la síntesis de poliuretanos (Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyas 2006).....	24
Tabla 3.1. Reactivos y disolventes empleados en el presente trabajo.....	38
Tabla 3.2. Relaciones empleadas en la formulación para la reacción de epoxidación.	41
Tabla 3.3. Reacciones de epoxidación del diseño factorial 2 ²	43
Tabla 3.4. Reacción de epoxidación variando la formulación.	43
Tabla 3.5. Muestras de ALE con diferente número de epóxidos por molécula.	45
Tabla 3.6. Variables del diseño de experimentos cuarto factorial.	46
Tabla 3.7. Diseño de experimentos cuarto factorial (2 ³).	47
Tabla 3.8. Experimentos realizados para la cinética de carbonatación.	48
Tabla 4.1. Resultados del diseño factorial 2 ^K : Reacción de epoxidación.....	61
Tabla 4.2. Porcentaje de moléculas hidrolizadas del diseño factorial completo....	82
Tabla 4.3. Resultados de la optimización dela reacción de epoxidación.	83
Tabla 4.4. Peso molecular del ALE (mol H ₂ O ₂ /mol insaturaciones = 1.54).....	84
Tabla 4.5. Muestras empleadas para la construcción de las gráficas de relación FTIR-HATR con RMN ¹ H.....	86

Tabla 4.6. Variables del diseño cuarto factorial. 99

Tabla 4.7. Porcentajes de conversión, carbonatación y selectividad del ALEC. . 100

Tabla 4.8. Pesos moleculares del ALEC..... 108

Tabla 4.9. Señal del carbonilo (C=O) en 1712 cm^{-1} 110

Tabla 4.10. Condiciones de la cinética de carbonatación del ALEC. 112

Tabla 4.11. Resultados de la cinética de carbonatación del ALEC..... 113

Tabla 4.12. Resultados del efecto de CO_2 en la reacción de carbonatación del
ALEC..... 115

RESUMEN

El presente trabajo se describe el estudio de la reacción de epoxidación del aceite de linaza, el estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado (ALE) y la síntesis de un poliuretano de tipo no isocianato.

El aceite de linaza fue epoxidado mediante el método de epoxidación basado en la reacción de Prilezhaev. Se empleó ácido acético para la formación *in situ* del perácido y se utilizó Amberlita IR-120H como catalizador. En el estudio de esta reacción se evaluó el efecto que tiene la temperatura de reacción (70 °C, 80°C) y la concentración de la solución de H₂O₂ (30 % peso, 50 % peso), utilizando un diseño factorial completo. Los resultados obtenidos muestran porcentajes de epoxidación mayores al 90% (6 epóxidos por molécula) con altos porcentajes de selectividad (95.3 %) en un tiempo de reacción corto (menor a 1 h). La modificación del aceite de linaza se corroboró mediante FTIR-HART, RMN ¹H y TGA.

Por otro lado, se proponen dos métodos para la cuantificación del número de epóxidos por molécula mediante FTIR-HART basados en la relación que tienen el área y la absorbancia neta de estos grupos con el número de epóxidos obtenidos mediante RMN ¹H.

El estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado (5.8 epóxidos por molécula) se realizó en un reactor tipo autoclave, bajo atmósfera de CO₂ (60 psi). Las variables evaluadas fueron temperatura (110°C, 140 °C), cantidad de catalizador (2.5 % mol, 5.0 % mol), tiempo de reacción (24 h, 48 h), adición de agua (3:1, moles de epóxidos: mol de agua) y el tipo de catalizador (TBAB, bromuro de tetrabutilamonio y TBAI, yoduro de tetrabutilamonio). La formación de carbonatos cíclicos de 5 miembros, así como la apertura de los grupos epóxidos fue corroborada mediante FTIR-HART y RMN ¹H. Adicional a esto, se usó RMN ¹³C para corroborar la presencia de los carbonatos cíclicos de 5 miembros en el aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC).

Se usó un diseño fraccional factorial para evaluar la influencia de las variables en la reacción de carbonatación. Los resultados mostraron que el incremento en la cantidad de catalizador y tiempo de reacción favorecen la apertura de los grupos epóxicos. El incremento en la temperatura y la presencia de agua disminuye la presencia de estos grupos. Sin embargo, la presencia de agua, en pequeñas cantidades, favorece la formación de carbonatos cíclicos de cinco miembros. TBAB probó ser un mejor catalizador que TBAI. Además, la temperatura fue el factor más importante a controlar para la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado, siendo 110 °C la temperatura que presentó los mejores resultados.

La síntesis del poliuretano de tipo no isocianato (NIPU) se realizó mediante la reacción de aminólisis entre el ALEC (3.4 carbonatos cíclicos y 0.5 epóxidos por molécula) y la diamina 1-4 diaminobutano. La formación del NIPU se corroboró mediante FTIR-HART.

ABSTRAC

In this work is reported the study of the epoxidation reaction of linseed oil, the study of the carbonation reaction of epoxidized linseed oil (ELO) and the synthesis of a non isocyanate polyurethane (NIPU).

The linseed oil was epoxidized by the epoxidation method based on the Prilezhaev reaction. It was used acetic acid to the formation *in situ* of the peracid using amberlite IR-120H as catalyst. In this study, it was evaluated the effect of the reaction temperature and the concentration of the hydrogen peroxide solution using a full factorial design. The results obtained shows epoxidation percentages higher than 90 % (6 epoxides per molecule) with higher selectivity percentages (95.3 %) in a short reaction time (less than 1 hour). The modification of the linseed oil was corroborated by FTIR-HART, ¹H-NMR and TGA.

On the other hand, it is proposed two methods to quantify the number of epoxides per molecule by FTIR-HART technique based in the relationship that has the area and the net absorbance of these groups with the number of epoxides obtained by ¹H-NMR.

The study of the carbonation reaction of epoxidized linseed oil (5.8 epoxides per molecule) was carried out in an autoclave type reactor under CO₂ atmosphere (60 psi). The variables evaluated were temperature (110 °C, 140 °C), catalyst load (2.5 mol %, 5.0 mol %), reaction time (24 h, 48 h), addition of water (3:1, moles of epoxides: mol of water) and catalyst type (TBAB, tetrabutylammonium bromide and TBAI, tetrabutylammonium iodide). The formation of 5-membered cyclic carbonates as well as the opening or remanence of the epoxy groups was corroborated by FTIR-HART and ¹H-NMR. Additional to this, it was used ¹³C NMR to corroborate the presence of 5-membered cyclic carbonates in the carbonated epoxidized linseed oil (CELO).

A fractional factorial design was used to evaluate the variables influence in the carbonation reaction. The results showed that increments on the quantity catalyst and time reaction favor the opening of the epoxy groups. The increment on temperature and the presence of water decreases the conversion of these groups. Nevertheless, the presence of water, in small quantities, promotes the formation of cyclic carbonates of five members. TBAB proved to be a better catalyst than TBAI. Furthermore, the temperature was the most important controlling factor for the carbonation reaction of the epoxidized linseed oil, being 110 °C the temperature that presented the best results.

The synthesis of the non isocyanate polyurethane (NIPU) was performed by the aminolysis reaction between CELO (3.4 cyclic carbonates and 0.5 epoxides per molecule) and the diamina 1-4 diaminobuteno. The formation of NIPU was corroborated by FTIR-HART.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El uso de polímeros en la vida diaria se ha incrementado con el paso de los años debido a que se utilizan como materia prima en una gran variedad de productos en la industria de la transformación. La mayoría de estos polímeros se sintetizan a partir de derivados del petróleo, pero debido a los efectos de contaminación que estos producen en el medio ambiente, ya que no se degradan fácilmente y a que el petróleo no es un recurso renovable, ha hecho que se incremente el interés hacia la búsqueda de materias primas renovables, menos tóxicas y biodegradables.

Una alternativa potencial son los aceites naturales, los cuales se pueden utilizar en la síntesis de polímeros debido al número de insaturaciones presentes en sus cadenas y a las modificaciones que se les han hecho para incrementar su reactividad. Tal es el caso de la reacción de oxidación de sus dobles enlaces a grupos epóxicos. Estos grupos son altamente reactivos y se pueden modificar químicamente mediante la apertura del anillo y la introducción de un nuevo grupo funcional, por ejemplo: carbonatos cíclicos.

Los carbonatos cíclicos de cinco miembros son de gran interés debido a que poseen una alta polaridad, excelente solubilidad, elevados puntos de ebullición, baja toxicidad y no contienen compuestos orgánicos volátiles. Estas características les brindan propiedades útiles en sus potenciales aplicaciones como son disolventes verdes, electrolitos, inmovilización de enzimas y síntesis de polímeros con grupos funcionales.

Otro de los grandes problemas en la actualidad es el calentamiento global causado por el efecto invernadero, siendo el CO₂ uno de los principales gases causantes de este. Con el propósito de disminuir las descargas de este gas en la atmósfera se están llevando a cabo investigaciones que proponen usar dicho gas como materia prima para la obtención de productos intermedios. Una de las reacciones que ha sido estudiada es la formación de carbonatos cíclicos mediante la apertura de los

grupos epóxicos y la fijación de CO₂. Los carbonatos cíclicos sirven como materia prima en la obtención de poliuretanos de tipo no isocianato (NIPU, por sus siglas en inglés).

El método comercial de obtención de poliuretanos es mediante la reacción entre isocianatos y alcohol. Sin embargo, los isocianatos son altamente tóxicos, por lo que se están buscando disminuir su uso.

Varios grupos de investigación se han enfocado en el estudio de las propiedades de los poliuretanos de tipo no isocianato, sin embargo, su producción a gran escala está limitada por la obtención, en grandes cantidades y conversiones, de aceites vegetales carbonatados. De lo reportado hasta 2017 no había una metodología que permitiera una reacción eficiente de carbonatación, por lo que no existía un consenso acerca de las condiciones que favorecen la formación de carbonatos cíclicos de cinco miembros. Los resultados eran diferentes según lo reportado por cada grupo de investigación, incluso bajo las mismas condiciones de reacción, y sobre todo, sus resultados se enfocaban al rendimiento total de la reacción, sin considerar porcentaje de carbonatación ni selectividad de la reacción.

En el presente proyecto se llevó a cabo el estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado (ALE) con la finalidad de determinar las condiciones que favorecen la formación de carbonatos cíclicos de cinco miembros. Para ello, se inició con el aceite de linaza epoxidado (ALE), dicho aceite epoxidado se obtuvo mediante la reacción de Prilezhaev utilizando ácido acético, peróxido de hidrógeno, amberlita IR-120H como catalizador y tolueno como solvente.

Una vez sintetizado el ALE, este fue empleado para obtener aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC) mediante la reacción de carbonatación. Dicha reacción se llevó a cabo en atmósfera de CO₂ utilizando una sal de tetrabutilamonio como catalizador. Las variables evaluadas durante la reacción fueron la temperatura

de reacción, el tipo de catalizador, la cantidad de catalizador, la presencia de agua en la reacción y el tiempo de reacción.

Finalmente se comprobó la factibilidad del ALEC en la síntesis de un poliuretano de tipo no isocianato.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

En los últimos años, los aceites vegetales han despertado el interés de diversos grupos de investigación debido que son un recurso renovable, no poseen toxicidad, son biodegradables y fácilmente modificables debido a las insaturaciones, presentes en su estructura, lo que permite utilizarlos en la síntesis de polímeros, sustituyendo de esta manera el uso de derivados del petróleo.

1.1. Aceites Vegetales

Los aceites vegetales forman parte de la familia de los lípidos, están formados principalmente por triglicéridos, los cuales son moléculas compuestas por tres ácidos grasos y un glicerol (**Figura 1.1**). Los ácidos grasos constituyen del 94-96% del peso total de una molécula de triglicérido en un aceite vegetal (Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyes 2006) y el número de carbonos en la cadena puede oscilar entre 14 y 22, pudiendo existir de 0 a 3 dobles enlaces por ácido graso (Bueno Ferrer, 2012). En la **Tabla 1.1** se muestra la estructura de algunos de los ácidos grasos presentes en aceites naturales.

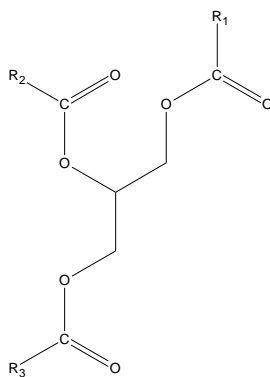
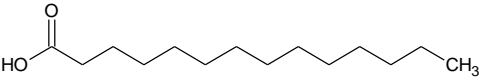
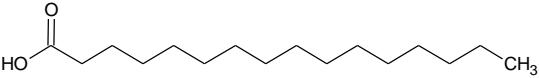
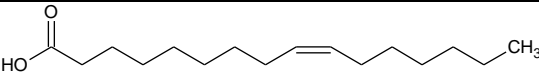
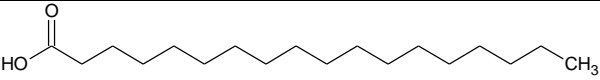
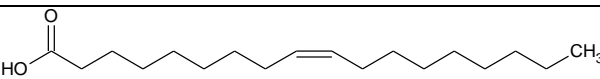
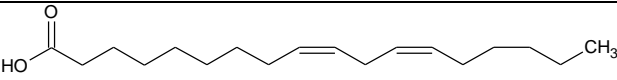
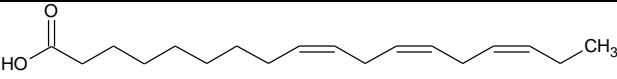
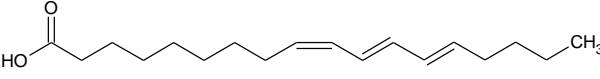
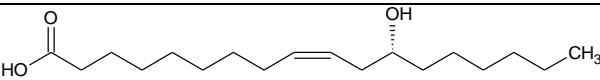
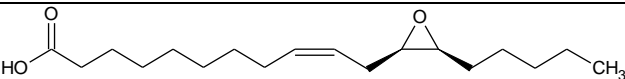
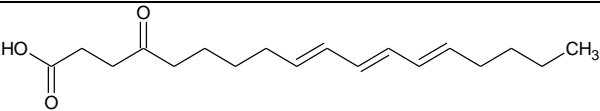


Figura 1.1. Molécula de triglicérido. R₁, R₂ y R₃ representan cadenas de ácidos grasos.

Tabla 1.1. Algunos ácidos grasos presentes en aceites naturales (Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyes 2006).

Nombre	Fórmula	Estructura
Ácido mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	
Ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Ácido palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Ácido linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Ácido linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ácido α -eleosteárico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ácido ricinoleico	$C_{18}H_{33}O_3$	
Ácido vernólico	$C_{18}H_{32}O_3$	
Ácido licánico	$C_{18}H_{28}O_3$	

Los dobles enlaces en los ácidos grasos pueden variar tanto en número como en posición dentro de la cadena carbonatada. Cuando dichos ácidos no tienen dobles enlaces en sus cadenas se les conoce como ácidos saturados. Por otro lado, cuando existe la presencia de uno o más dobles enlaces en la cadena de carbono se les llama insaturados. En este último caso, si los dobles enlaces en la cadena se

encuentran separados por al menos 2 átomos de carbono, los dobles enlaces son llamados aislados. Si los enlaces dobles y los sencillos alternan entre átomos de carbonos, el doble enlace es llamado conjugado (**Figura 1.2**) (Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyas 2006).

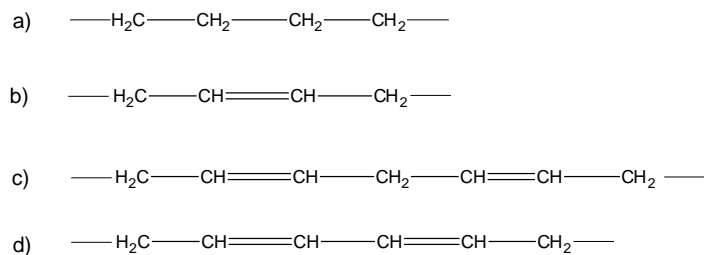


Figura 1.2. Tipo de cadena de ácido graso: a) saturado, b) insaturado, d) aislado, d) conjugado (Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyas 2006) .

Adicionalmente, en algunos ácidos grasos naturales es posible encontrar en su estructura grupos hidroxilos (ácido ricinoleico) o grupos epóxicos (ácido vernólico) (**Tabla 1.1**).

Uno de los principales parámetros que afectan las propiedades de los ácidos grasos y en consecuencia las propiedades de los aceites que conforman, es el grado de insaturación. El grado promedio de insaturación es medido por el índice de yodo, el cual, se calcula a partir de la cantidad de yodo (mg) que reacciona con los dobles enlaces por cada 100 g de muestra en condiciones específicas. Dependiendo del índice de yodo, los aceites vegetales se pueden clasificar en aceites secantes ($I > 130$), semisecantes ($90 < I < 130$) y no secantes ($I < 90$) (Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyas 2006). En la **Tabla 1.2** se muestran los índices de yodo para algunos aceites vegetales.

De la gran variedad de aceites que se dan en la naturaleza, los aceites de colza, girasol, linaza, ricino y soya son los más utilizados en la síntesis de polímeros a través de su modificación química y son también los más utilizados como aditivos en polímeros. Cada aceite vegetal posee un perfil lipídico característico y diferente

del resto, que le confiere propiedades físico-químicas específicas (F.S Güner et al. 2006). En la **Tabla 1.2** se presenta el contenido de ácidos grasos presentes en algunos aceites vegetales.

Tabla 1.2. Contenido de ácidos grasos presentes en algunos aceites vegetales(Bueno Ferrer, 2012).

Ácido Graso	C:DE ^a	Algodón	Colza	Girasol	Linaza	Maíz	Oliva	Palma	Ricino	Soya
Mirístico	14:0	0.7	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	1.0	0.0	0.1
Miristoleico	14:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Palmítico	16:0	21.6	4.1	6.1	5.5	10.9	13.7	44.4	1.5	11.0
Palmitoleico	16:1	0.6	0.3	0.0	0.0	0.2	1.2	0.2	0.0	0.1
Esteárico	18:0	2.6	1.8	3.9	3.5	2.0	2.5	4.1	0.5	4.0
Oleico	18:1	18.6	60.9	42.6	19.1	25.4	71.1	39.3	5.0	23.4
Linoleico	18:2	54.4	21.0	46.4	15.3	59.6	10.0	10.0	4.0	53.2
Linolénico	18:3	0.7	8.8	1.0	56.6	1.2	0.6	0.4	0.5	7.8
Ricinoleico	18:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.5	0.0
Araquídico	20:0	0.3	0.7	0.0	0.0	0,4	0.9	0.3	0.0	0.3
Gadoleico	20:1	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Eicosadienoico	20:2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Behénico	22:1	0.2	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1
Erúcico	22:1	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Lignocérico	24:0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DE/triglicérido		3.9	3.9	4.7	6.6	4.5	2.8	1.8	2.7	4.6
Índice de Yodo		104-117	91-108	110-143	168-204	107-120	84-86	44-58	82-88	117-143

a. Nomenclatura de los ácidos grasos: C, número de átomos de carbono; DE, número de dobles enlaces carbono-carbono (C=C).

1.1.1. Aceite de Linaza

En el aceite de linaza se encuentran presentes 5 tipos diferentes de ácidos grasos, de los cuales 3 son insaturados (ácido oleico 19.1%, ácido linoleico 15.3% y ácido linolénico 56.6%) (**Figura 1.3**) y 2 son saturados (ácido esteárico 3.5%, ácido palmítico 5.5%) (López Téllez 2008).

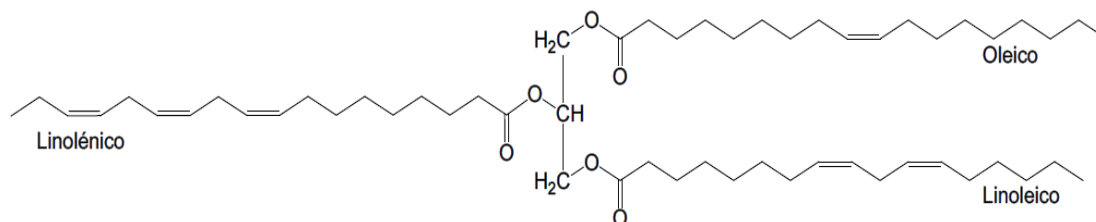


Figura 1.3. Estructura del aceite de linaza.

El aceite de linaza es un aceite secante, su índice de yodo se encuentra entre 168-204 (**Tabla 1.2**). Los aceites secantes se caracterizan por su capacidad de formar resinas, debido a la autoxidación, formación de peróxidos y a la polimerización de radicales posteriores, por lo tanto pueden ser aplicados como aglutinantes, formadores de películas de pintura y cubiertas (Mallégo, Lemaire, and Gardette 2000).

1.2. Modificaciones de los aceites vegetales

Los aceites vegetales se pueden modificar fácilmente debido a las insaturaciones (dobles enlaces carbono-carbono) presentes en las cadenas de sus ácidos grasos. Estos dobles enlaces no son considerados tan reactivos al hablar de polimerizaciones pues no hay un grupo funcional adyacente que favorezca su apertura homolítica; sin embargo, estos pueden ser modificados químicamente para su utilización en la introducción de otros grupos funcionales.

La principal modificación que suele realizarse a los aceites vegetales, se basa en la epoxidación de los dobles enlaces, ya que estos enlaces actúan como sitios reactivos para modificación química. En la **Figura 1.4** se muestra la estructura del aceite de linaza epoxidado. La reacción de epoxidación ha sido ampliamente estudiada empleando diversos métodos y distintos reactivos (Abdullah and Salimon 2010).

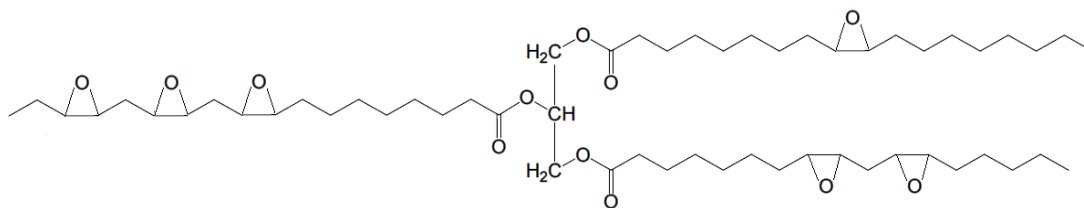


Figura 1.4. Estructura del aceite de linaza epoxidado.

1.2.1 Procesos de Epoxidación

Los aceites epoxidados contienen grupos epóxicos (anillos de oxirano). El término epóxico puede ser definido como un éter cíclico, el cual consiste en un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono quienes a su vez están unidos entre sí mediante enlace covalente formando un anillo. El proceso general para la síntesis de grupos epóxicos es conocido como una reacción de epoxidación, en donde un alqueno reacciona con un ácido peroxiorgánico (Saurabh et al. 2011).

Los métodos establecidos para realizar la epoxidación son:

- Epoxidación por métodos convencionales
- Epoxidación con resina de intercambio iónico ácida
- Epoxidación usando enzimas
- Epoxidación usando catalizadores metálicos

1.2.1.1. Epoxidación por tratamiento químico

Es el método de epoxidación más ampliamente usado ya que se realiza a escala industrial. En este método, la epoxidación se lleva a cabo usando perácidos, los cuales se forman *in-situ* por la reacción de un ácido carboxílico con peróxido de hidrogeno concentrado (H_2O_2).

Se han realizado varios estudios en donde se realiza la epoxidación de aceites vegetales utilizando este método. Dinda y sus colaboradores en el 2008 realizaron

la epoxidación del aceite de la semilla de algodón utilizando peróxido de hidrógeno como donador de oxígeno, el cual fue catalizado por ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) y ácido fosfórico (H₃PO₄). Este grupo utilizó ácido acético (CH₃COOH) y ácido fórmico (HCOOH) como transportadores de oxígeno encontrando que el ácido acético es mejor transportador de oxígeno. Además, de los ácidos inorgánicos líquidos estudiados como catalizadores se encontró que el H₂SO₄ es el más eficiente y efectivo.

Cai y colaboradores en el 2008 trabajaron en la cinética de epoxidación *in situ* del aceite de soya, aceite de semilla de girasol y aceite de maíz utilizando ácidos peroxiacéticos catalizados con H₂SO₄. En este estudio ellos encontraron que el aceite de soya tiene la mayor relación de conversión y la menor energía de activación para epoxidación utilizando ácido peroxiacético.

Otro estudio es el realizado por Goud, Patwardhan, and Pradhan en el 2006 para la epoxidación del aceite de Mahua en el cual utilizaron H₂O₂ como donador de oxígeno, ácido acético glacial como transportador de oxígeno y ácidos inorgánicos líquidos (H₂SO₄, HNO₃) como catalizadores encontrando que el ácido sulfúrico es el mejor catalizador inorgánico para este sistema produciendo altas conversiones de los dobles enlaces a grupos epóxicos cuando la reacción se realiza a una temperatura intermedia entre 55 °C y 65 °C, esto para reducir la reacción de hidrólisis.

La presencia de ácidos inorgánicos minerales fuertes, tales como el H₂SO₄ como ácido catalizador, conduce a varias reacciones secundarias tales como la apertura del anillo epóxico a dioles, ésteres de hidroxilo y a la formación de dímeros (Lathi and Mattiasson 2007). La presencia de estas reacciones secundarias en la preparación comercial de epóxidos grasos disminuye su atractivo como materia prima en la elaboración de productos más complejos, debido a requiere purificación, la cual que incrementa el costo de producción (Piazza, Nuñez, and Foglia 2003).

1.2.1.2. Epoxidación con resina de intercambio iónico ácida

La resina de intercambio iónico ácida (AIER, por sus siglas en inglés) es un catalizador de tipo gel insoluble el cual se presenta en forma de pequeñas cuentas de polímero orgánico de color amarillento.

En este método de epoxidación primero se forma un peroxiácido el cual se obtiene mediante la reacción de H_2O_2 con ácidos carboxílicos (ácido acético; CH_3COOH o ácido fórmico; $HCOOH$). Este peroxiácido interactúa con el catalizador llenando los poros del mismo, esto ocurre cuando se carga la resina al reactor. El siguiente paso es la epoxidación *in situ* del aceite vegetal. Este método disminuye la apertura del anillo epóxico en la reacción de epoxidación debido a que los triglicéridos no pueden entrar en la estructura del gel de la resina (Wool and Xiuzhi 2005).

Se ha investigado la conversión de ácidos grasos insaturados a epóxicos usando peroxiácidos (ácido peroxifórmico o ácido peroxiacético) en la presencia de resinas de intercambio iónico ácida mostrando diferentes porcentajes de conversión para diferentes aceites vegetales (Saurabh et al. 2011). Por ejemplo, Petrović et al. 2002 trabajó en la cinética de epoxidación y reacciones secundarias del aceite de soya en tolueno con ácido peroxiacético y ácido peroxifórmico en la presencia de una resina de intercambio iónico como catalizador. Ellos encontraron que el ácido peroxiacético es menos eficiente que el ácido peroxifórmico. Además de que la resina tiene prominentes ventajas sobre los métodos químicos convencionales reduciendo la formación de reacciones secundarias indeseables hasta cierto nivel.

Por otro lado Goud, Patwardhan, and Pradhan 2006 trabajaron en la epoxidación *in situ* del aceite de Karanja con una solución de peróxido de hidrogeno y ácido acético en presencia de la amberlita IR-120 como catalizador, la cual es una resina de intercambio iónico ácida. Reportando las mejores conversiones en un rango de temperaturas entre 55 °C y 65 °C.

Dinda y sus colaboradores en el 2008, investigaron la cinética de epoxidación del aceite de algodón con un ácido peroxiacético generado *in situ* a partir de ácido acético glacial y H₂O₂ en presencia de la resina amberlita IR-120, encontrando un porcentaje de conversión de los dobles enlaces a grupos epóxicos, mayor al 65% con una gran selectividad.

1.2.1.3. Epoxidación por método enzimático

La catálisis enzimática para epoxidación es una buena alternativa al tratamiento químico. Este método evita las reacciones secundarias y hace al proceso de epoxidación más amigable con el medio ambiente (Saurabh et al. 2011). La enzima que se ha utilizado en este método es la lipasa *Candida antarctica*. Sin embargo su principal limitación es la baja estabilidad de la lipasa a temperaturas cercanas a los 60 °C y concentraciones altas de H₂O₂ (≥ 6 M) (Törnvall et al. 2007).

Se ha encontrado que en reacciones biocatalizadas, la actividad enzimática se puede perder debido a altas concentraciones de H₂O₂ o a los efectos de la temperatura. Sin embargo publicaciones recientes han demostrado que la lipasa B *Candida antarctica* permanece estable por encima de los 50 °C, aunque esto no fue favorable, debido principalmente a la descomposición del H₂O₂. Además, a temperaturas mayores la enzima adquiere una conformación más abierta y esto disminuye su actividad catalítica (Orellana-Coca et al. 2005).

Por otro lado, Biermann y sus colaboradores en el 2000 declararon que la lipasa exhibe una excelente estabilidad y actividad catalítica durante el proceso de epoxidación. Además de que esta se puede reutilizar varias veces. Otros estudios que corroboran la alta actividad catalítica de la lipasa es el realizado por Rüschen Gen. Klaas and Warwel en 1999 en donde se alcanzaron porcentajes de epoxidación mayores a 90%. Y el realizado por Albarrán Preza en 2015 en donde se alcanzó un porcentaje de epoxidación del 98%.

En general, los factores que afectan la velocidad de la reacción de epoxidación, son: la concentración del biocatalizador (lipasa, no más del 4%w), la temperatura de reacción, la relación molar del H₂O₂ respecto al ácido graso insaturado y la concentración del disolvente (Rüsch Gen. Klaas and Warwel 1999).

1.2.1.4. Epoxidación con catalizadores metálicos

En este método de epoxidación, el oxidante perácido es obtenido *in situ* cuando el ácido carboxílico (usualmente ácido acético) reacciona con H₂O₂ en la presencia de un ácido mineral que actúa como catalizador. Entre los catalizadores metálicos que se han utilizado se encuentran el titanio, molibdeno y tungsteno (Saurabh et al. 2011).

Entre los inconvenientes que deben de ser superados en el proceso de perácidos se encuentran: que la selectividad a productos epoxidados es baja debido a la apertura del anillo epóxico catalizada por el ácido, la separación de los subproductos ácidos, cuya presencia es perjudicial en aplicaciones futuras y que el manejo de H₂O₂ concentrado y ácidos fuertes es peligroso y causa problemas de corrosión (Campanella et al. 2004).

En un estudio de epoxidación del aceite de soya en el que se ha utilizado un catalizador heterogéneo amorfo (Ti/SiO₂) en presencia de alcohol *ter*-butílico usando una solución diluida de H₂O₂ (6 %w), no se observó apertura del anillo epóxico y se alcanzaron porcentajes de conversión cercanos al 90 % utilizando una temperatura de 40 °C en un tiempo de reacción mayor a 58 h.(Campanella et al. 2004). Lo cual, es una desventaja si se compara con los otros métodos de epoxidación descritos anteriormente.

De los métodos de epoxidación presentados, en el presente proyecto de investigación se optó por utilizar una resina de intercambio iónico (amberlita IR-120H) como catalizador en la formación del perácido. Esta elección se debe a tres

factores. Primero, el costo de la resina es menor al de la lipasa B *Candida antarctica*. Segundo, el uso de resinas disminuye la apertura de los epóxidos. Y tercero, con este método DeHonor Márquez y colaboradores en 2018 alcanzaron altos porcentajes de epoxidación (93.4 %) y selectividad (96.3 %).

1.2.2. Reacción de epoxidación

En la epoxidación *in situ* de aceites vegetales se llevan a cabo dos reacciones. La primera reacción es la formación del perácido, la cual se realiza entre un ácido carboxílico y el H₂O₂ (**Figura 1.5**).

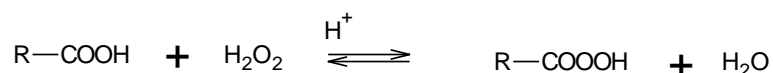


Figura 1.5. Reacción de formación del perácido (Saurabh et al. 2011).

La segunda reacción, la cual es la reacción principal, involucra la formación del grupo epóxico (**Figura 1.6**) entre los dobles enlaces del aceite y el perácido formado en el paso 1.

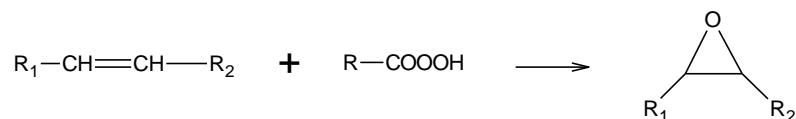


Figura 1.6. Formación del epóxido (Saurabh et al. 2011).

Una vez formado el grupo epóxico, éste está expuesto a sufrir reacciones posteriores, según las condiciones de reacciones. En la **Figura 1.7** se muestran las posibles reacciones secundarias de la apertura del anillo epóxico, que en la medida de lo posible hay que evitarlas.

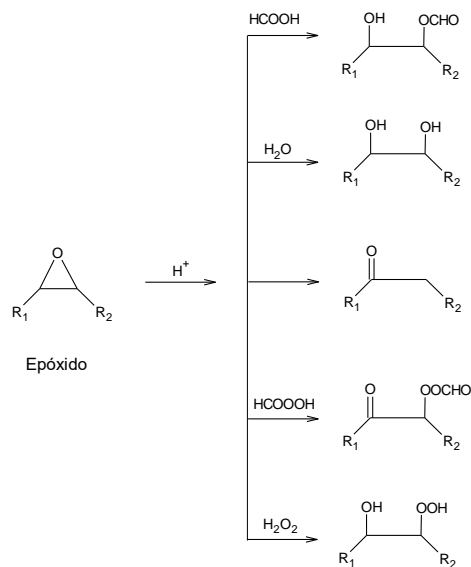


Figura 1.7. Reacciones de apertura del anillo epóxico (Saurabh et al. 2011).

1.2.3. Reacción de Carbonatación

Los grupos epóxicos, presentes en la estructura de los aceites modificados, son altamente reactivos y se pueden modificar químicamente mediante la apertura del anillo epóxico y favorecer la formación de un nuevo grupo funcional, entre ellos los carbonatos cíclicos.

Los compuestos que tienen como grupo funcional al carbonato cíclico de cinco miembros (**Figura 1.8**) son de gran interés, debido a que poseen una alta polaridad, excelente solubilidad, elevados puntos de ebullición, baja toxicidad y no contienen compuestos orgánicos volátiles. Estas características hacen que estos grupos funcionales tengan una amplia variedad de aplicaciones, las cuales han recibido mucha atención en comparación con su síntesis.

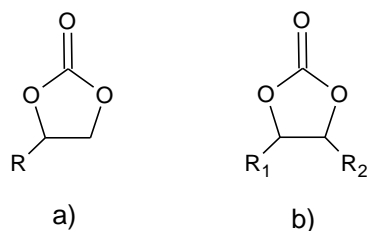


Figura 1.8. Estructuras generales de los carbonatos cíclicos de cinco miembros: a) uno y b) dos sustituyentes en el anillo cíclico.

1.2.3.1. Métodos de carbonatación

Algunos de los métodos estudiados en la síntesis de carbonatos cíclicos de cinco miembros son: reacción de carbonatos de metales alcalinos con epóxidos (Rokicki and Kuran 1984), reacción de epóxidos con β -Butirolactona (Nishikubo et al. 1986), transesterificación de glicoles con carbonato de etileno (Komura, Yoshino, and Ishido 1973) y la reacción de epóxidos con CO_2 (Caló et al. 2002; Weissermel and Jürgen Arpe 1997) (**Figura 1.9**). Comparando estos métodos de síntesis, los primeros tres presentan bajos rendimientos y generan subproductos.

La reacción de epóxidos con CO_2 es importante en la síntesis de carbonatos cíclicos de cinco miembros, ya que presenta altos rendimientos y no presenta reacciones secundarias (Baba, Nozaki, and Matsuda 1987; Besse et al. 2013). Además de que se puede realizar a presión atmosférica, presión elevada y en condiciones supercríticas de CO_2 (Miloslavskiy et al. 2014). El CO_2 es uno de los principales gases que contribuye al efecto invernadero, el cual es causante del cambio climático. Por lo que este método representa una alternativa viable para reutilizar este gas como materia prima en reacciones de síntesis.

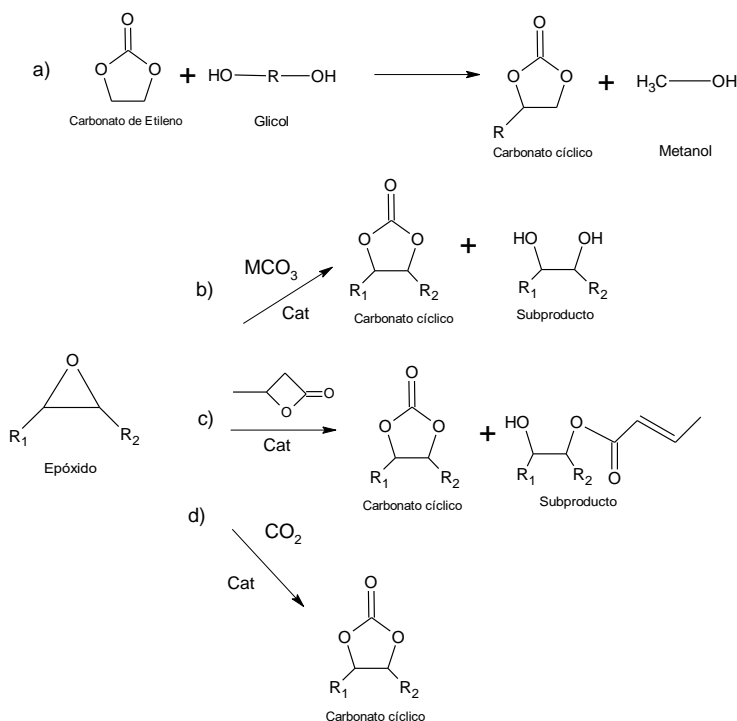


Figura 1.9. Métodos de síntesis de carbonatos cíclicos de cinco miembros: a) Transesterificación de carbonato de etileno con glicoles, b) Reacción de epóxido con carbonatos de metales alcalinos, c) Reacción de epóxido con β -Butirolactona, d) Reacción de epóxidos con CO_2 .

En la síntesis de carbonatos cíclicos de cinco miembros, se han utilizado aceite de soya (4 grupos epóxidos, GE), aceite de linaza (6.4 GE) y aceite de vernonia (3 GE) debido a su disponibilidad y a que poseen una alta reactividad debida al número de grupos epóxicos presentes en su estructura (Miloslavskiy et al. 2014). La vernonia, a pesar de ser el aceite con el menor número de GE, se ha estudiado debido a que los productos obtenidos presentan una baja viscosidad.

Las variables que han sido considerados en el estudio de la reacción de carbonatación de aceites vegetales epoxidados en atmósferas de CO_2 , son: el tipo de catalizador [TBAB (Javni, Zhang, and Petrović 2003; Tamami, Sohn, and Wilkes 2004), KI + éter 18-corona-6 (Parzuchowski et al. 2006), SiO_2 -I (Bähr and Mülhaupt 2012), TBAB + H_2O (P. Mazo and Rios 2013), TBAB + $SnCl_4$ (Li et al. 2008)], la presión de CO_2 [atmosférica (Bähr and Mülhaupt 2012; Javni, Zhang, and Petrović

2003; A. R. Mahendran et al. 2012; P. Mazo and Rios 2013; Tamami, Sohn, and Wilkes 2004) (**Tabla 1.3**), presión elevada (Bähr and Mülhaupt 2012; Javni, Zhang, and Petrović 2003; Li et al. 2008; Parzuchowski et al. 2006; Zhang et al. 2014) (**Tabla 1.4**) y condiciones supercríticas de CO₂ (**Tabla 1.5**).

Tabla 1.3. Estudios de la reacción de carbonatación de aceites vegetales epoxidados a presión atmosférica (Miloslavskiy et al. 2014).

Aceite	Catalizador	T (C)	%Conversión de GE	Referencia
ASE	TBAB	110	94*	Tamami <i>et al.</i> 2004
		110	63*-78	Javni <i>et al.</i> 2003.
		120	50-80	Mazo <i>et al.</i> 2013.
	TBAB + H ₂ O	120	50-90	
ALE	TBAB	110	No reportado	Mahendran <i>et al.</i> 2012.
		140	91	Bähr <i>et al.</i> 2012.
	SiO ₂ -I	140	53	

ASE. Aceite de soya epoxidado
ALE. Aceite de linaza epoxidado

Tabla 1.4. Estudios de la reacción de carbonatación de aceites vegetales epoxidados a presión elevada de CO₂ (Miloslavskiy et al. 2014).

Aceite	Catalizador	T (C)	Presión (MPa)	%Conversión de GE	Referencia
ASE	TBAB	140-180	1.03	40-96	Javni, Zhang, and Petrović 2003
		140-180	0.69	44-92	
	KI + éter 18-corona-6	130	6.00	20-98	Parzuchowski et al. 2006
	SnCl ₄ :5H ₂ O	120	1.00	64.4	Li et al. 2008
	TBAB	120	1.00	71.3	
	[TBAB]:[SnCl ₄]	120	1.00	89.2	
		140	1.50	86.9-98.5	
ALE	TBAB	140	1.00-3.00	100	Bähr and Mülhaupt 2012.
	SiO ₂ -I	140	3.00	100	

ASE. Aceite de soya epoxidado
ALE. Aceite de linaza epoxidado

Tabla 1.5. Estudios de la reacción de carbonatación de aceites vegetales epoxidados en condiciones supercríticas de CO₂ (Miloslavskiy et al. 2014).

Aceite	Catalizador	T (C)	Presión (MPa)	%Conversión de GE	Referencia
ASE	TBAB	100	10.3	82-100	Doll and Erhan. 2005.
ASE	TBAB	100	13.8	90.1	Mann <i>et al.</i> 2008.
Vernonia	TBAB	100	13.8	87.5	

ASE. Aceite de soya epoxidado

Sin embargo, no se ha llegado a un consenso de las condiciones óptimas para realizar dicha reacción, debido a que algunos de los resultados difieren de un grupo de trabajo a otro, bajo las mismas condiciones de síntesis (Miloslavskiy et al. 2014). Tal es el caso de los resultados reportados por Tamami, Sohn, and Wilkes en el 2004 y Javni, Zhang, and Petrović en el 2003, ya que bajo las mismas condiciones

de síntesis reportan porcentajes de conversión de los grupos epóxicos de 94% y 63%, respectivamente (**Tabla 1.3**).

Por otro lado, Caló y colaboradores en el 2002 reportaron que el yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) tiene buenos rendimientos de conversión de los grupos epóxicos a carbonatos cíclicos de cinco miembros, en compuestos de bajo peso molecular, debido a que el ion yoduro es más nucleofílico que el ion bromuro. En la **Tabla 1.6** se puede observar que se obtuvieron rendimientos muy similares al utilizar TBAB y TBAI, con la ventaja de que este último se utilizó en menor cantidad y a una temperatura de reacción menor.

Tabla 1.6. Síntesis de carbonatos cíclicos utilizando sales de tetrabutamonio.

Entrada	R ^a	Catalizador	%W $\frac{cat}{epóxido}$	T (C)	t (h)	Rendimiento (%)
1		TBAB	250	120	4	90
2		TBAB/TBAI	250	120	1	88
3		TBAI	10	60	7	91
4		TBAB/TBAI	250	120	2	90
5		TBAI	10	60	8	87
6		TBAB/TBAI	250	120	1	90
7		TBAI	10	60	4	87
8		TBAB/TBAI	250	120	4	83
9		TBAI	10	60	22	80
10		TBAB	250	120	4	90
11		TBAB/TBAI	250	120	8	80
12		TBAI	10	60	9	83
13		TBAI	10	60	22	78

TBAB/TBAI (1:1 w/w)

T: temperatura

t: tiempo

1.2.4. Reacción de Aminólisis

Una característica importante de los carbonatos cíclicos de cinco miembros es que pueden experimentar reacciones con varios nucleófilos. Por ejemplo, la reacción de aminólisis (**Figura 1.10**), que es la reacción entre un carbonato cíclico y una amina. Mediante este método es posible sintetizar poliuretanos sin la necesidad de utilizar isocianatos, los cuales son altamente tóxicos. Dichos productos reciben el nombre de poliuretanos de tipo no isocianato (NIPU's por sus siglas en inglés) (Webster 2003).

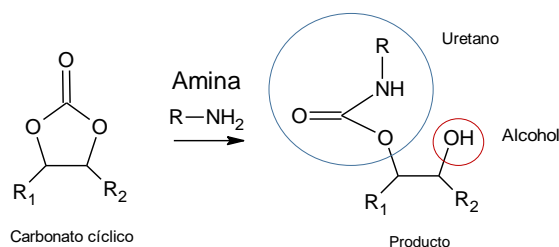


Figura 1.10. Reacción de aminólisis.

Estudios de la cinética de la reacción de aminólisis indican que la tasa de apertura del anillo cíclico depende de la concentración inicial de la amina, además de que dicha reacción también es catalizada por hidroxilos. Lo anterior significa que esta reacción es autocatalizada debido a que se forman grupos hidroxilos con cada apertura del anillo cíclico (Webster 2003) (**Figura 1.10**).

1.2.5. Aplicaciones de grupos funcionales de carbonato cíclico

Debido a la características que tienen los grupos funcionales de carbonatos cíclicos hace que estos tengan una amplia variedad de aplicaciones entre las que se encuentran: su uso como disolventes verdes, electrolitos, su uso en mezcla de polímeros para brindar nuevas propiedades a la mezcla final, inmovilización de enzimas, síntesis de polímeros funcionales con carbonatos cíclicos y su uso en fotopolimerización (Webster 2003).

Varias de las aplicaciones de los grupos funcionales de carbonatos cíclicos involucran la reacción del grupo carbonato cíclico con aminas (**Figura 1.10**) y su posterior reacción para formar poliuretanos, los cuales pueden ser lineales o termoestables.

1.2.5.1. Poliuretanos libres de isocianatos

En la literatura se puede encontrar diversos nombres asociados a los poliuretanos libres de isocianatos: NIPU (poliuretano no isocianato), PHU (polihidroxiuretano) y H-NIPU (poliuretano no isocianato híbrido).

Normalmente los poliuretanos se obtienen de la reacción entre un diisocianato y un alcohol (**Figura 1.11**). Sin embargo el isocianato es altamente toxico por lo que cada una de las etapas de la síntesis convencional de poliuretanos es muy riesgosa. En la Tabla 7 se muestran los componentes de los diisocianatos más utilizados.

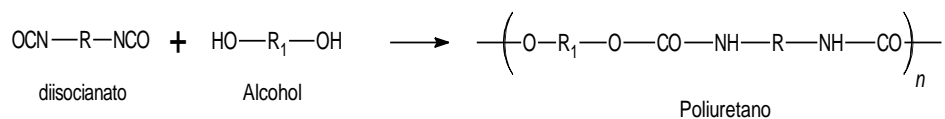
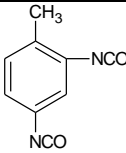
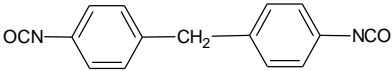
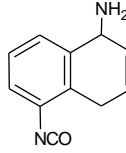
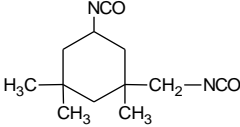


Figura 1.11. Reacción para la formación de poliuretanos.

Tabla 1.7. Diisocianatos más utilizados en la síntesis de poliuretanos (Seniha Güner, Yağci, and Tuncer Erciyes 2006).

Componente	Código	Estructura
Toluenodiisocianato	TDI	
Metileno-4, 4' difenildiisocianato	MDI	
Naftaleno 1- 5-diisocianato	NDI	
Isoforonadiisocianato	IPDI	
Hexametilenodiisocianato	HMDI	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$

1.2.5.1.1. Polímeros Lineales

Se han realizado estudios en donde se han preparado polihidroxiuretanos (Kihara and Endo 1992) e hidroxiiuretanos (Bürgel, Fedtke, and Franzke 1993) a partir de bis-carbonatos cíclicos. En estos estudios se encontró que la estabilidad térmica de los poli (hidroxiiuretanos) fue afectada por la estructura de la diamina. Por otro lado, los polímeros basados en diaminas aromáticas tuvieron la mayor estabilidad térmica. Sin embargo, los polímeros obtenidos fueron insolubles en la mayoría de solventes orgánicos debido a su alta polaridad y a los puentes de hidrogeno que estos forman.

1.2.5.1.2. Sistemas termoestables

Los polímeros termoestables se definen como todos aquellos que al curar producen polímeros insolubles que no funden al aplicarles calor. Por ejemplo, un artículo

fabricado con un polímero termoestable no puede ser remodelado posteriormente para darle otra forma.

La diferencia entre un polímero lineal y uno termoestable consiste en que los monómeros de los termoestables tienen más centros activos, lo que da lugar a polímeros tridimensionales entrecruzados. Por lo que el método más sencillo para obtener estos polímeros se basa en emplear monómeros que contengan tres o más centros activos.

En un estudio realizado por Rokicki y Lewandowski en 1987 convirtieron una porción de los grupos epóxicos de una resina de bisfenol-A a grupos carbonatos para estudiar los efectos de la amina en el sistema de curado. Ellos encontraron que al incrementar el contenido del grupo carbonato la densidad de entrecruzamiento es menor debido a que las aminas primarias son difuncionales con respecto a los grupos epóxicos pero son monofuncionales con respecto a los carbonatos cíclicos. Aun con la baja densidad de entrecruzamiento las propiedades de resistencia de los materiales mejoraron (Webster 2003).

1.2.5.1.3. Polihidroxiuretanos (PHU)

Las redes de poliuretanos de tipo no isocianato (NIPU's) son obtenidas por la reacción entre oligómeros de carbonatos policíclicos y poliaminas cicloalifáticas o alifáticas con grupos aminos primarios. Esto forma un polímero entrecruzado con grupos β -hidroxiuretanos de diferente estructura dando origen así al polímero polihidroxiuretano (**Figura 1.12**) (Figovsky et al. 2013).

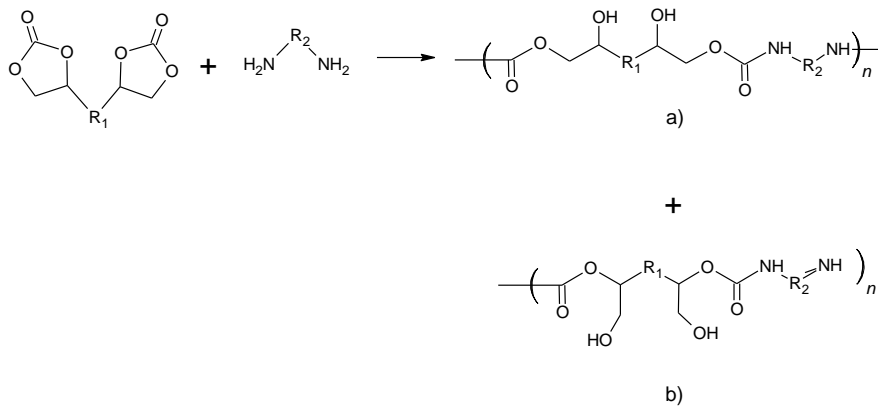


Figura 1.12. Fracciones -hidroxiuretano de un poliuretano no isocianato: a) grupos hidroxilos secundarios, b) grupos hidroxilos primarios (Figovsky et al. 2013).

Usualmente los polímeros basados en polihidroxiuretanos no son resistentes al agua debido a la pluralidad de los grupos hidroxilos. Pero es posible preparar materiales resistentes al agua en algunas formulaciones. Por ejemplo, tomando como base un oligómero epoxiacrílico se preparó un polímero acrílico carbonatado con una alta estabilidad al agua (Figovsky et al. 2013).

1.2.5.1.4. Poliuretanos no isocianatos híbridos (HNIPU)

Actualmente en la industria de los recubrimientos las materias primas de carbonatos cíclicos a menudo sugieren su uso en composiciones híbridas epoxi-hidroxiuretano. El uso de tales sistemas asume preliminarmente recibir los aductos de los carbonatos cíclicos y las aminas. Estos aductos (llamados aminouretanos) contienen los grupos amina, uretano e hidroxilos y sirven como endurecedores para varias composiciones oligoméricas. Estas composiciones son conocidas como poliuretanos no isocianatos híbridos o HNIPU por sus siglas en inglés.

1.3. Técnicas de Caracterización

1.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

La región infrarroja del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre los 14000 y 10 cm^{-1} . Y se divide en tres regiones infrarrojo cercano (14000-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (400-10 cm^{-1}).

La región espectral del infrarrojo medio se utiliza en su mayor parte para el análisis cualitativo y la determinación estructural de compuestos orgánicos con base en los espectros de absorción. Aunque también se ha comenzado a utilizar en el análisis cuantitativo de muestras complejas mediante espectrometría de absorción y emisión.

La radiación infrarroja no tiene la energía suficiente para producir transiciones electrónicas, pero hace que los átomos vibren respecto a los enlaces que los unen. Si se visualiza a los átomos como esferas y a los enlaces que los unen como resortes, el sistema en general puede verse como un conjunto de esferas y resortes que se encuentran en constante movimiento. Dicho movimiento tiene dos componentes: las vibraciones de flexión y las vibraciones de estiramiento. Ambas dependen de la naturaleza de los enlaces y del ambiente general de la molécula.

No todas las vibraciones generan una banda en el espectro de infrarrojo. Esto se debe a que en el proceso de absorción de radiación infrarroja hay dos componentes importantes: la frecuencia de la radiación y el momento dipolo molecular. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe de sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. En el caso de una molécula sencilla (diatómica o triatómica) es fácil definir el número y la naturaleza de dichas

vibraciones y relacionarlas con la energía de absorción. El número de modos vibracionales se calcula con los grados de libertad. Para una molécula no lineal se tienen $3N-6$ grados de libertad, mientras que para una molécula lineal se tienen $3N-5$ grados de libertad (Skoog, Holler, and Nieman 2008).

En el caso de moléculas poliatómicas, es difícil hacer un análisis de esta clase a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes y también por las interacciones entre varios de estos centros.

Pueden distinguirse dos categorías de vibraciones: de estiramiento y de flexión. En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los átomos. Por otro lado, las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión (Skoog, Holler, and Nieman 2008). La **Figura 1.13** muestra los distintos tipos de vibraciones.

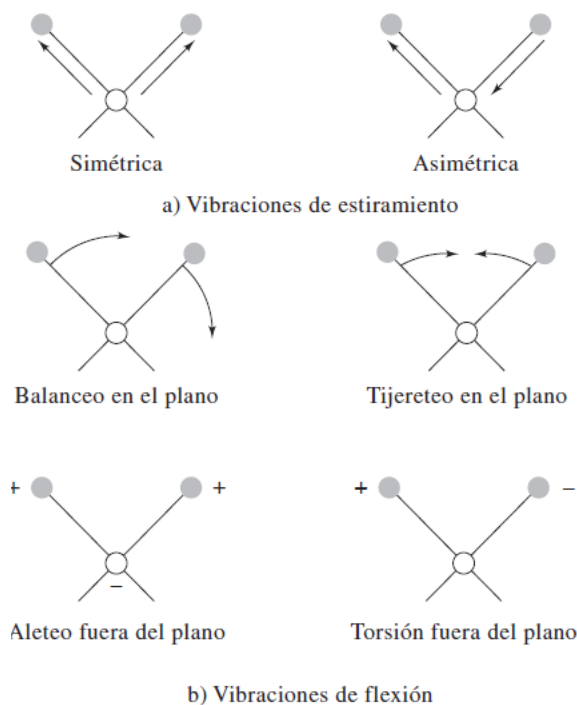


Figura 1.13. Tipos de vibraciones moleculares (Skoog, Holler, and Nieman 2008).

Debido a que los modos de vibración son característicos de cada molécula y a que se puede medir la cantidad de radiación absorbida en función de la longitud de onda de la luz, es posible realizar la identificación de sustancias y los grupos funcionales presentes en la misma, así como su cuantificación a partir de un espectro de infrarrojo y los parámetros característicos de las señales (posición, intensidad, ancho a la altura media y la forma de la banda).

1.3.2. Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica que permite observar núcleos de número atómico impar, de tal forma que pueden ser caracterizados núcleos como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P . En el presente trabajo se utilizó la resonancia magnética de hidrógeno (RMN ^1H) y de carbono (RMN ^{13}C).

1.3.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN ^1H)

Se puede visualizar un núcleo de hidrógeno como una esfera con carga positiva que gira sobre su propio eje. Al girar, su carga se comporta como una corriente eléctrica generando un campo magnético. La dirección de este campo magnético se expresa en términos del momento magnético.

Los momentos magnéticos en el átomo de hidrógeno están orientados al azar. Sin embargo, cuando estos se someten a un campo magnético externo pueden orientarse en sentido del campo (spin alfa, α -estado de energía más bajo) o en sentido contrario a este (spin beta, β -estado de energía más alto)(Albarrán Preza 2015).

Mientras se encuentran bajo la influencia de un campo magnético externo, los hidrógenos son irradiados con energía de radiofrecuencia (en el orden de los mega Hertz) lo que les permite cambiar la orientación relativa de su spin de α a β o

viceversa y cuando esto sucede se dice que los núcleos se encuentran en resonancia.

La cantidad de energía absorbida para poder realizar los cambios de dirección en el spin es registrada por un espectrómetro de resonancia magnética nuclear y posteriormente usada para construir el espectro de RMN correspondiente.

Dado que los hidrógenos de un compuesto químico orgánico no se encuentran aislados, existen efectos locales de los demás núcleos vecinos, especialmente de aquellos núcleos con espines activos a la RMN. Estos efectos de apantallamiento de campo, debido a la nube de electrones circundantes, hacen que el campo magnético efectivo que siente cada núcleo sea ligeramente diferente según su entorno químico y menor al del propio campo magnético externo. Estas diferencias repercuten en la cantidad de energía que se requieren para generar los cambios de spin de los diferentes núcleos de hidrógeno, lo cual hace posible caracterizar y diferenciar las diversas estructuras de moléculas orgánicas

1.3.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C)

El 99% de los isótopos de una muestra natural de carbono son isótopos de ^{12}C y solo el 1% son de ^{13}C , esto hace que la sensibilidad de la resonancia de carbono sea menor con respecto a la de hidrógeno, debido a lo anterior, la técnica para la obtención del espectro es diferente, se emplea la espectroscopía de transformada de Fourier en lugar de la de onda continua.

En la espectroscopía de transformada de Fourier se irradia a los núcleos con pulsos de radiofrecuencias cercanos a sus frecuencias de resonancia, los núcleos absorben parte de la energía y sufren movimientos de precesión, estos movimientos generan una señal compleja que decae a medida que los núcleos pierden la energía ganada, este decaimiento se denomina “Decaimiento inductivo libre” (FID por sus

siglas en inglés). La espectroscopía de transformada de Fourier grafica el espectro de RMN ^{13}C a partir del FID (Albarrán Preza 2015).

La interpretación de un espectro de RMN ^{13}C es relativamente sencilla, ya que al identificar el número de señales presentes en el espectro se tiene una idea de la cantidad de carbonos diferentes en la molécula. Los desplazamientos químicos sugieren el tipo de grupo funcional al que pertenecen los carbonos. Y la intensidad de las señales sirve para conocer la cantidad de átomos de carbono de cada tipo.

1.3.3. Análisis Térmicos

1.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Esta técnica presenta un elevado grado de sensibilidad y una rápida velocidad de análisis.

En el DSC se dispone de dos cápsulas, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra esta generalmente vacía y es llamada capsula de referencia. Se usan sistemas de calefacción individuales para cada capsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta diferencia, los calefactores individuales corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas capsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas.

El DSC permite obtener la siguiente información:

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

1.3.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura, o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los cambios de peso se deben al rompimiento de los enlaces físicos o químicos propiciados al someter a la muestra a altas temperaturas.

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto debido a la secuencia única de sus transiciones físicas en intervalos definidos de temperatura.

CAPITULO 2

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

2. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

2.1 Hipótesis

- Se espera alcanzar un mayor porcentaje de conversión de los grupos epóxicos a carbonatos cíclicos de cinco miembros utilizando como catalizador yoduro de tetrabutilamonio (TBAI), en comparación con el porcentaje de conversión que se obtendrá con bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), bajo las condiciones de estudio.
- El aceite de linaza epoxidado carbonatado se puede utilizar como precursor en la síntesis de poliuretanos de tipo no isocianato.

2.2 Objetivos

2.2.1. Objetivo general

Establecer las condiciones de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado.

2.2.2. Objetivos específicos

- Determinar las condiciones apropiadas de temperatura, cantidad de catalizador, presencia de agua y tiempo para la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado.
- Caracterizar de manera estructural y térmica el aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC).
- Probar la factibilidad del ALEC para formar poliuretanos de tipo no isocianatos.

2.2.3. Justificación

En los últimos años se ha incrementado el uso y producción de polímeros debido a que estos se utilizan como materia prima en la fabricación de una gran variedad de productos. Sin embargo esto ha ocasionado grandes problemas ambientales debido a su uso indiscriminado. Esto y la escasez de petróleo, dado que no es un recurso renovable, han llevado a los investigadores a buscar nuevos métodos de síntesis de polímeros a base de recursos renovables, tal es el caso de los aceites vegetales, los cuales son abundantes y baratos, además presentan la ventaja de ser biodegradables.

Los aceites vegetales son fáciles de modificar debido a la presencia de insaturaciones en las cadenas de ácidos grasos que forman su estructura. Siendo de especial interés los aceites de soya y linaza debido a que estos presentan de 4 a 6 insaturaciones en su estructura, respectivamente, lo que permitiría generar polímeros con un alto grado de entrecruzamiento, por ejemplo: poliuretanos de tipo no isocianato (NIPU's, por sus siglas en inglés).

Las propiedades de los NIPU's han estado siendo investigados por numerosos grupos de investigadores quienes buscan sustituir a los poliuretanos obtenidos de manera convencional. Esto se debe a que el método comercial para la síntesis de poliuretanos involucra el uso de alcoholes e isocianatos, siendo estos últimos altamente tóxicos, por lo que se busca disminuir su uso.

La síntesis de NIPU's se basa en la reacción de aminólisis entre carbonatos cíclicos de cinco miembros y una diamina. Este método de síntesis es menos peligroso por lo que es de gran interés. Sin embargo, una de las principales limitantes es la obtención, en grandes cantidades, de aceites vegetales carbonatados.

Existen diversos métodos de obtención de carbonatos cíclicos de cinco miembros, entre ellos destaca la reacción entre los grupos epóxicos y CO₂, ya que es una

reacción relativamente sencilla. Además presenta la ventaja de tomar a uno de los principales gases causantes del efecto invernadero, y por consecuencia del calentamiento global, y usarlo como materia prima en la obtención de productos intermedios, contribuyendo de esta manera a reducir la cantidad de CO₂ que se emite a la atmósfera.

Sin embargo hoy en día existe poca información acerca de la reacción de carbonatación de aceites vegetales y aún no se ha llegado a un consenso acerca de las condiciones óptimas para su síntesis. Es por ello que en el presente trabajo se realizó el estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado (ALE), con el fin de conocer que variables impactan en mayor grado a la formación de carbonatos cíclicos de cinco miembros. Para ello, se escogieron cinco variables (temperatura y tiempo de reacción, dos sales de tetrabutilamonio como catalizador: TBAB, bromuro de tetrabutilamonio y TBAI, yoduro de tetrabutilamonio, cantidad de catalizador y la presencia de agua en la reacción), las cuales han sido reportadas por diversos grupos de investigadores como las variables más importantes en la síntesis de carbonatos cíclicos en aceite vegetales.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

3.1. Equipos Utilizados

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas de FTIR-HART, DSC y TGA, las cuales se llevaron a cabo en los Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), campus el Rosedal de la Facultad de Química de la UAEM. De igual manera se utilizó RMN ^1H y ^{13}C , la cual se encuentra en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM.

- **Espectroscopía Infrarroja (FTIR-HART)**

Se utilizó un espectrómetro FTIR-HART marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, con una ventana espectral de $4000\text{-}560\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos en el modo absorbancia. Esta técnica se empleó para asignar las vibraciones asimétricas correspondientes a los dobles enlaces y grupos funcionales presentes en el aceite de linaza (AL), aceite de linaza epoxidado (ALE), aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC) y en el poliuretano de tipo no isocianato.

- **Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C)**

Se empleó un espectrómetro Varian, el análisis se realizó a 300 MHz, utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametil silano (TMS) como estándar interno. Esta técnica fue empleada para la caracterización del AL y los productos ALE y ALEC. Se obtuvieron los porcentajes de conversión, epoxidación, carbonatación y selectividad para el caso del ALE y ALEC. Así como el peso molecular y el número de dobles enlaces carbono-carbono presentes en el AL. También se empleó para corroborar la presencia de carbonatos cíclicos.

- **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Esta técnica se empleó para determinar la temperatura de descomposición de los productos (ALE y ALEC), del poliuretano del tipo no isocianato y del aceite de linaza.

El equipo utilizado es un módulo TGA acoplado a DSC, SDT Q 6000 de T.A instruments.

- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Esta técnica se utilizó para determinar la temperatura de polimerización del poliuretano de tipo no isocianato. Para lo cual, los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno (flujo de 100 ml/min), en un intervalo de temperatura de 25 °C a 560 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

El equipo empleado esta descrito en la sección de análisis termogravimétrico.

3.2. Reactivos y Disolventes

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos de diferentes proveedores, en su mayoría fueron utilizados sin previa purificación, con excepción del aceite de linaza, el cual se hizo pasar a través de una columna de alúmina cromatográfica para eliminar el inhibidor (nafteno de plomo). En la siguiente tabla se muestra un listado de los reactivos y disolventes empleados (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1. Reactivos y disolventes empleados en el presente trabajo.

N°	Nombre	Pureza (%)	Proveedor
1	Aceite de Linaza	99.9	Sigma Aldrich
2	Acetato de Etilo	99-100	J.T Baker
3	Ácido acético glacial ACS	99.8	Fermont
4	Alúmina	Grado 1. pH 4.2-4.6. Tamaño de partícula 50-200 μm	Sigma Aldrich
5	Amberlita IR-120	Reactivo para laboratorio	Sigma Aldrich
6	Bicarbonato de Sodio	100	J.T Baker
7	Bromuro de Tetrabutilamonio	98%	Sigma Aldrich
	Dióxido de carbono	Grado Industrial K	Praxair
8	Peróxido de Hidrógeno	30% y 50% en agua	Sigma Aldrich
9	Sulfato de Magnesio Anhidro	100	Fermont
10	Tolueno	99.9	Sigma Aldrich
11	Yoduro de Tetrabutilamonio	98%	Sigma Aldrich

3.3. Cálculo del porcentaje de moléculas hidrolizadas en el ALE

Una de las principales reacciones secundarias durante la reacción de epoxidación es la hidrólisis del aceite. Esta reacción ocurre entre el aceite (éster) y el agua dando lugar a un alcohol y un ácido carboxílico (**Figura 3.1**). Altas temperaturas, así como altas concentraciones de la solución de peróxido favorecen esta reacción. Esto

último se debe a que se incrementa la cantidad de agua presente durante la reacción.

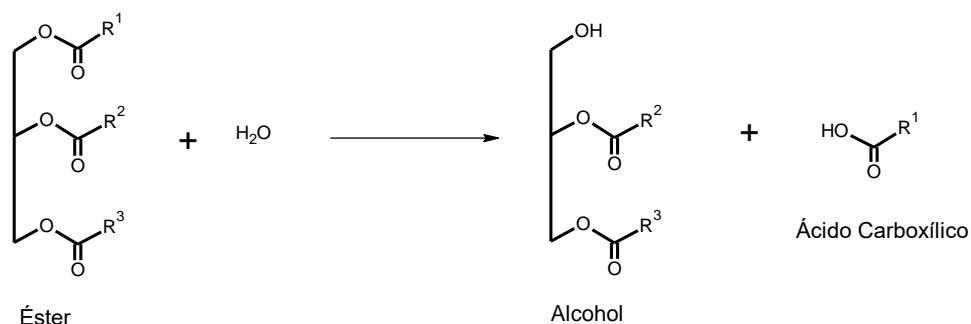


Figura 3.1. Reacción de hidrólisis.

Para corroborar la presencia o ausencia del alcohol se analizó la zona de los hidroxilos en los espectros de FTIR-HART ($3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) y en los espectros de RMN ^1H (δ 3.2-4.0 ppm), de cada uno de los productos obtenidos. De igual manera se realizó el cálculo del peso molecular teórico (PM_{teo}) del aceite epoxidado y se comparó con el peso molecular real obtenido mediante RMN ^1H .

El PM_{teo} del ALE se calculó empleando la siguiente expresión:

$$\text{PM}_{\text{teo}} = \text{PM}_{\text{AL}} + (\# \text{Epóxidos} * 16) \quad (1)$$

En dónde el PM_{AL} corresponde al peso molecular del aceite de linaza empleado.

Para obtener el porcentaje de moléculas hidrolizadas en el ALE se consideraron los siguientes supuestos:

1. La hidrólisis es la única reacción secundaria existente.
2. Los ácidos hidrolizados (oleico, linoleico y linolénico) se encuentran completamente epoxidados.
3. El PM_{real} es la suma de las fracciones de los pesos moleculares teóricos de las moléculas no hidrolizadas y de las moléculas hidrolizadas.

Por lo tanto, el porcentaje de moléculas hidrolizadas se calculó usando la siguiente expresión:

$$\% \text{ Moléculas Hidrolizadas} = \frac{(PM_{real} - PM_{teo})}{(PM_{hidrolizado} - PM_{teo})} * 100 \quad (2)$$

En donde:

PM_{real} .- Es el peso molecular obtenido mediante RMN 1H .

PM_{teo} .- Es el peso molecular teórico del ALE obtenido usando la ecuación 1.

$PM_{hidrolizado}$.- Es el peso molecular teórico del ALE hidrolizado.

Para obtener el peso molecular teórico del ALE hidrolizado ($PM_{hidrolizado}$) se usó la siguiente ecuación:

$$PM_{hidrolizado} = PM_{teo} - PM_{ácido hidrolizado} \quad (3)$$

En donde:

PM_{teo} .- Es el peso molecular obtenido de la ecuación 1.

$PM_{ácido hidrolizado}$.- Corresponde al peso molecular de la fracción del ácido que se desprendió.

3.4. Metodología Experimental

El presente trabajo se divide en tres etapas fundamentales:

- I. Estudio de la reacción de epoxidación del aceite de linaza
- II. Estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado.
- III. Síntesis del poliuretano de tipo no isocianato.

En el siguiente capítulo se discutirán los resultados obtenidos de cada una de las etapas y su caracterización mediante las técnicas de FTIR-HART, DSC-TGA y RMN ^1H y ^{13}C , según corresponda.

3.4.1. Eliminación del estabilizador del aceite de linaza

El aceite de linaza adquirido de Sigma Aldrich se hizo pasar a través de una columna de alúmina cromatográfica para eliminar el nafteno de plomo, el cual es utilizado como estabilizador del aceite. El aceite de linaza sin estabilizador se almacena hasta su posterior uso en la reacción de epoxidación.

3.4.2. Estudio de la reacción de epoxidación del aceite de linaza (AL)

El objetivo de esta etapa fue el de lograr un porcentaje de epoxidación de al menos el 90%. Para lo cual se evaluaron la temperatura y la concentración de la solución de H_2O_2 utilizada en la formulación, manteniendo constante el tiempo de reacción. Para realizar este estudio se tomó como punto de partida la formulación para epoxidación que maneja el grupo de trabajo de la Dra. Susana Hernández y se empleó un diseño factorial completo (2^k). En la **Tabla 3.2** se muestran las relaciones empleadas en la formulación para la reacción de epoxidación.

Tabla 3.2. Relaciones empleadas en la formulación para la reacción de epoxidación.

$\frac{\text{mol de ácido acético}}{\text{mol de insaturación}} = 0.54$
$\frac{\text{mol de H}_2\text{O}_2}{\text{mol de insaturación}} = 1.0$
43.9 % peso de Tolueno (Disolvente)
25 % peso de Amberlita IR – 120H (Catalizador)

El procedimiento general de la reacción de epoxidación consistió en colocar 5 g de aceite de linaza (6.5 dobles enlaces de carbono y 900.61 g/mol), 1.1 g de ácido acético, 2.2 g de tolueno y 1.3 g de amberlita IR-120H en agitación magnética durante 15 minutos. Posteriormente la mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de 50 °C y permaneció en agitación durante 15 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se comenzó a adicionar la cantidad correspondiente de H₂O₂ mediante goteo (2.5 g o 3.8 g, según corresponda), cuidando que la temperatura no se incrementara. Concluida la adición de H₂O₂, la mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura de reacción (70 °C o 80 °C) manteniéndola constante, mediante un baño de aceite, durante 50 minutos. Al finalizar, la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente. El catalizador fue separado mediante filtración al vacío y los productos fueron extraídos con 50 ml de acetato de etilo. Los productos del aceite epoxidado se neutralizaron mediante lavados en un embudo de separación empleando una solución saturada de bicarbonato de sodio hasta alcanzar un pH neutro (6.5-7.0). Posteriormente, se usó sulfato de magnesio anhidro para eliminar trazas de humedad de la fase oleosa. Una vez separado el sulfato de magnesio mediante filtración, se eliminó el disolvente empleado mediante destilación al vacío a 60 °C utilizando un rotoevaporador. Finalmente, el ALE se colocó en un desecador al vacío durante 48 h para eliminar cualquier residuo del disolvente empleado.

A continuación se muestran las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos del diseño factorial completo (2²) y en la **Tabla 3.3** se muestran los experimentos realizados.

Constante:

Tiempo de reacción: 50 min.

Variables:

Temperatura: 70 °C, 80 °C

[H₂O₂]: 30 % peso, 50 % peso

Tabla 3.3. Reacciones de epoxidación del diseño factorial 2².

No. Experimento	T (°C)	[H ₂ O ₂] (% Peso)
1	70	30
2	80	30
3	70	50
4	80	50

Una vez obtenidos los resultados de este diseño experimental, se procedió a modificar la formulación variando la relación de los moles de H₂O₂ por mol de insaturación (**Tabla 3.4**), manteniendo las demás condiciones constantes.

Tabla 3.4. Reacción de epoxidación variando la formulación.

No. Experimento	$\frac{\text{mol de H}_2\text{O}_2}{\text{mol de insaturación}}$
5	1.54

3.4.3. Cuantificación del número de epóxidos por molécula en el ALE mediante FTIR-HART

La espectroscopía de infrarrojo ha sido ampliamente usada en la caracterización de compuestos orgánicos. Un aspecto importante de esta técnica es que se puede obtener información tanto cualitativa como cuantitativa (González-González, Cabanelas, and Baselga 2012). Es por ello que se propone emplear esta técnica para cuantificar el número de epóxidos por molécula presentes en el ALE mediante dos métodos.

El primero método consistió en cuantificar el área debajo de la señal correspondiente a los epóxidos (765-864 cm⁻¹, zona gris) en el espectro de infrarrojo (**Figura 3.2**) y relacionarlos con el número de epóxidos obtenidos mediante RMN ¹H.

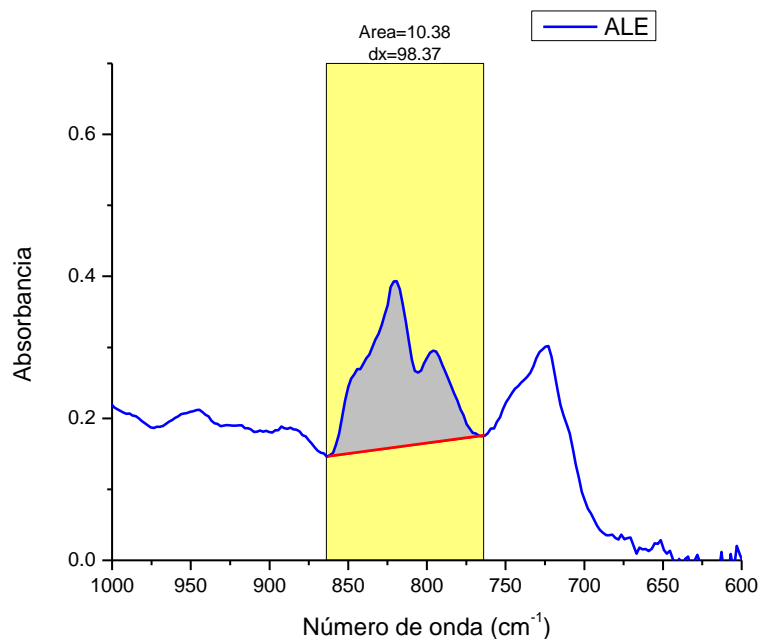


Figura 3.2. Área de la señal de los epóxidos ($765\text{-}864\text{ cm}^{-1}$) en el infrarrojo.

El segundo método consistió en cuantificar la absorbancia neta de los epóxidos en 820 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo (**Figura 3.3**) y relacionarlos con el número de epóxidos obtenidos mediante RMN ^1H . Se eligió este número de onda debido a que la señal los epóxidos presenta un máximo en este valor.

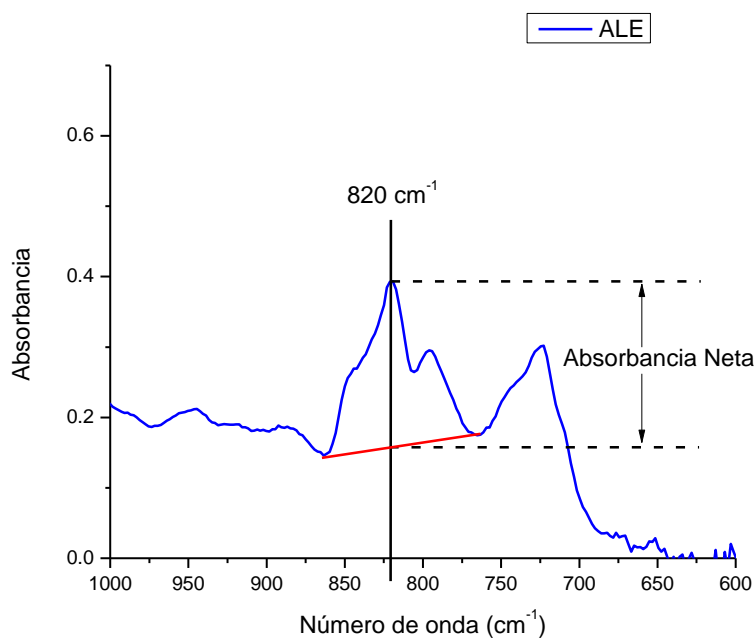


Figura 3.3. Absorbancia neta de los epóxidos en 820 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo.

Con cada método se obtuvo una gráfica a la cual se le realizó un ajuste lineal y se obtuvieron sus modelos matemáticos correspondientes. En la **Tabla 3.5** se muestran las diferentes muestras empleadas en esta etapa.

Tabla 3.5. Muestras de ALE con diferente número de epóxidos por molécula.

# Muestra	Número de epóxidos por molécula ¹⁾
1	2.63
2	3.83
3	4.35
4	4.48
5	5.38
6	5.48
7	5.97
8	6.02
9	6.04

1) Obtenidos mediante RMN ¹H

3.4.4. Estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado (ALE)

El estudio de la reacción de carbonatación del ALE se llevó a cabo en un reactor tipo autoclave en atmosfera de CO₂ (60 psi). Las variables evaluadas fueron la temperatura de reacción, tiempo de reacción, catalizador, cantidad de catalizador y la presencia de agua.

El objetivo de esta etapa fue determinar cuál de las variables evaluadas es más importante durante la reacción de carbonatación del ALE (5.8 epóxidos, PM=980.4 g/mol), bajo las condiciones empleadas. Para lo cual se empleó un diseño fraccional factorial 2^{k-p} (k : número de variables, p : reducción de esfuerzo) y el software Minitab 17.

El diseño de experimentos empleado fue un cuarto factorial, dicho diseño tiene una resolución III, por lo que el valor de p es 2. En la **Tabla 3.6** se muestran las variables del diseño de experimentos y los valores evaluados.

Tabla 3.6. Variables del diseño de experimentos cuarto factorial.

Variable	Valores	
	Bajo	Alto
Temperatura	110 °C	140 °C
Tiempo de reacción	24 h	48 h
Catalizador	TBAI	TBAB
Cantidad de catalizador	2.5 % mol	5.0 % mol
Presencia de agua en la reacción	Si	No

TBAI.- Yoduro de tetrabutilamonio

TBAB.- Bromuro de tetrabutilamonio

En las reacciones que incluyeron la presencia de agua se empleó una relación 3:1, mol de epóxido/mol de H₂O.

El procedimiento general de la reacción de carbonatación del ALE consistió en colocar 2 g de aceite de linaza epoxidado (5.8 epóxidos, PM= 982.3 g/mol obtenido mediante RMN ¹H), la cantidad de catalizador (TBAB o TBAI) necesaria (2.5 % mol o 5.0 % mol) y agua (71.5 µl, solo los experimentos que lo requerían) en un contenedor de teflón. Los reactivos se mezclaron hasta homogenizar y fueron colocados en un reactor tipo autoclave, el cual, fue presurizado a 60 psi de CO₂ y calentado hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada (110 °C o 140 °C). Una vez concluido el tiempo de reacción (24 h o 48 h), el reactor fue enfriado hasta temperatura ambiente. Los productos del aceite de linaza carbonatado se extrajeron empleando acetato de etilo (70 ml) como disolvente. Posteriormente el catalizador se eliminó mediante lavados con agua (250 ml) a 50 °C en un embudo de separación. Las trazas de agua remanentes en la fase oleosa fueron eliminadas utilizando sulfato de magnesio anhidro y el disolvente fue separado mediante destilación al vacío en un rotoevaporador a 60 °C. Finalmente, el ALEC se colocó en un desecador al vacío durante 48 h para eliminar cualquier traza del disolvente empleado.

En la **Tabla 3.7** se muestran los experimentos realizados para el diseño cuarto factorial.

Tabla 3.7. Diseño de experimentos cuarto factorial (2^3).

No. Experimento	Cantidad de catalizador (% mol)	Agua en reacción	Temperatura de reacción (°C)	Catalizador	Tiempo de reacción (h)
1	2.5	Si	110	TBAB	48
2	5.0	Si	110	TBAI	24
3	2.5	No	110	TBAI	48
4	5.0	No	110	TBAB	24
5	2.5	Si	140	TBAB	24
6	5.0	Si	140	TBAI	48
7	2.5	No	140	TBAI	24
8	5.0	No	140	TBAB	48

TBAB.- Bromuro de tetrabutilamonio

TBAI.- Yoduro de tetrabutilamonio

3.4.4.1. Cinética de carbonatación

Una vez establecidas las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los mejores resultados, en cuanto al porcentaje de carbonatación, se procedió a evaluar la reacción de carbonatación a diferentes tiempos de reacción: 6, 15, 24 y 48 horas.

En la **Tabla 3.8** se muestran los experimentos realizados.

Constantes

Temperatura: 110 °C

Catalizador: TBAB

Cantidad de catalizador: 2.5 %mol

Presencia de agua: Si (3:1, mol de epóxido: mol de agua)

Tabla 3.8. Experimentos realizados para la cinética de carbonatación.

No. Experimento	Tiempo de reacción (h)
9	6
10	15
11	24
1	48

3.4.5. Síntesis del poliuretano de tipo no isocianato (NIPU)

Para la síntesis del NIPU se llevó a cabo la reacción de aminólisis entre el ALEC (3.4 carbonatos cíclicos y 0.5 epóxidos por molécula) y la 1-4 diaminobutano utilizando una relación de 1.0 mol de diamina por carbonato. Lo primero que se realizó fue la determinación de la exoterma de polimerización del NIPU mediante un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Una vez obtenida esta temperatura se fijó el tiempo de curado en 24 h.

Para la preparación del NIPU se calentó el ALEC a 50 °C para facilitar su manejo. Se agregaron 0.2 g de ALEC y 0.05 g de la diamina (1,4 diaminobutano) en un molde de teflón y se mezclaron hasta homogenizar. Dicha mezcla se colocó en un horno a 60 °C durante 24 h durante la etapa de curado.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se lleva a cabo el análisis de los resultados obtenidos en cada una de las etapas del proyecto: I) Estudio de la reacción de epoxidación del aceite de linaza, II) Estudio de la reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado y III) Síntesis del poliuretano de tipo no isocianato. Se analizan los espectros obtenidos mediante FTIR-HART y Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (^1H) y carbono 13 (^{13}C), así como la información obtenida de las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

4.1. Síntesis del aceite de linaza epoxidado

Para la síntesis del aceite de linaza epoxidado (ALE) se empleó el método de epoxidación basado en la reacción de Prilezhaev, en la cual, las insaturaciones presentes en el aceite reaccionan con un ácido peroxicarboxílico (perácido) para formar el grupo epóxico (**Figura 4.1**).

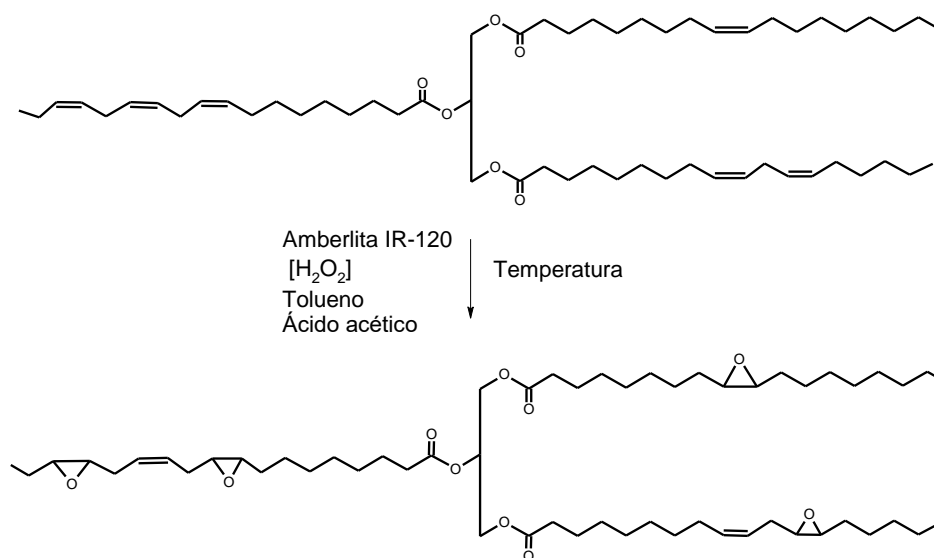


Figura 4.1. Reacción de epoxidación del aceite de linaza.

La primer etapa de la reacción de epoxidación es la formación *in situ* del perácido acético (**Figura 4.2**), para ello se hizo reaccionar ácido acético y peróxido de

hidrógeno en presencia de amberlita IR-120H (**Figura 4.3**) como catalizador. Este catalizador es un copolímero de estireno-divinilbenceno funcionalizado con ácido sulfónico.

El mecanismo de formación del perácido acético (**Figura 4.2**) ha sido estudiado por Zhao y colaboradores, en el cual, el primer paso es la protonación del carbono del carbonilo en un medio ácido dando origen a un producto intermedio activo, una vez que se agrega el peróxido de hidrógeno se forma un oxianión, el cual pierde hidrógeno y una molécula de agua para formar el perácido acético (Zhao et al. 2007).

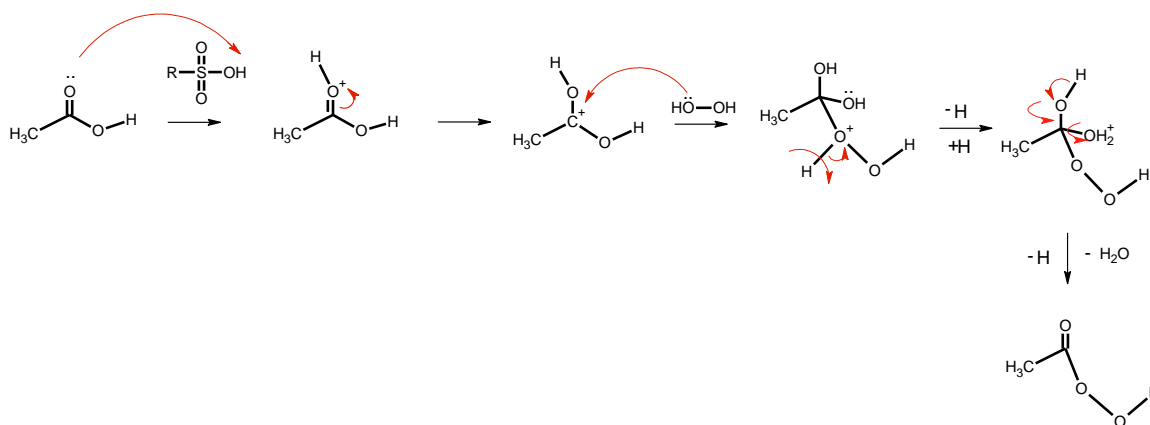


Figura 4.2. Mecanismo de formación del perácido acético.

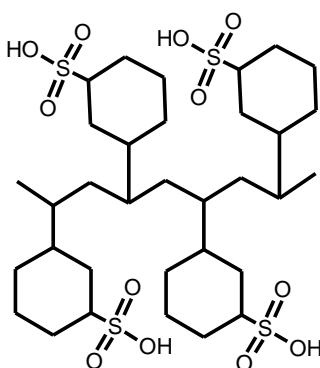


Figura 4.3. Amberlita IR-120.

La segunda etapa de la reacción involucra la interacción del perácido acético y las insaturaciones presentes en el aceite de linaza para formar los grupos epóxicos. El mecanismo de la reacción de epoxidación se muestra en la **Figura 4.4**.

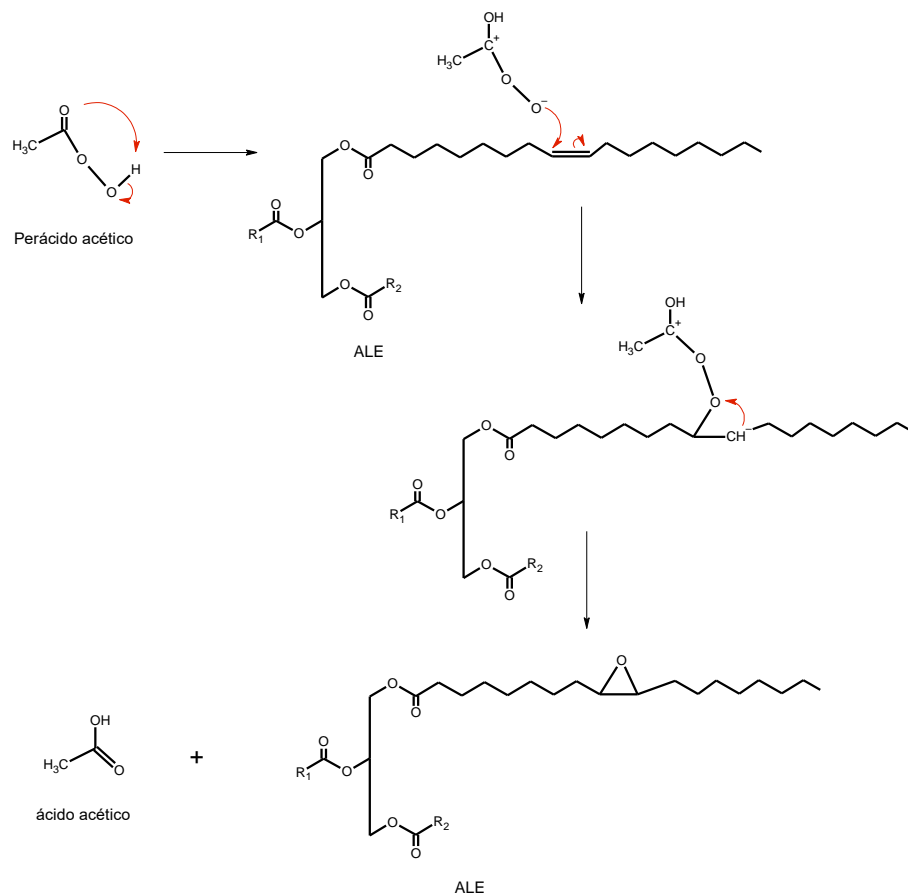


Figura 4.4. Mecanismo de la reacción de epoxidación.

Una vez sintetizado el ALE se procedió a realizar su caracterización.

4.1.1. Caracterización del aceite de linaza epoxidado

El ALE se caracterizó mediante las técnicas FTIR-HART, TGA y RMN ^1H .

4.1.1.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-HART)

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo del aceite de linaza (AL) y del aceite de linaza epoxidado (ALE) para determinar de manera cualitativa la modificación del

AL mediante la formación de los grupos epóxidos. Los espectros se obtuvieron en el modo absorbancia, con 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de $560\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para su comparación, los espectros fueron normalizados con respecto a la señal del carbonilo del éster en 1736 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$).

En la **Figura 4.5** se muestran los espectros de infrarrojo del aceite de linaza y del aceite de linaza epoxidado. Las señales asociadas a los dobles enlaces de carbono presentes en el aceite de linaza en 3009 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}_{\text{st}}$) y 1651 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}_{\text{st}}$), tienden a desaparecer en el aceite ya epoxidado, sin embargo, la señal en 719 cm^{-1} ($\text{HC}=\text{CH}_{\delta_{\text{oop}}}$) únicamente disminuye en intensidad, esto es debido a que se encuentra traslapada con la señal de los metilenos ($\text{CH}_2\ \delta_{\text{rocking}}$) (Schönemann and Edwards 2011). En el ALE se puede observar la aparición de las señales correspondientes al anillo epóxico en $766\text{-}864\text{ cm}^{-1}$. Existe otra señal que está relacionada con el grupo epóxico en 1250 cm^{-1} , sin embargo, esta señal se traslapa con la señal del enlace $\text{C}-\text{O}_{\text{st}}$ (Téllez, Viguera-Santiago, and Hernández-López 2009). También, se puede observar que ambos espectros tienen las señales de los metilos y metilenos en 2922.2 cm^{-1} (CH_3_{st}), 2852.7 cm^{-1} (CH_2_{st}), 1456.3 cm^{-1} ($\text{CH}_3_{\delta_{\text{as}}}$, $\text{CH}_2\ \delta$) y 1377.2 cm^{-1} ($\text{CH}_3_{\delta_{\text{sy}}}$), además de las señales del carbonilo del éster en 1736 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$) y 1159.2 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}_{\text{st}}$). Estas señales ya han sido reportadas por otros investigadores (Arunjunai Raj Mahendran et al. 2012; Schönemann and Edwards 2011; Téllez, Viguera-Santiago, and Hernández-López 2009).

Esta técnica permitió corroborar de manera cualitativa la modificación del AL mediante la formación de anillos epóxicos en su estructura.

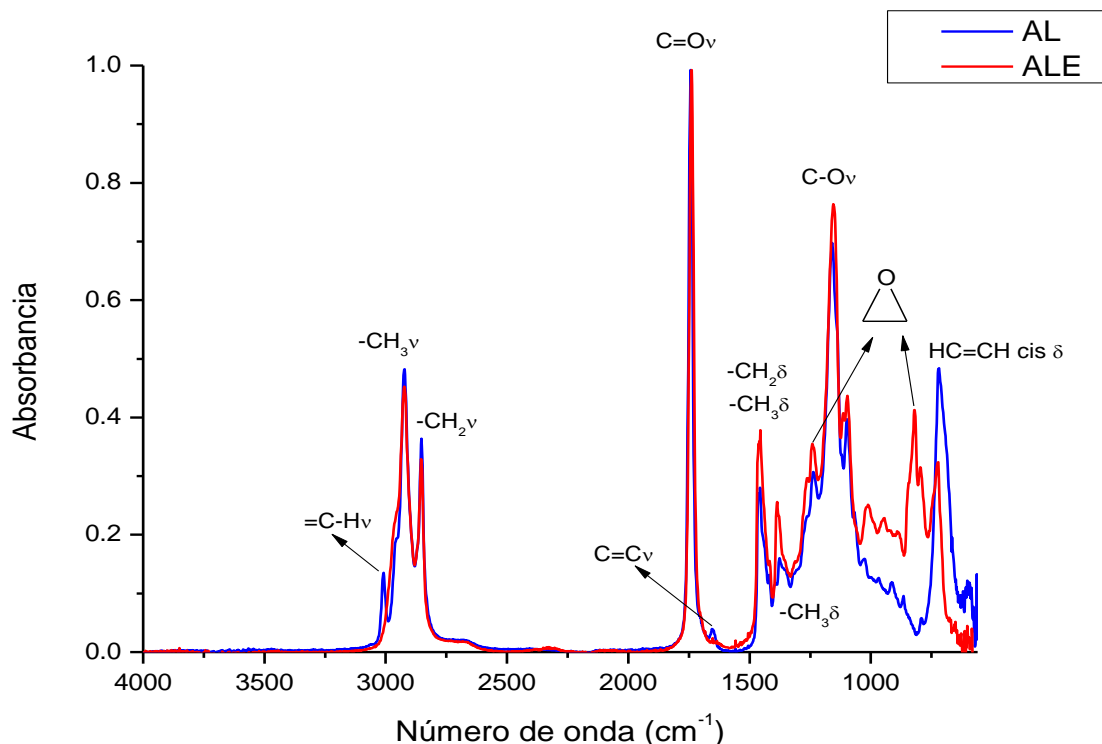


Figura 4.5. Espectros de infrarrojo: aceite de linaza (azul) y aceite de linaza epoxidado (rojo).

4.1.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la **Figura 4.6** se muestran los termogramas del aceite de linaza (AL) y del aceite de linaza epoxidado (ALE). Se puede observar que la temperatura inicial de descomposición del AL es mayor (374.9 °C) que la del ALE (344.8 °C). Esto se debe a que los grupos epóxicos son más reactivos y menos estables que los dobles enlaces de carbono. La diferencia de temperaturas de descomposición es evidencia de que se tratan de dos compuestos diferentes.

Por lo tanto, con la información proporcionada por esta técnica (TGA) se puede inferir que se llevó a cabo la modificación del AL.

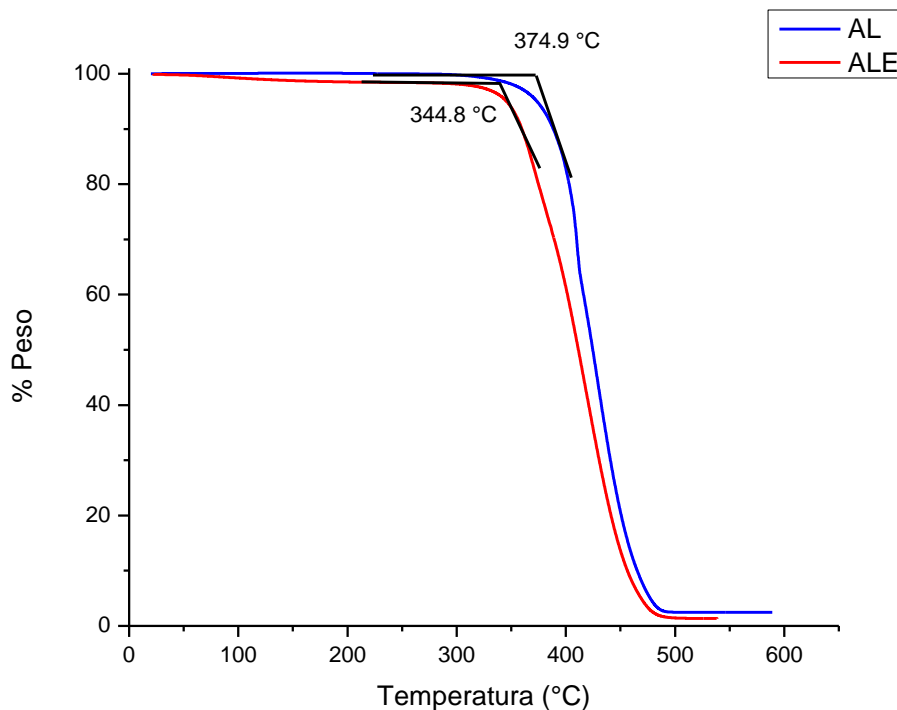


Figura 4.6. Termograma del aceite de linaza (AL) y del aceite de linaza epoxidado (ALE).

4.1.1.3. Resonancia Magnética Nuclear ^1H

Esta técnica es importante ya que no solo se utiliza para corroborar la modificación del AL, sino también, permite cuantificar de manera precisa la cantidad de dobles enlaces de carbono y el número de epóxidos presentes en la estructura del aceite de linaza.

4.1.1.3.1. Cálculo del número de dobles enlaces carbono-carbono y del peso molecular en el aceite de linaza.

En la **Figura 4.7** se muestra el espectro de RMN ^1H del aceite de linaza (AL) así como su estructura y la asignación de las señales más importantes. Estas señales ya han sido reportadas en trabajos previos (Albarrán-Preza et al. 2016; Téllez, Viguera-Santiago, and Hernández-López 2009). En el espectro se puede observar en δ 5.35 ppm la señal que se asocia a los hidrógenos olefínicos, sin embargo, en

esta se encuentra traslapada la señal que corresponde al hidrógeno del metino de la fracción del glicerol (-CH₂-CH-CH₂-), en el intervalo de δ 4.10-4.35 ppm están las señales correspondientes a los 4 hidrógenos de los metilenos de la fracción del glicerol (-CH₂-CH-CH₂-). En δ 2.31 ppm se observa una señal que corresponde a los hidrógenos del metileno α al carbonilo del éster (CH₂-CH₂-CO-). La señal en δ 2.06 ppm corresponde a los hidrógenos alílicos (-CH₂-CH=CH-). En δ 1.6 ppm se encuentra la señal asociada a los hidrógenos del metileno β al carbonilo del éster (CH₂-CH₂-CO-). De δ 1.20-1.40 se encuentran las señales de los hidrógenos de los metilenos alifáticos (-CH₂-). En δ 0.98 se encuentra la señal de los hidrógenos de los metilos (CH₃-) del ácido linolénico y linoleico. En 0.88 se encuentra la señal de los hidrógenos de los metilos (CH₃-) del ácido oleico.

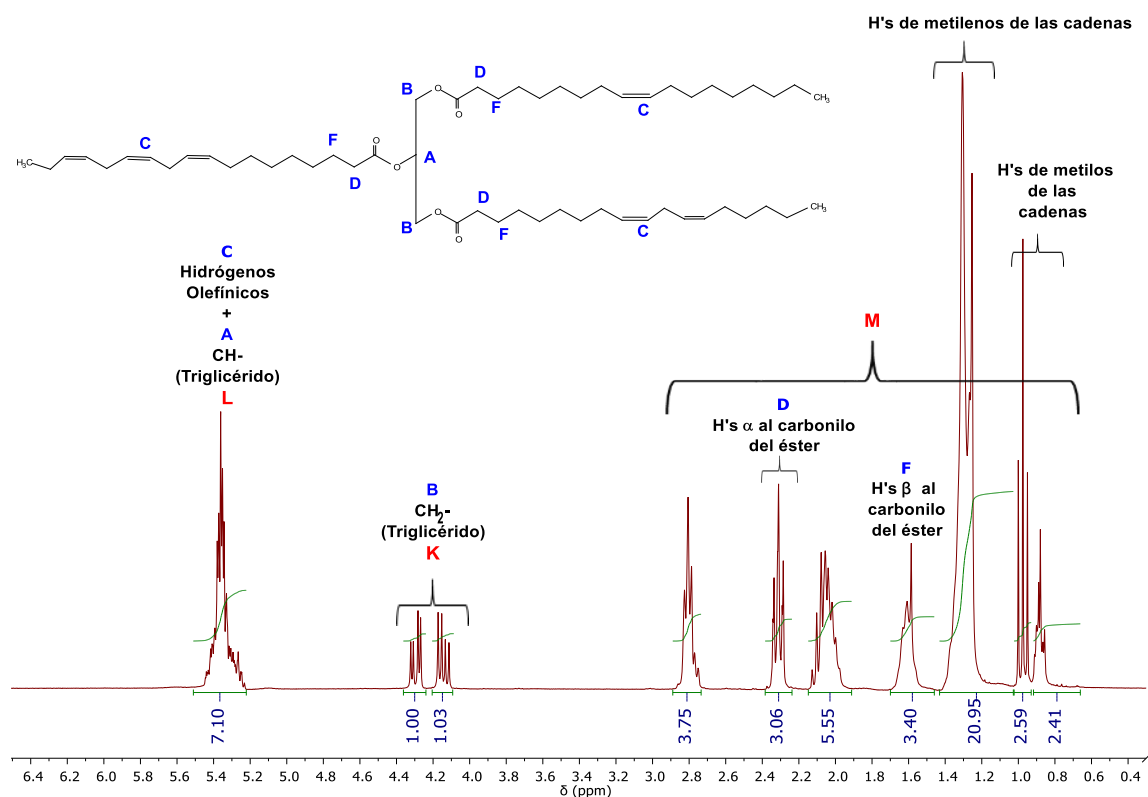


Figura 4.7. Espectro de RMN ¹H del aceite de linaza.

Para la determinación de la cantidad de dobles enlaces de carbono y del peso molecular del aceite de linaza se emplearon las integrales del espectro de RMN ¹H

y el procedimiento descrito en el anexo C. A continuación se describe a manera de ejemplo este procedimiento usando el espectro de la **Figura 4.7**.

Lo primero que se realizó fue obtener el área por hidrógeno partir de la señal de los hidrógenos de los metilenos de la fracción del glicerol (K) utilizando la ecuación 6 (anexo C).

Área por hidrógeno (A):

$$A = \frac{K}{4} = \frac{2.03}{4} = 0.5075$$

A partir de la señal L, se obtuvo el número de hidrógenos olefínicos utilizando la ecuación 7, los cuales forman los dobles enlaces de carbono.

Hidrógenos olefínicos (V):

$$V = \frac{L - K/4}{K/4} = \frac{7.10 - 0.5075}{0.5075}$$

$$V = 12.99$$

Empleando la ecuación 8 (anexo C) se obtuvo el número de dobles enlaces de carbono presentes en el aceite de linaza:

$$\text{Dobles Enlaces} = \frac{V}{2} = \frac{12.99}{2}$$

$$\text{Dobles Enlaces} \approx 6.5$$

Para obtener el peso molecular fue necesario obtener la cantidad total de hidrógenos presentes en el aceite de linaza (T_{AL}), para ello se usó la ecuación 9 (anexo C).

$$T_{AL} = \frac{L + K + M}{K/4} = \frac{7.10 + 2.03 + 41.71}{0.5075}$$

$$T_{AL} = 100.18$$

Por lo tanto, empleando la ecuación 5 (anexo C) se obtuvo el peso molecular del aceite de linaza.

$$PM_{AL} = 120 + 7.0135T + 6.006V$$

$$PM_{AL} = 120 + (7.0135 * 100.18) + (6.006 * 12.99)$$

$$PM_{AL} = 900.61 \text{ g/mol}$$

Tanto el número de dobles enlaces de carbono, presentes en la estructura del AL, como el peso molecular del mismo son importantes, ya que se emplean para calcular la cantidad de reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción de epoxidación.

4.1.1.3.2. Cálculo del número de epóxidos por molécula y del peso molecular del aceite de linaza epoxidado (ALE)

Cuando se lleva a cabo la reacción de epoxidación, los dobles enlaces de carbono, presentes en el aceite de linaza (AL), reaccionan con el perácido acético para formar grupos epóxicos. Se empleó RMN ¹H para corroborar la modificación del AL y para la cuantificación de los grupos epóxicos formados.

En la **Figura 4.8** se muestra el espectro de RMN ¹H del aceite de linaza epoxidado (ALE) y la asignación de las señales más importantes en función de su estructura. Las señales del ALE, al igual que las del AL, ya han sido reportadas (Albarrán-Preza et al. 2016; Albarrán Preza 2015; Téllez, Vigueras-Santiago, and Hernández-López 2009). En el espectro se puede observar en δ 5.6 ppm la señal de los hidrógenos

olefínicos, en δ 5.25 ppm la señal del hidrógeno del metino del glicerol (-CH₂-CH-CH₂-). En el intervalo de δ 4.10-4.35 ppm se encuentran las señales de los 4 hidrógenos de los metilenos del glicerol (-CH₂-CH-CH₂-), en el intervalo de δ 2.85-3.25 ppm se encuentra el grupo de señales de los hidrógenos que forman los anillos epóxicos (-CHOCH-). En δ 2.31 ppm se observa una señal que corresponde a los hidrógenos del metileno α al carbonilo del éster (CH₂-CH₂-CO-). La señal en δ 2.06 ppm, que corresponde a los hidrógenos alílicos (-CH₂-CH=CH-), tiende a disminuir conforme reaccionan los dobles enlaces de carbono. En δ 1.6 ppm se encuentra la señal de los hidrógenos del metileno β al carbonilo del éster (CH₂-CH₂-CO-). En δ 1.50 ppm esta la señal de los hidrógenos de metilenos adyacentes a los epóxidos (-CH₂-CHOCH-CH₂-). De δ 1.20-1.40 se encuentran las señales de los hidrógenos de los metilenos alifáticos (-CH₂-). En δ 1.06 se encuentra la señal de los hidrógenos de los metilos (CH₃-) del ácido linolénico y linoleico. En 0.88 se encuentra la señal de los hidrógenos de los metilos (CH₃-) del ácido oleico.

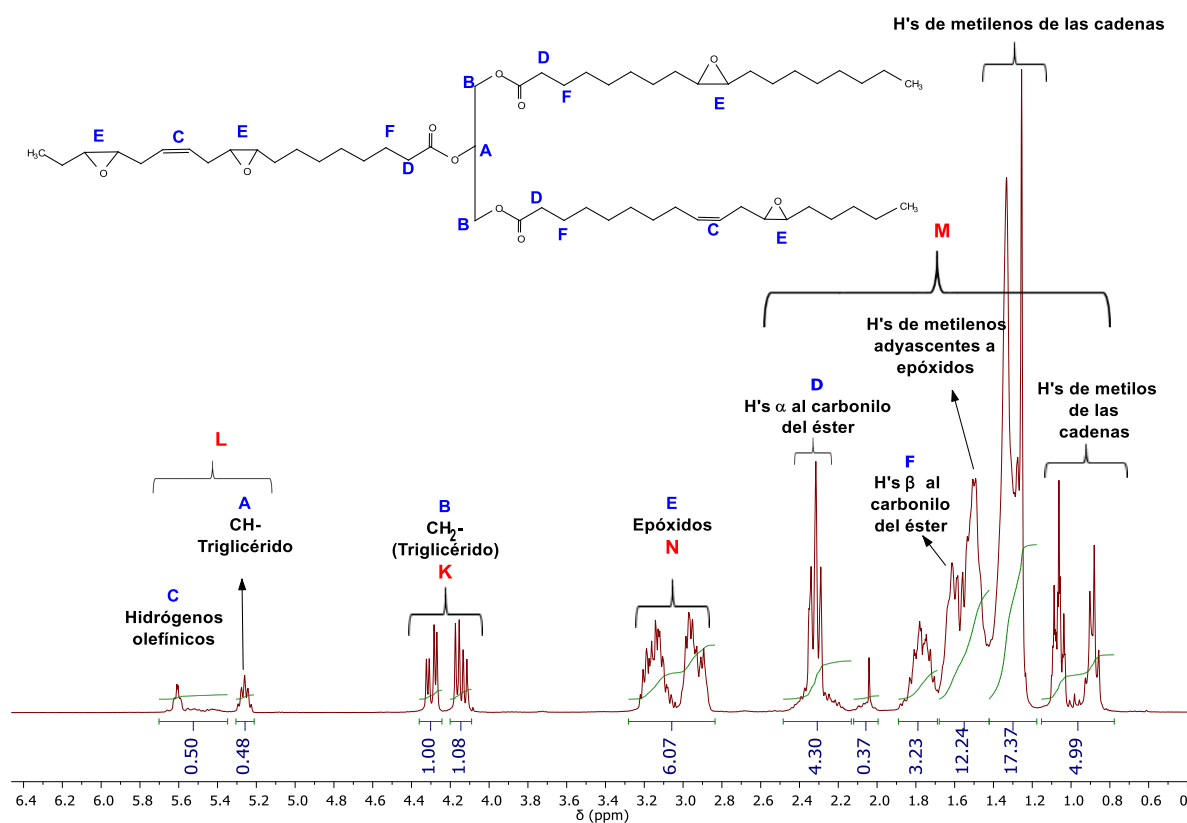


Figura 4.8. Espectro de RMN ¹H del aceite de linaza epoxidado (90.4 % de epoxidación).

Para determinar el número de epóxidos por molécula y el peso molecular del ALE se usaron las integrales del espectro de RMN ^1H del ALE y el procedimiento descrito en el anexo D. A continuación se describe a manera de ejemplo este procedimiento utilizando el espectro de la **Figura 4.8**.

Lo primero fue obtener el área por cada hidrógeno (A), para lo cual se emplea la señal K , la cual corresponde a los 4 hidrógenos de los metilenos del glicerol. Para ello se empleó la ecuación 15 (anexo D):

$$A = \frac{K}{4} = \frac{2.08}{4} = 0.52$$

Para obtener el número de hidrógenos olefínicos (V), normalmente se consideran las señales que aparecen en el intervalo de δ 5.20-5.70 ppm y la ecuación 16. Sin embargo, en este caso en particular, la señal del hidrógeno del metino del glicerol en δ 5.25 ppm no se encuentra traslapada con la señal de los hidrógenos olefínicos, por el contrario, se encuentra separada y bien definida, por lo que V , se obtuvo directamente de su integral en el espectro en el rango de δ 5.35-5.70 ppm.

$$V = 0.50$$

Por lo tanto, el número de dobles enlaces de carbono aún presentes en el ALE fueron:

$$\text{Dobles Enlaces} = \frac{V}{2} = \frac{0.50}{2} = 0.25 \approx 0.3$$

Para obtener el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos (E) se consideró la integral de la señal N y la ecuación 18 (anexo D):

$$E = \frac{N}{K/4} = \frac{6.07}{0.52} = 11.67$$

Por lo que el número de epóxidos se obtuvo utilizando la ecuación 19 (anexo D):

$$\# \text{ Epóxidos} = \frac{E}{2} = \frac{11.67}{2} = 5.84 \approx 5.8$$

Para obtener el número total de hidrógenos en el ALE (T_{ALE}) se empleó la ecuación 20 (anexo D):

$$T_{ALE} = \frac{L + K + N + M}{K/4} = \frac{0.98 + 2.08 + 6.07 + 42.50}{0.52}$$

$$T_{ALE} = \frac{51.63}{0.52} = 99.29$$

Con los datos obtenidos y utilizando la ecuación 14 se obtuvo el peso molecular del ALE (anexo D):

$$PM_{ALE} = 120 + 7.0135T_{ALE} + 6.006V + 13.964E$$

$$PM_{ALE} = 120 + (7.0135 * 99.29) + (6.006 * 0.50) + (13.964 * 11.67)$$

$$PM_{ALE} = 982.33 \text{ g/mol}$$

Con base en el número de dobles enlaces de carbono y el número de epóxidos presentes en el ALE se evaluó el desempeño de la reacción de epoxidación utilizando tres parámetros: el porcentaje de conversión, el porcentaje de epoxidación y el porcentaje de selectividad (descritos en el anexo D). Los resultados de estos parámetros, se encuentran en la sección 4.1.2.1.

También, empleando el PM_{ALE} obtenido mediante RMN 1H y el PM teórico del ALE, se determinó de manera teórica, y bajo algunos supuestos, el porcentaje de moléculas hidrolizadas (sección 3.3). Los resultados de estos parámetros se encuentran en la sección 4.1.2.2.

4.1.2. Estudio de la reacción de epoxidación del aceite de linaza

4.1.2.1. Diseño factorial completo (2^k)

Como ya se ha mencionado anteriormente, para evaluar el desempeño de esta reacción se empleó un diseño factorial completo 2^k . En este caso en particular es un diseño factorial 2^2 . Las variables evaluadas fueron la temperatura y la concentración de la solución de H_2O_2 empleada durante la reacción. El análisis del diseño experimental se realizó utilizando el software minitab 17.0.

En la

Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos del diseño experimental. En esta tabla se incluyen las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos, así como el número de dobles enlace de carbono (DE), el número de epóxidos por molécula, los porcentajes de conversión, epoxidación, selectividad y el peso molecular del ALE.

Tabla 4.1. Resultados del diseño factorial 2^k : Reacción de epoxidación.

# Exp.	T (°C)	[H ₂ O ₂]	DE	Epóxidos	% Conversión	% Epoxidación	% Selectividad	PM (g/mol)
1	70	30	3.9	2.6	40.0	40.0	100.0	942.7
2	80	30	2.7	3.8	58.5	58.5	100.0	951.8
3	70	50	2.1	4.3	67.7	66.2	97.7	966.6
4	80	50	1.9	4.5	70.8	69.2	97.8	972.3

DE.- Dobles enlaces de carbono

Para conocer el comportamiento de las variables, así como de sus interacciones, en la reacción de epoxidación, se realizó un análisis gráfico.

4.1.2.1.1. Análisis gráfico

El uso de gráficas ayuda a visualizar de manera más clara el efecto que tienen las variables, así como su interacción entre ellas durante la reacción de epoxidación. El análisis del diseño experimental se realizó empleando el software minitab 17.0. En dicho análisis se usó un nivel de significancia (α) de 0.05, lo cual implica un nivel de confianza del 95%. Los parámetros evaluados fueron el % conversión, % epoxidación, % selectividad y el PM_{ALE} .

4.1.2.1.1.1. % Conversión

El porcentaje de conversión del ALE relaciona la cantidad de dobles enlaces de carbono que reaccionan respecto al número de dobles enlaces de carbono presentes inicialmente en la molécula del aceite de linaza. Este se calculó utilizando la ecuación 21 descrita en el anexo C.

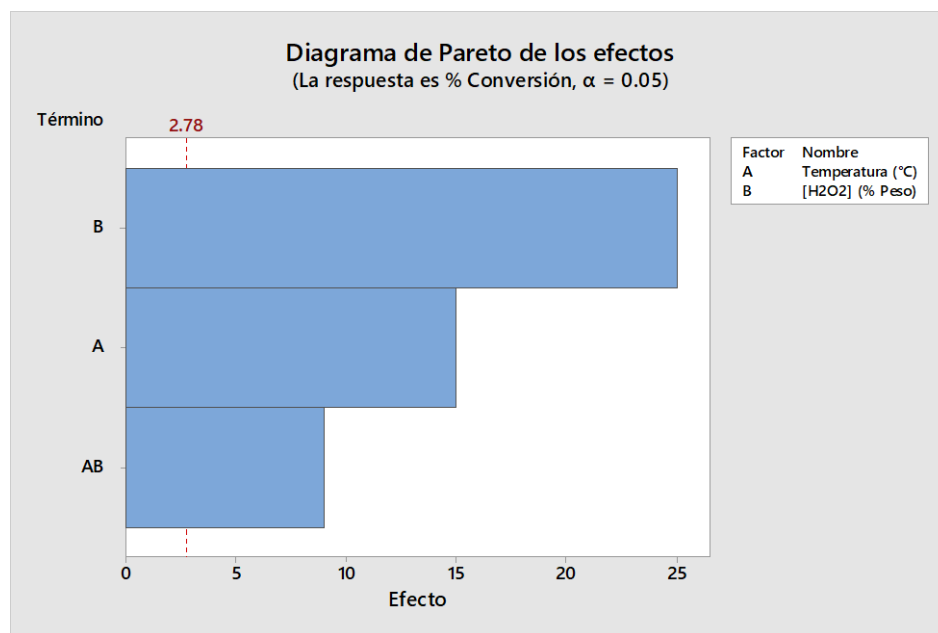
El análisis gráfico para el porcentaje de conversión incluyó el diagrama de Pareto de los efectos, gráfica de efectos principales, gráfica de interacción y la gráfica de contornos.

4.1.2.1.1.1.1. Diagrama de Pareto de los efectos

El diagrama de Pareto muestra los valores absolutos de los efectos o variables, así como de las interacciones entre ellas, desde el efecto más grande hasta el más pequeño. Este diagrama también muestra una línea de referencia, la cual indica si el efecto es estadísticamente significativo. Si el efecto sobrepasa la línea de referencia, entonces este es significativo.

En la **Gráfica 4.1** se muestra el diagrama de Pareto de los efectos para el porcentaje de conversión del ALE. En ella se puede observar que tanto la temperatura, la

concentración de la solución de H_2O_2 y la interacción entre ellas son significativas. Tendiendo una mayor contribución la $[H_2O_2]$.



Gráfica 4.1. Diagrama de Pareto de los efectos del % conversión para el ALE.

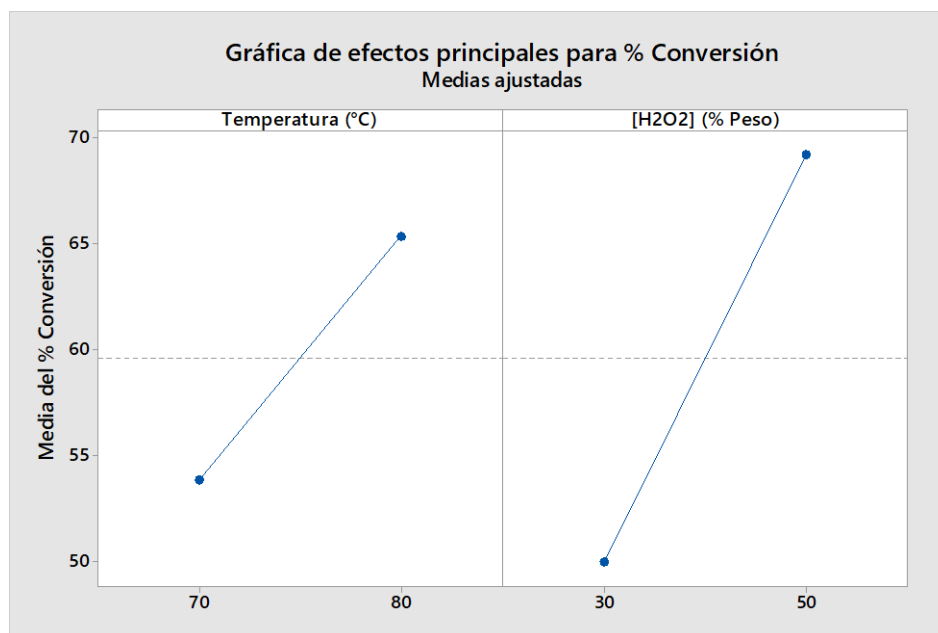
Dado que el diagrama de Pareto solo muestra los valores absolutos de los efectos, es necesario apoyarse en la gráfica de los efectos principales para conocer si el efecto es positivo o negativo, es decir, si favorece o disminuye el porcentaje de conversión.

4.1.2.1.1.1.2. Gráfica de efectos principales

Esta gráfica nos permite visualizar la relación que tiene la respuesta, con respecto a las variables. Además de brindar una idea del nivel óptimo en el que las variables deben de ser utilizadas. Sin embargo, esta gráfica no toma en cuenta la interacción entre ellas.

En la **Gráfica 4.2** se muestra la gráfica de efectos principales para el porcentaje de conversión del ALE. En ella se puede observar que los porcentajes de conversión más altos se obtienen cuando se tiene una temperatura de $80^{\circ}C$ y una solución de

H₂O₂ al 50% en peso. También se observa que tanto el incremento en la temperatura como el incremento en la concentración de la solución de H₂O₂ aumentan el % conversión, ya que favorecen la apertura de los dobles enlaces de carbono presentes en el aceite de linaza.



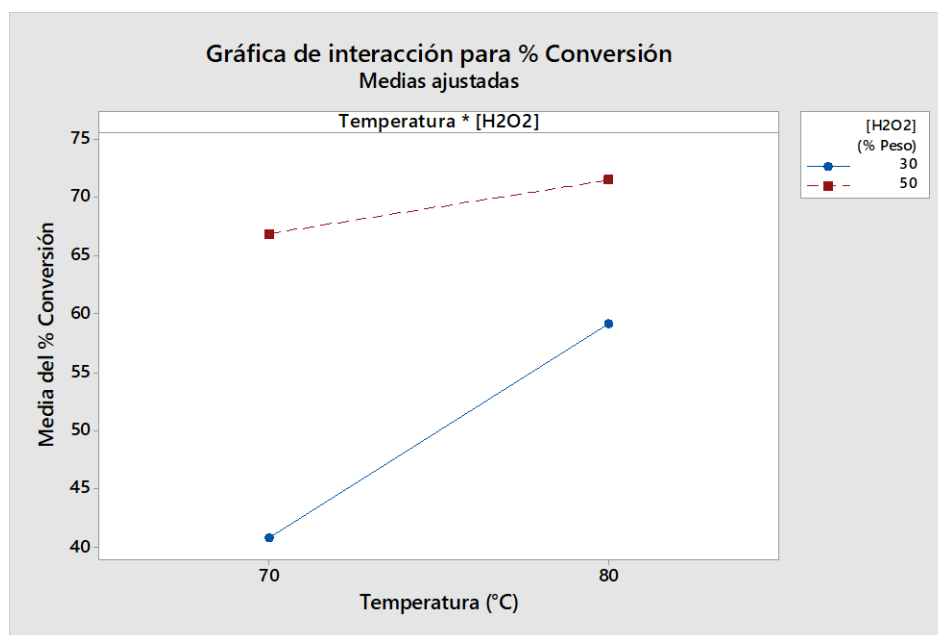
Gráfica 4.2. Gráfica de efectos principales del % conversión para el ALE.

Dado que la gráfica de efectos principales no considera la interacción entre las variables, es necesario utilizar la gráfica de interacción para comprender la influencia que tiene una variable en la otra.

4.1.2.1.1.1.3. Gráfica de interacción

Este tipo de gráfica muestra como la relación entre la respuesta y una variable depende del valor de una segunda variable. Para ello es necesario evaluar las líneas que se presentan en la gráfica. Si estas son paralelas entonces no existe interacción. Por el contrario, cuando las líneas no son paralelas existe interacción entre las variables. Entre menos paralelas sean las líneas mayor será la fuerza de interacción.

En la gráfica de interacción para el porcentaje de conversión del ALE (**Gráfica 4.3**) se observa que las líneas no son paralelas, por lo tanto existe una interacción entre las variables. Este efecto de interacción indica que la relación entre la concentración de la solución de H_2O_2 y la conversión depende de la temperatura de reacción. En este caso en particular, las medias más altas para el porcentaje de conversión se encuentran cuando se emplea una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ tanto para el 30 % peso y el 50 % peso de la solución de H_2O_2 .

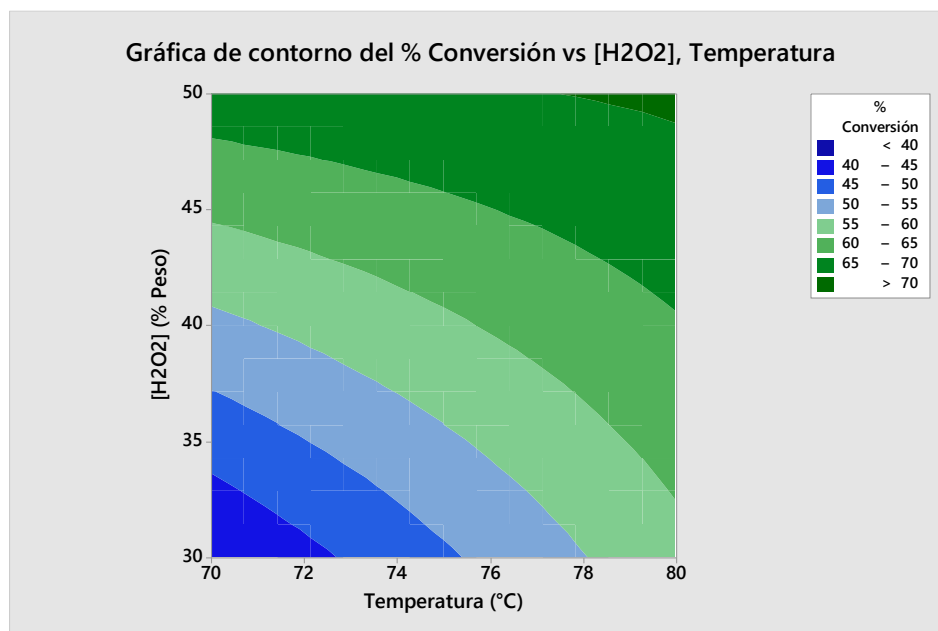


Gráfica 4.3. Gráfica de interacción del % conversión para el ALE.

4.1.2.1.1.4. Gráfica de contorno

Una gráfica de contorno proporciona una vista bidimensional en la que todos los puntos que tienen la misma respuesta se conectan para producir líneas de contorno de las respuestas constantes. Dichas gráficas muestran cómo se relacionan los valores de la respuesta ajustados con dos variables continuas basándose en un modelo matemático, el cual se obtiene del análisis del diseño experimental. Estas gráficas se utilizan para establecer valores de respuesta y condiciones operativas deseables. Sin embargo, la exactitud de la gráfica de contornos depende del grado en el que el modelo represente las verdaderas relaciones entre las variables.

La gráfica de contorno del % conversión del ALE (**Gráfica 4.4**) muestra que los porcentajes de conversión más altos se encuentran en la esquina superior derecha, los cuales coinciden con los valores altos de la concentración de H₂O₂ (50 % Peso) y temperatura (80 °C). Por el contrario, los valores más bajos de conversión se encuentran en la esquina inferior izquierda de la gráfica (zonal azul), los cuales coinciden con los valores bajos de concentración de H₂O₂ (30 % Peso) y temperatura (70 °C).



Gráfica 4.4. Gráfica de contorno del % conversión para el ALE.

El modelo matemático, obtenido del análisis del diseño experimental mediante el software minitab 17.0, usado para construir la gráfica de contornos es:

$$\% \text{ Conversión}_{ALE} = -273.1 + (3.9233 * \text{Temperatura}) + (6.154 * [H_2O_2]) - (0.06923 * \text{Temperatura} * [H_2O_2]) \quad (4)$$

En este modelo la temperatura esta expresada en °C y la [H₂O₂] en % Peso. Dicho modelo se puede emplear para predecir el % conversión durante la reacción de epoxidación de manera precisa bajo las condiciones de reacción estudiadas. Y de manera aproximada para condiciones de las variables fuera del rango de estudio.

Sin embargo, si el modelo se emplea fuera del rango de estudio aquí mostrado, este se tendría que re-calcular con los resultados de los nuevos experimentos.

4.1.2.1.1.2. % Epoxidación

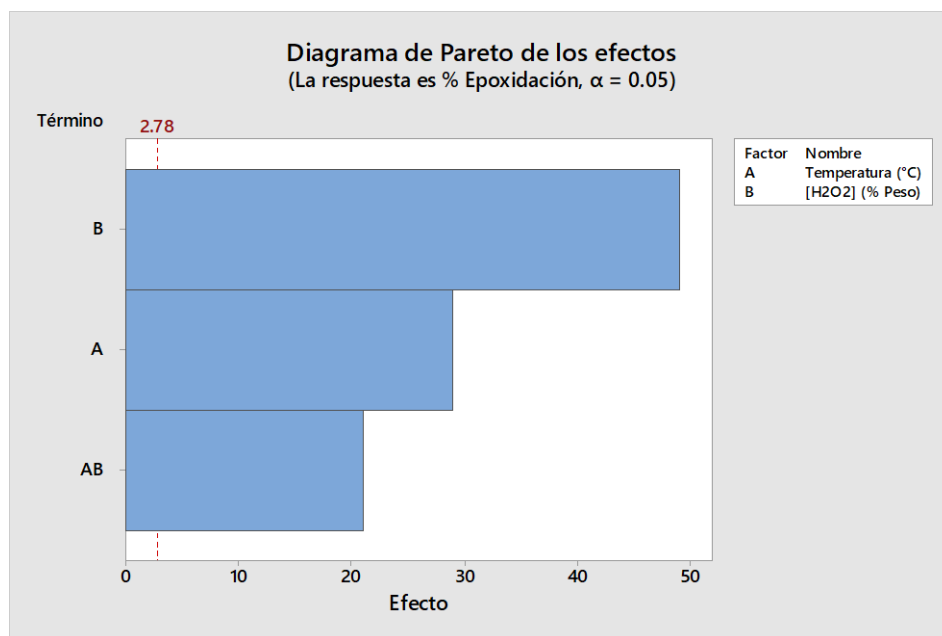
El porcentaje de epoxidación relaciona la cantidad de epóxidos que hay por molécula respecto al número de dobles enlaces de carbono presentes inicialmente en el aceite de linaza. Para calcularlo se empleó la ecuación 22 descrita en el anexo D.

El análisis gráfico para el porcentaje de epoxidación incluyó el diagrama de Pareto de los efectos, gráfica de efectos principales, gráfica de interacción y la gráfica de contornos.

4.1.2.1.1.2.1. Diagrama de Pareto de los efectos

En el diagrama de Pareto de los efectos del porcentaje de epoxidación (**Gráfica 4.5**) se puede observar que tanto la concentración de la solución de H_2O_2 , la temperatura de reacción y la interacción entre estas dos variables son estadísticamente significativas, ya que los tres efectos sobrepasan la línea de referencia. De igual manera se observa que el parámetro que presenta una mayor contribución en el porcentaje de epoxidación es la concentración de H_2O_2 , seguida de la temperatura de reacción.

Una vez conocido el efecto que tienen las dos variables, es necesario saber si este efecto favorece o disminuye la formación de los grupos epóxicos, para lo cual, se hace uso de la gráfica de efectos principales del % epoxidación. Dicha gráfica se encuentra descrita en la sección siguiente.

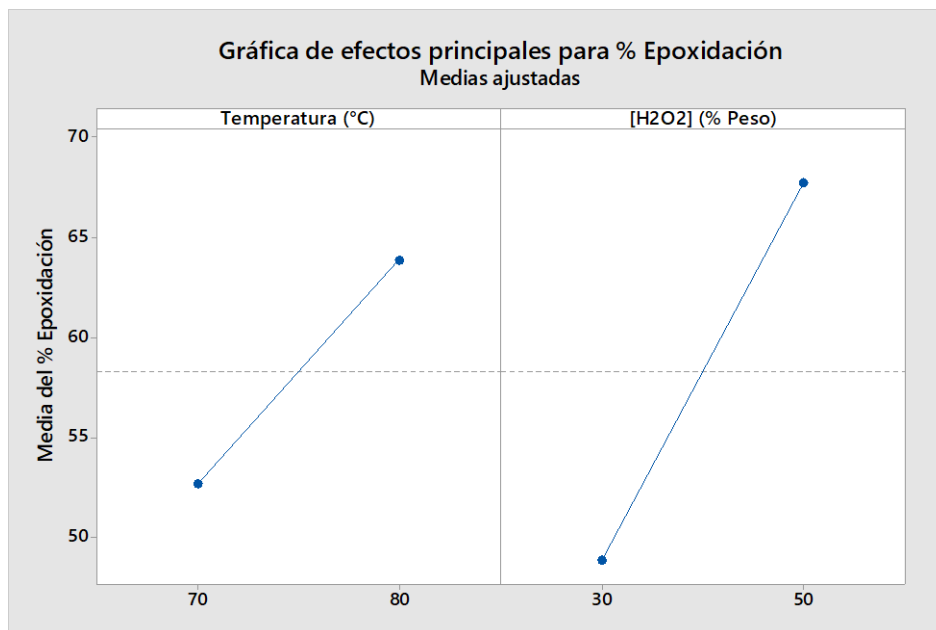


Gráfica 4.5. Diagrama de Pareto de los efectos del % epoxidación para el ALE.

4.1.2.1.1.2.2. Gráfica de efectos principales

En la gráfica de efectos principales para % epoxidación (**Gráfica 4.6**) se puede observar que las medias más altas del porcentaje de epoxidación se obtienen cuando se tiene una temperatura de 80 °C y una concentración de la solución de H₂O₂ del 50% en peso. De igual manera, se puede inferir que tanto el incremento en temperatura, como el incremento en la concentración de la solución de H₂O₂, favorecen la formación de grupos epóxicos.

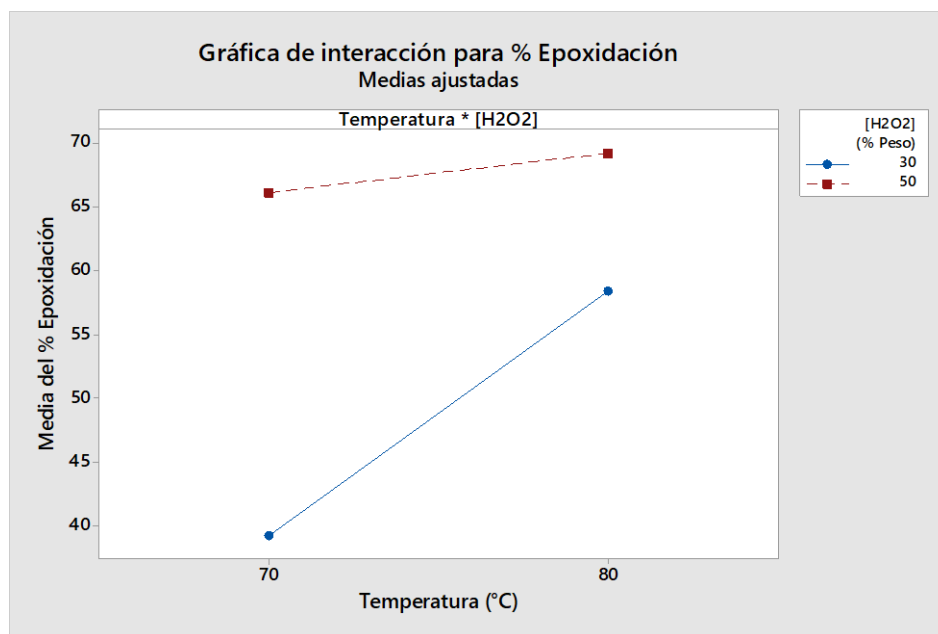
Debido a que la gráfica de efectos principales no toma en cuenta la interacción entre las variables y esta es significativa (**Gráfica 4.5**), ya que afecta la formación de los epóxidos, es necesario revisar la gráfica de interacción del % epoxidación para observar la relación que tienen la formación de los grupos epóxicos con la [H₂O₂] cuando esta última es influenciada por la temperatura. Dicha gráfica se encuentra descrita en la sección siguiente.



Gráfica 4.6. Gráfica de efectos principales del % epoxidación para el ALE.

4.1.2.1.1.2.3. Gráfica de interacción

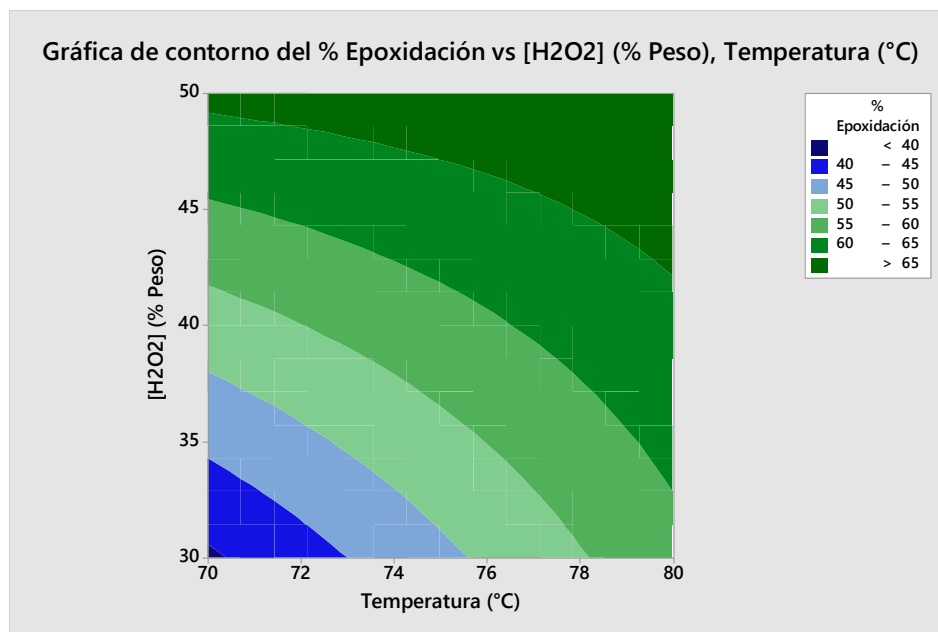
Las líneas mostradas en la gráfica de interacción para % epoxidación (**Gráfica 4.7**) no son paralelas, lo cual es un indicativo de que existe una interacción entre las variables. También, se puede observar que las medias más altas para el porcentaje de epoxidación se obtienen cuando se tiene una temperatura de reacción de 80 °C tanto cuando se utiliza una solución de H₂O₂ al 30 % en peso como al 50 % en peso.



Gráfica 4.7. Gráfica de interacción del % epoxidación para el ALE.

4.1.2.1.1.2.4. Gráfica de contorno

La gráfica de contorno del % epoxidación (**Gráfica 4.8**) muestra que los porcentajes de epoxidación más altos se encuentran en la esquina superior derecha, los cuales coinciden con los valores altos de temperatura y concentración de H_2O_2 . Por el contrario, los valores más bajos del porcentaje de epoxidación se encuentran en la esquina inferior izquierda (zona azul). Dichos valores corresponden a los valores bajos de temperatura ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$) y concentración de H_2O_2 (30 % Peso).



Gráfica 4.8. Gráfica de contorno del % epoxidación para el ALE.

El modelo matemático que describe la gráfica de contorno del % Epoxidación es el siguiente:

$$\% \text{ Epoxidación} = -305.4 + (4.346 * \text{Temperatura}) + (7.0 * [\text{H}_2\text{O}_2]) - (0.08077 * \text{Temperatura} * [\text{H}_2\text{O}_2]) \quad (5)$$

En este modelo la temperatura esta expresada en °C y la [H₂O₂] en % peso. Dicho modelo se puede emplear para predecir el % epoxidación durante la reacción de epoxidación de manera precisa bajo las condiciones de reacción estudiadas. Y de manera aproximada para condiciones de las variables fuera del rango de estudio. Sin embargo, si el modelo se emplea fuera del rango de estudio aquí mostrado, este se tendría que re-calcular con los resultados de los nuevos experimentos.

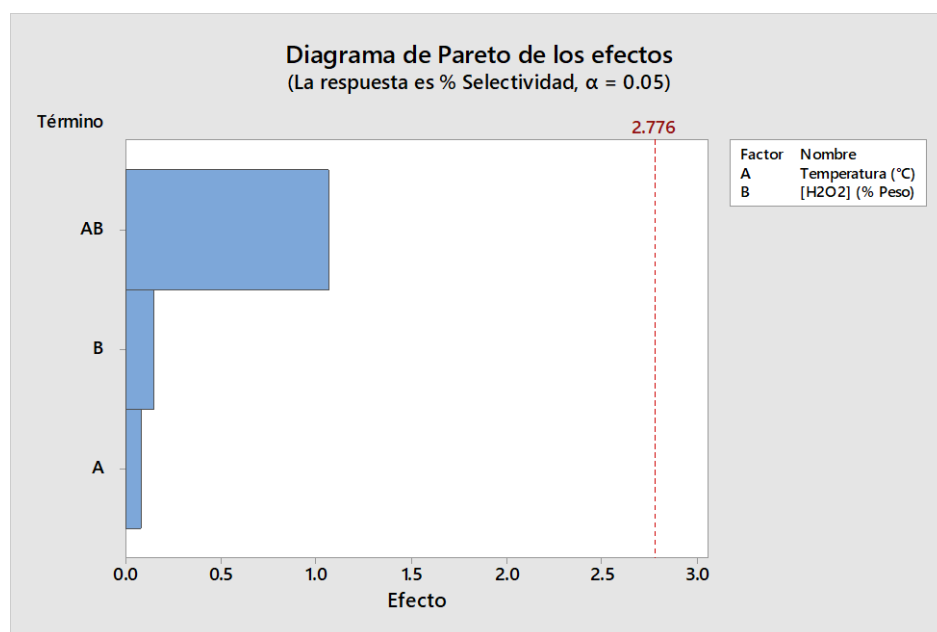
4.1.2.1.1.3. % Selectividad

El porcentaje de selectividad del ALE es un indicativo de la cantidad de dobles enlaces de carbono que contribuyen a la formación de epóxidos. Dicho porcentaje se calculó utilizando la ecuación 23 descrita en el anexo D.

El análisis gráfico para el porcentaje de selectividad incluyó el diagrama de Pareto de los efectos, gráfica de efectos principales, gráfica de interacción y la gráfica de contornos.

4.1.2.1.1.3.1. Diagrama de Pareto de los efectos

El diagrama de Pareto de los efectos del % selectividad del ALE (**Gráfica 4.9**) muestra que la interacción que existe entre la temperatura y la concentración de H₂O₂ es el factor que mayor impacta el porcentaje de selectividad. Sin embargo esta interacción y los parámetros no son significativos, esto se debe a que la diferencia entre los porcentajes de selectividad de los experimentos es pequeña, menor al 1% (**Gráfica 4.10**).

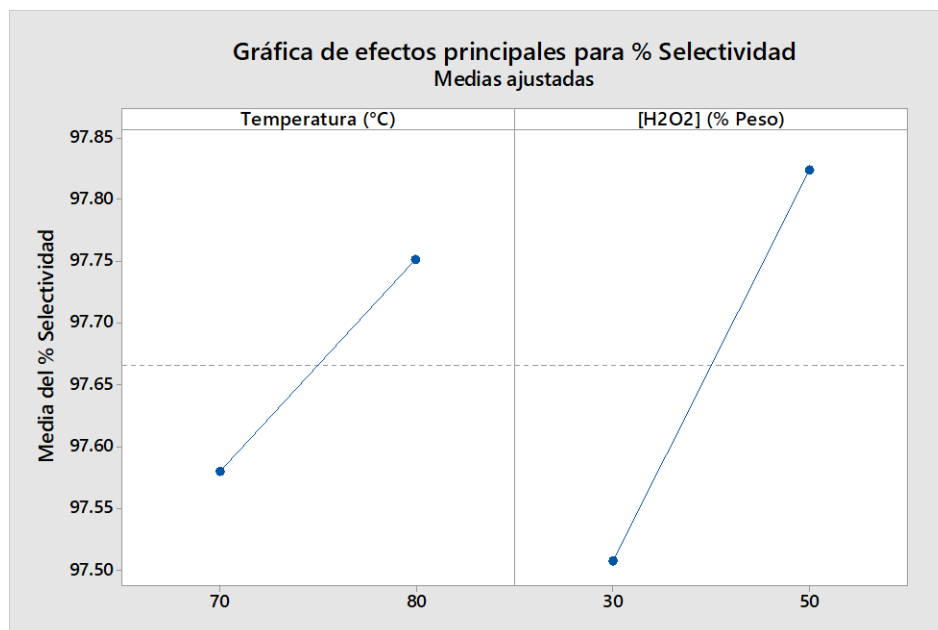


Gráfica 4.9. Diagrama de Pareto de los efectos del % selectividad para el ALE.

Aunque el efecto de las variables es pequeño y no es significativo, si se quiere conocer de qué manera afecta el incremento de los valores de las variables en la selectividad de la reacción, se necesita hacer uso de la gráfica de efectos principales para el porcentaje de selección. Dicha gráfica se describe en la siguiente sección.

4.1.2.1.1.3.2. Gráfica de efectos principales

En la gráfica de efectos principales del % selectividad del ALE (**Gráfica 4.10**) se observa que las medias más altas para el porcentaje de selectividad se obtuvieron con los valores más altos de temperatura (80 °C) y concentración de H₂O₂ (50 % Peso).



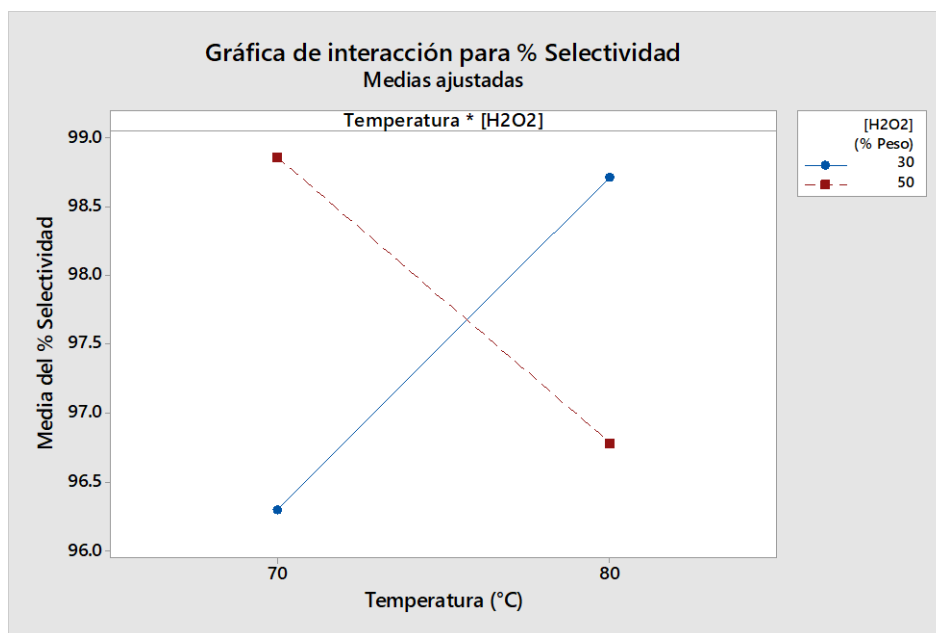
Gráfica 4.10. Gráfica de efectos principales del % selectividad para el ALE.

Dado que la gráfica de efectos principales no toma en cuenta la interacción entre las variables, se requiere usar la gráfica de interacción para conocer de qué manera está relacionada la selectividad de la reacción con la [H₂O₂], cuando esta última es influenciada por la temperatura de la reacción. Dicha gráfica se describe en la siguiente sección.

4.1.2.1.1.3.3. Gráfica de interacción

En la gráfica de interacción para % selectividad del ALE (**Gráfica 4.11**) se observa que las líneas se cruzan, esto es un indicativo de una fuerte interacción entre las la temperatura y la concentración de peróxido. También, se puede observar que

cuando se utiliza una concentración de H₂O₂ del 50 % peso se necesita una temperatura de 70 °C para obtener porcentajes de selectividad mayores al 98 %. De igual manera se pueden obtener estos porcentajes de selectividad si se emplea una concentración de H₂O₂ del 30 % Peso y una temperatura de 80 °C.



Gráfica 4.11. Gráfica de interacción del % selectividad para el ALE.

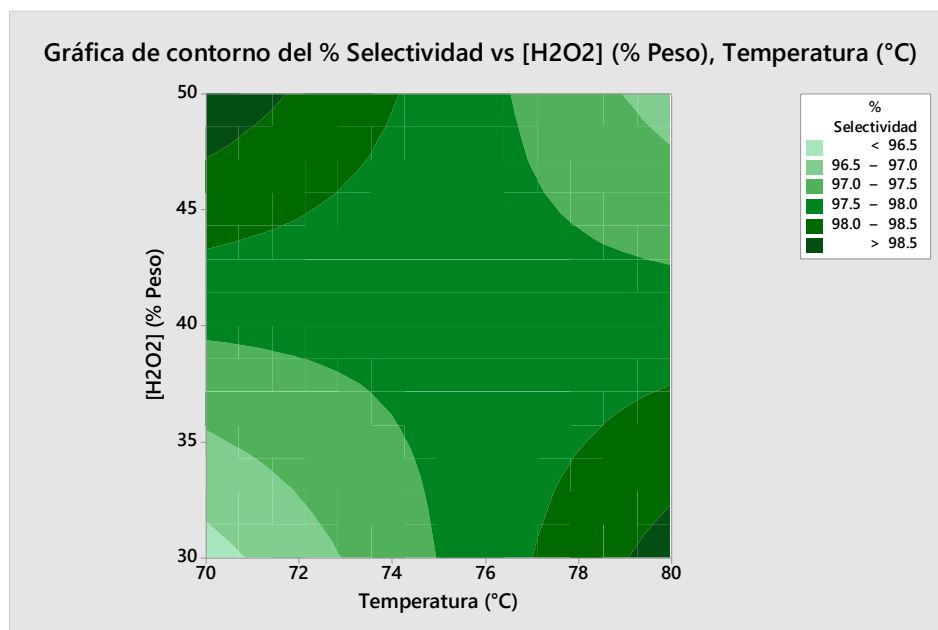
4.1.2.1.1.3.4. Gráfica de contorno

La grafica de contorno del % selectividad del ALE (**Gráfica 4.12**) muestra que existen dos zonas en donde se pueden obtener porcentajes de selectividad mayores al 98% y estas son la esquina superior izquierda, la cual, corresponde a una temperatura de reacción de 70 °C y una concentración de H₂O₂ del 50 % Peso, y la esquina inferior derecha, la cual corresponde a una temperatura de reacción de 80°C y una concentración de peróxido del 30 % Peso.

El modelo matemático obtenido es el siguiente:

$$\% \text{ Selectividad}_{ALE} = 28.2 + (0.917 * \text{Temperatura}) + (1.70 * [H_2O_2]) - (0.0225 * \text{Temperatura} * [H_2O_2]) \quad (6)$$

En este modelo la temperatura esta expresada en °C y la [H₂O₂] en % Peso. Dicho modelo se puede emplear para predecir el % selectividad durante la reacción de epoxidación de manera precisa bajo las condiciones de reacción estudiadas. Y de manera aproximada para condiciones de las variables fuera del rango de estudio. Sin embargo, si el modelo se emplea fuera del rango de estudio aquí mostrado, este se tendría que re-calcular con los resultados de los nuevos experimentos.



Gráfica 4.12. Gráfica de contorno del % selectividad para el ALE.

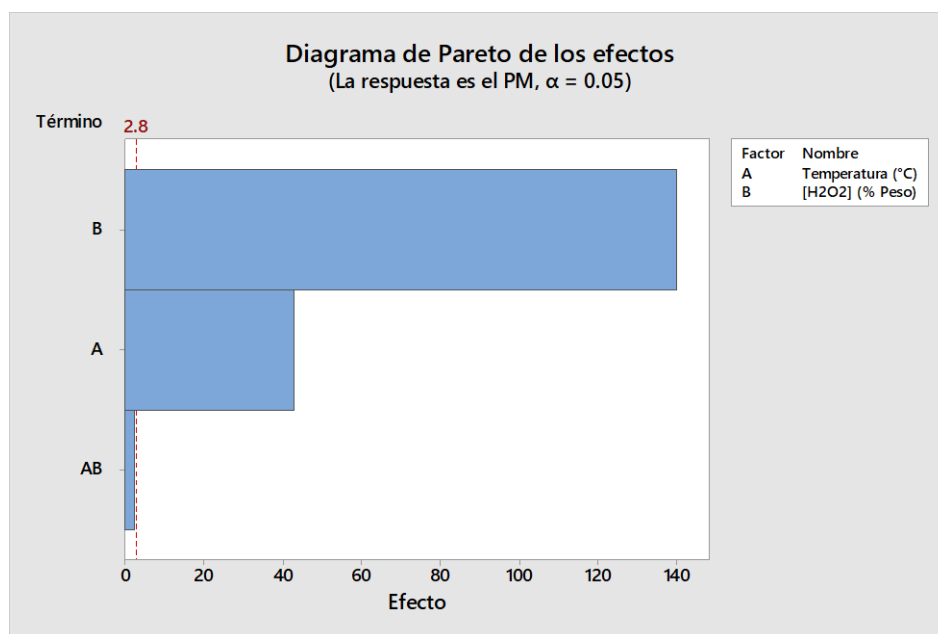
4.1.2.1.1.4. Peso Molecular

Para la determinación del peso molecular del ALE se usó RMN ¹H y el procedimiento descrito en el anexo D. Dicho procedimiento se basa en la estructura del ALE por lo que no se considera la presencia de reacciones secundarias para este análisis.

El análisis gráfico para el porcentaje de selectividad incluyó el diagrama de Pareto de los efectos, gráfica de efectos principales, gráfica de interacción y la gráfica de contornos.

4.1.2.1.1.4.1. Diagrama de Pareto de los Efectos

El diagrama de Pareto de los efectos del PM_{ALE} (**Gráfica 4.13**) muestra que tanto la temperatura como la concentración de H_2O_2 son estadísticamente significativas, ya que ambos factores sobrepasan la línea de referencia. También se observa que el parámetro más importante y que afecta en mayor medida el PM_{ALE} obtenido es la concentración de H_2O_2 . Esto se debe principalmente a que el H_2O_2 promueve la formación de epóxidos y a mayor cantidad de epóxidos presentes en la estructura del aceite el peso molecular se incrementa.



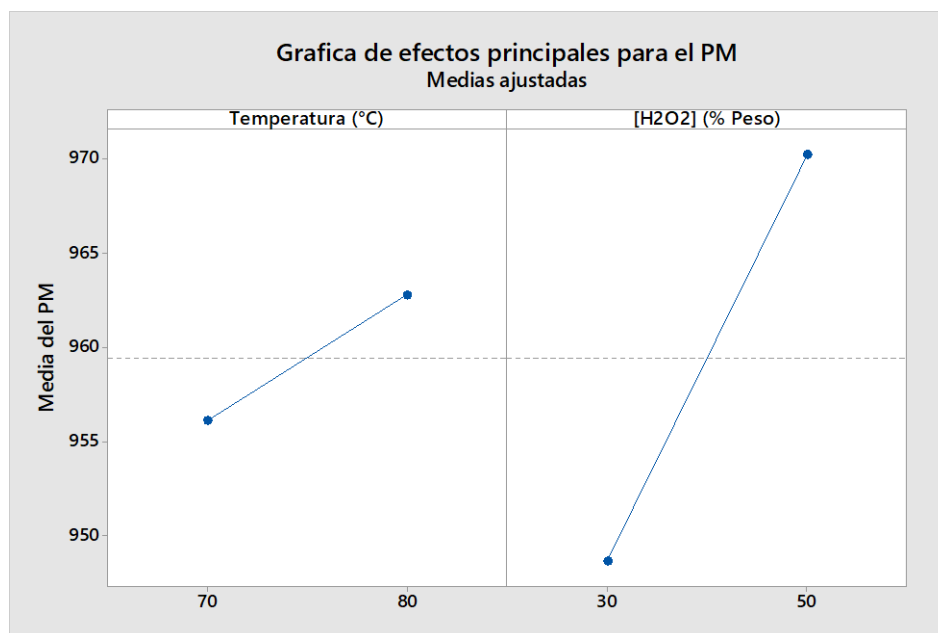
Gráfica 4.13. Diagrama de Pareto de los efectos para el PM_{ALE} .

Para conocer si el efecto de las variables incrementa o disminuye el PM_{ALE} se requiere usar la gráfica de efectos principales.

4.1.2.1.1.4.2. Gráfica de efectos principales

En la gráfica de efectos principales del PM_{ALE} (**Gráfica 4.14**) se observa que las medias más altas para el peso molecular se obtuvieron cuando se tuvo una temperatura de 80 °C y una concentración del 50 % Peso de la solución de H_2O_2 .

Esto concuerda con lo observado en el porcentaje de epoxidación (sección 4.1.2.1.12.2), ya que tanto el incremento en temperatura como el incremento en la $[H_2O_2]$ favorecen la formación del grupo epóxico, lo cual, conlleva a un incremento en el peso molecular del aceite de linaza epoxidado.



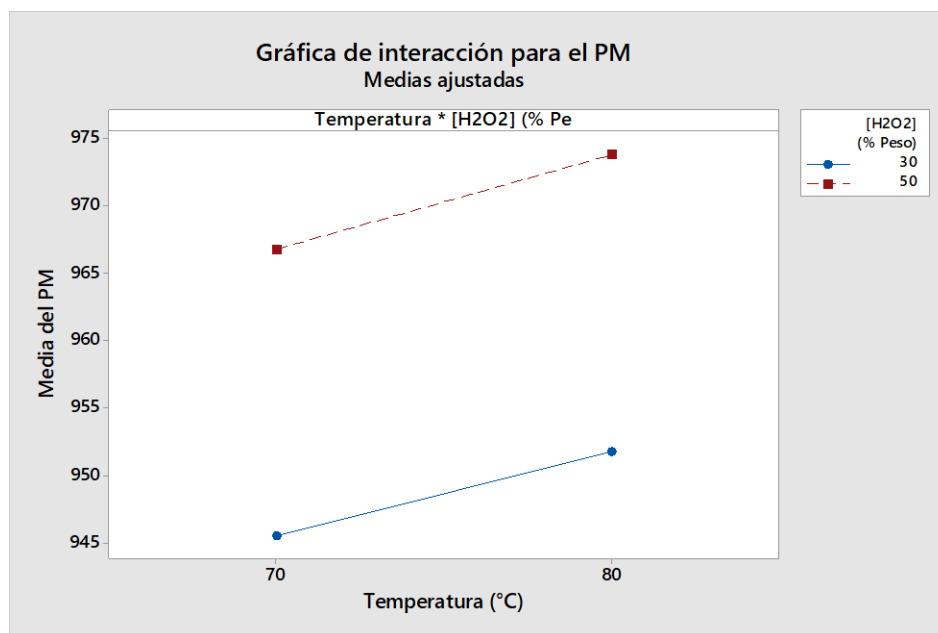
Gráfica 4.14. Gráfica de efectos principales para el PM_{ALE} .

Dado que la gráfica de efectos principales no toma en cuenta la interacción entre las variables, se necesita usar la gráfica de interacción para conocer la relación que tiene el peso molecular del ALE con la $[H_2O_2]$, cuando esta última es influenciada por la temperatura. Dicha gráfica se encuentra descrita en la sección siguiente.

4.1.2.1.1.4.3. Gráfica de interacción

En la gráfica de interacción para el PM del ALE (**Gráfica 4.15**) se puede observar que las líneas no son paralelas por lo que existe una interacción entre ellas, pero debido a que el grado de inclinación es pequeño, la interacción es débil. Esto se puede corroborar con la **Gráfica 4.13** en donde se puede apreciar que la interacción entre las variables no es estadísticamente significativa. Además de que esta interacción es la que menor afecta el peso molecular obtenido.

De igual manera se puede apreciar que las medias más altas para el PM_{ALE} se obtuvieron cuando se utilizó una concentración de peróxido del 50 % peso.



Gráfica 4.15. Gráfica de interacción para el PM_{ALE} .

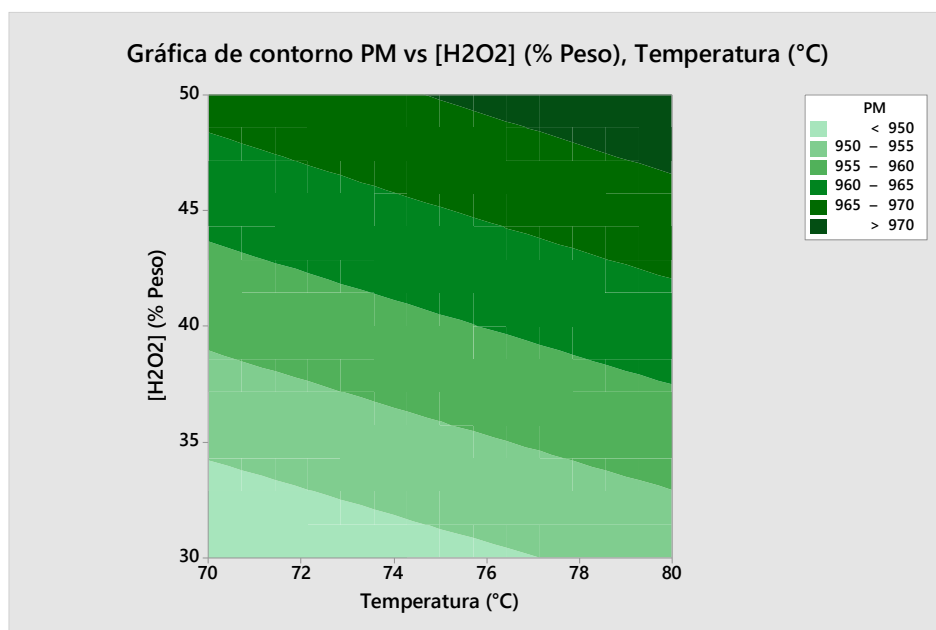
4.1.2.1.1.4.4. Gráfica de contorno

En la gráfica de contorno para el PM del ALE (**Gráfica 4.16**) se observa que los pesos moleculares más altos se encuentran en la esquina superior derecha, la cual corresponde a una temperatura de 80 °C y una concentración del 50 % en peso de la solución de H_2O_2 . Por el contrario, los valores bajos para el peso molecular se encuentran en la esquina inferior izquierda, estos valores corresponden a una temperatura de 70 °C y una $[H_2O_2]$ del 30 % peso.

El modelo matemático que describe la gráfica de contorno del PM_{ALE} es el siguiente:

$$PM_{ALE} = 887.80 + (0.5130 * Temperatura) + (0.798 * [H_2O_2]) + (0.00375 * Temperatura * [H_2O_2]) \quad (7)$$

En este modelo la temperatura esta expresada en °C y la [H₂O₂] en % peso. Dicho modelo se puede emplear para predecir el PM_{ALE} durante la reacción de epoxidación de manera aproximada bajo las condiciones de reacción estudiadas.



Gráfica 4.16. Gráfica de contorno del PM_{ALE}.

Una de las principales reacciones secundarias que se pudiera llevar a cabo y afectar el PM_{ALE} es la reacción de hidrólisis del aceite de linaza epoxidado.

4.1.2.2. Hidrólisis del ALE

En la **Figura 4.9** se muestran los espectros FTIR-HART del ALE de los 4 experimentos realizados durante esta etapa. Se puede observar en dicha figura que los productos no presentan señales en la zona de los hidroxilos (3100-3600 cm⁻¹) con lo cual se puede corroborar la ausencia del grupo alcohol en los mismos.

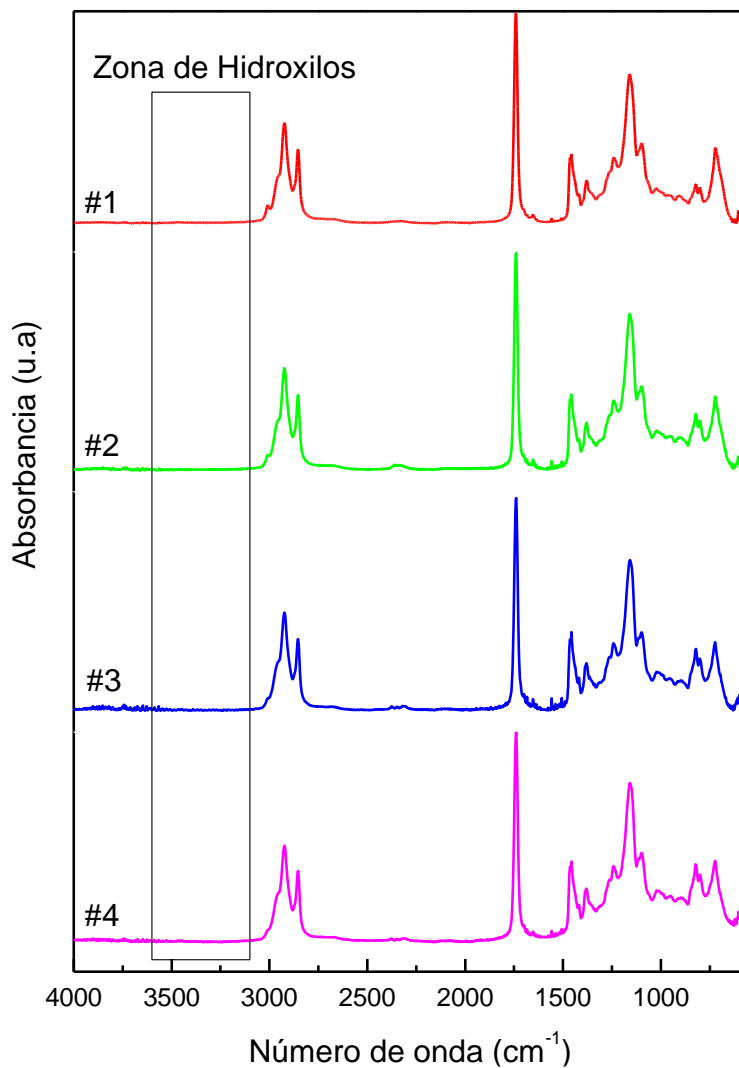


Figura 4.9. Espectros FTIR-HART del ALE.

Además, en los espectros de RMN ¹H del ALE de los 4 experimentos realizados (**Figura 4.10**) se puede observar que la zona de δ 3.3-4.0 ppm, la cual está asociada a la presencia de alcoholes en la estructura del aceite (Albarrán Preza 2015; Sharma, Adhvaryu, and Erhan 2006), no presenta señales. Lo anterior es evidencia de que no existen cadenas hidrolizadas.

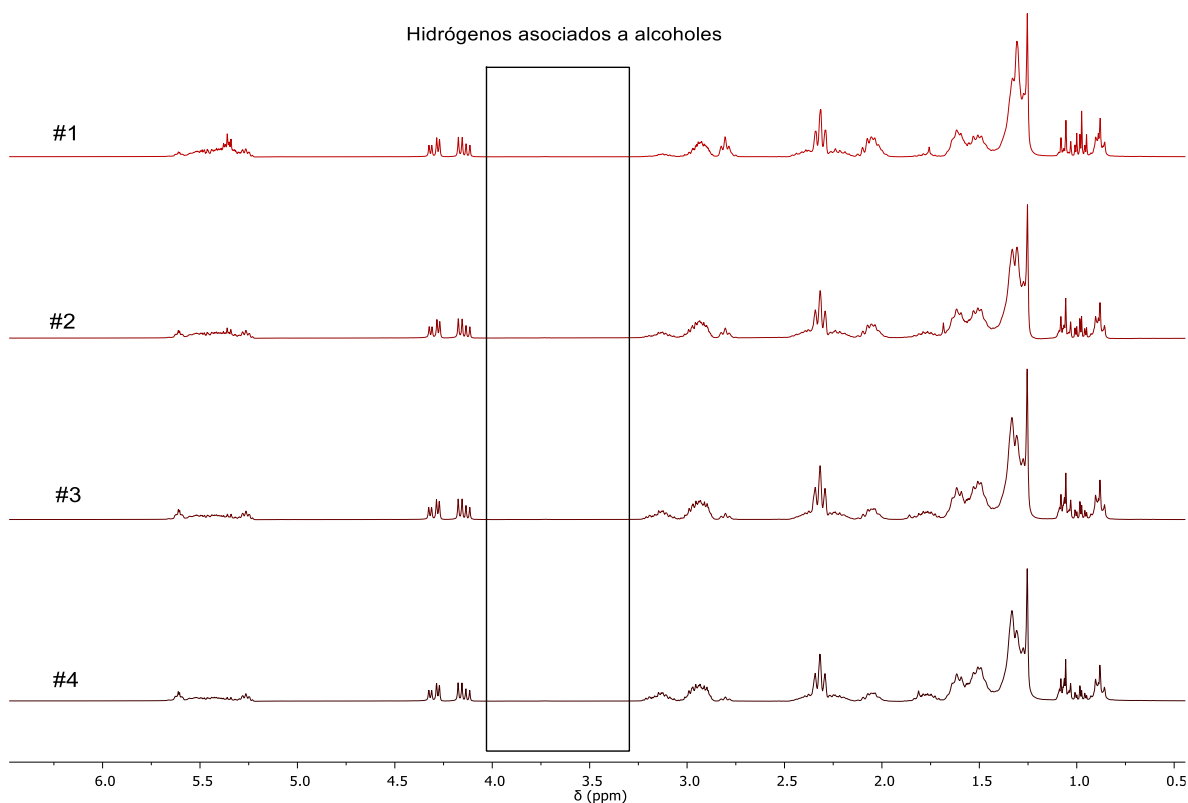


Figura 4.10. Espectros de RMN ^1H del ALE.

Por otro lado, en la **Tabla 4.2** se muestran los resultados de los pesos moleculares reales y teóricos, así como su diferencia. Como se puede apreciar, esta diferencia es pequeña y se puede atribuir a que el PM_{real} es un peso molecular promedio. Sin embargo, bajo el supuesto de atribuir esta diferencia a la hidrólisis del aceite, se calculó el porcentaje de moléculas hidrolizadas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.3. Dicho porcentaje es teórico y está basado en el ácido graso (epoxidado al 100%) que se podría desprender: ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico, según corresponda.

Los porcentajes de moléculas hidrolizadas van de 0.5-3.6 para el caso de que el ácido desprendido sea el ácido oleico, de 0.5-3.4 para el ácido linoleico y de 0.5-3.3 para el ácido linolénico respectivamente (**Tabla 4.2**). Debido a lo anterior, si es que existiera hidrólisis del aceite sería en porcentajes bajos, los cuales se podrían considerar despreciables.

Tabla 4.2. Porcentaje de moléculas hidrolizadas del diseño factorial completo.

# Exp.	T (°C)	[H ₂ O ₂] (% Peso)	PM _{teo} (g/mol)	PM _{real} ^{a)} (g/mol)	ΔPM (g/mol)	% Moléculas hidrolizadas		
						Oleico	Linoleico	Linolénico
1	70	30	945.4	942.7	2.7	1.0	0.9	0.9
2	80	30	961.9	951.8	10.1	3.6	3.4	3.3
3	70	50	970.2	966.6	3.6	1.3	1.2	1.2
4	80	50	973.9	972.3	1.4	0.5	0.5	0.5

a) Obtenido mediante RMN ¹H.

Con base en los espectros de FTIR-HART (**Figura 4.9**) y RMN ¹H (**Figura 4.10**), así como las pequeñas diferencias entre el peso molecular real y el peso molecular teórico (**Tabla 4.2**) del ALE se puede concluir que no hay presencia de cadenas de ácidos grasos hidrolizados en el ALE, producto de los 4 experimentos realizados del diseño factorial.

Una vez realizado el análisis del diseño factorial se procedió a optimizar la reacción de epoxidación.

4.1.2.3. Optimización de la reacción de epoxidación

El objetivo de esta etapa fue la de obtener un porcentaje de epoxidación igual o mayor al 90%. Con base en lo anterior y utilizando la **Gráfica 4.8**, la cual indica que esto sería posible incrementando tanto la temperatura de reacción como la concentración de la solución de H₂O₂, se determinó fijar la temperatura de reacción en 80 °C, esto para evitar la degradación del aceite y las reacciones secundarias. Por lo tanto, se procedió a incrementar la cantidad de H₂O₂ presente durante la reacción, para ello se incrementó la relación *mol de H₂O₂/mol de insaturación* empleando una solución de peróxido al 50% peso.

En la **Tabla 4.3** se muestran los resultados de los experimentos 4 y 5, los cuales se realizaron a 80 °C, empleando una solución de H₂O₂ al 50 % peso. El tiempo de reacción se mantuvo constante (50 min). En dicha tabla se puede observar que al

incrementar la relación de mol H₂O₂/mol insaturación de 1.00 a 1.54 favorece la formación de epóxidos al pasar de 4.5 epóxidos a 6.0, con lo cual se logró obtener un porcentaje de epoxidación del 92.3%. De igual manera se incrementó el porcentaje de conversión al pasar del 70.8 % al 96.9%, sin embargo el % selectividad disminuyó un 2.5%. No obstante, la selectividad de la reacción continua siendo alta (por encima del 95%).

Tabla 4.3. Resultados de la optimización de la reacción de epoxidación.

# Exp.	$\frac{mol\ H_2O_2}{mol\ insaturación}$	DE	Epóxidos	% Conversión	% Epoxidación	% Selectividad	PM (g/mol)
4	1.00	1.9	4.5	70.8	69.2	97.8	972.3
5	1.54	0.1	6.0	96.9	92.3	95.3	996.9

Debido a que la selectividad disminuyó ligeramente, se empleó infrarrojo para corroborar la ausencia de las señales asociadas a los grupos hidroxilos (3100-3600 cm⁻¹) y de esta manera se descartó la formación de alcoholes, los cuales pueden ser debidos a la apertura del epóxido o a la reacción de hidrólisis (**Figura 4.11**).

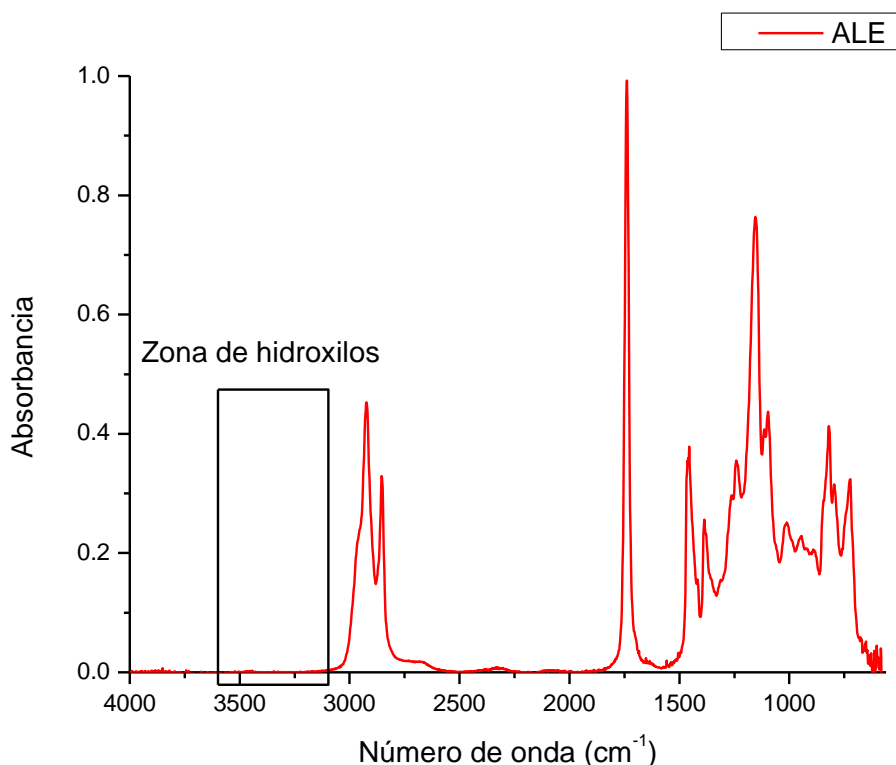


Figura 4.11. Espectro de FTIR-HART del ALE (mol H₂O₂/mol insaturaciones = 1.54).

De igual manera en el espectro de RMN ^1H no se observan señales en la zona de los hidroxilos (δ 3.3-4.0 ppm) asociados a cadenas hidrolizadas del aceite.

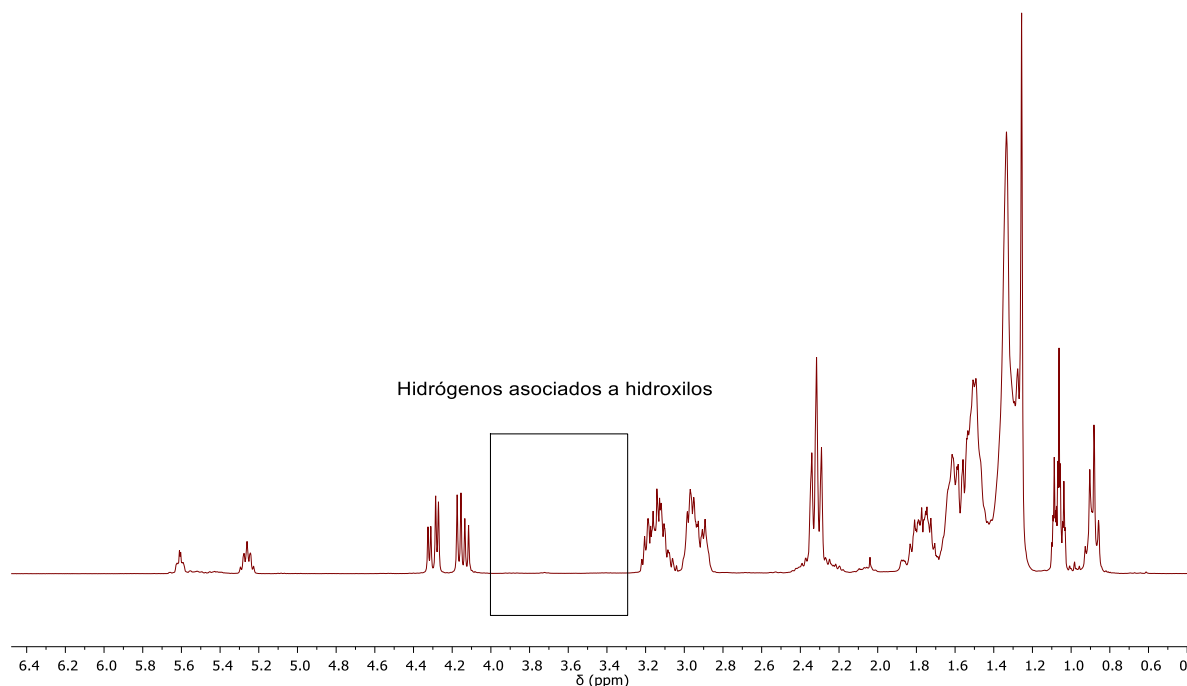


Figura 4.12. Espectro de RMN ^1H del ALE ($\text{mol H}_2\text{O}_2/\text{mol insaturaciones} = 1.54$).

Por otro lado, se determinó el peso molecular mediante RMN ^1H y el peso molecular teórico. La diferencia entre ambos fue de 0.4 g/mol (**Tabla 4.4**). Con base en este resultado y a la ausencia de señales asociadas a los grupos hidroxilos (**Figura 4.11** y **Figura 4.12**, respectivamente) se puede concluir que no existe reacción de hidrólisis al incrementar la relación de $\text{mol H}_2\text{O}_2/\text{mol insaturaciones}$ de 1.00 a 1.54.

Tabla 4.4. Peso molecular del ALE ($\text{mol H}_2\text{O}_2/\text{mol insaturaciones} = 1.54$).

# Exp.	$\frac{\text{mol H}_2\text{O}_2}{\text{mol insaturaciones}}$	PM_{teo} (g/mol)	PM_{real} (g/mol)	ΔPM (g/mol)
4	1.00	973.9	972.3	1.4
5	1.54	997.3	996.9	0.4

4.1.3. Cuantificación del número de epóxidos por molécula en el ALE mediante FTIR-HART y su relación con RMN ^1H

Aunque la RMN ^1H es una técnica precisa para cuantificar la cantidad de epóxidos formados en el aceite de linaza, su costo es prohibitivo. Por lo que es necesario buscar una alternativa más accesible.

El proceso de epoxidación de los aceites puede ser monitoreado mediante métodos químicos basados en titulaciones, sin embargo, estos requieren de grandes cantidades de muestra, consumen reactivos y generan desperdicios (B. Dobbinsin, W. Hofmann 1969). También, surgen problemas debido a la presencia de otros grupos funcionales, o cuando se requiere la determinación de manera simultánea de dos o más grupos funcionales (Evtushenko, Ivanov, and Zaitsev 2003).

Por otro lado, la espectroscopia de infrarrojo puede dar información tanto cualitativa como cuantitativa y ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de compuestos orgánicos (González-González, Cabanelas, and Baselga 2012). La técnica FTIR-HART requiere pequeñas cantidades de muestra para realizar el análisis, además, dicha muestra no requiere preparación. También, el curso de la reacción puede ser monitoreado de manera rápida y sencilla.

Debido a lo anterior, y a la ley de Lambert-Beer, en la cual, la absorbancia es proporcional a la concentración de los grupos funcionales se propuso utilizar el área ($765\text{-}864\text{ cm}^{-1}$) y la absorbancia neta (821 cm^{-1}) de las señales de los epóxidos y relacionarlos con el número de epóxidos determinados mediante RMN ^1H .

En la **Tabla 4.5** se muestran las 9 muestras de ALE empleadas para construir las gráficas que relacionan el área de los epóxidos y la absorbancia neta de los mismos, con su número de epóxidos por molécula (obtenidos mediante RMN ^1H) respectivamente. El área y la absorbancia neta de los epóxidos se obtuvieron mediante el procedimiento descrito en la sección 3.4.3.

Para cuantificar el área debajo de la señal de los epóxidos y la absorbancia neta de los mismos se empleó el software Origin 8.1.

Tabla 4.5. Muestras empleadas para la construcción de las gráficas de relación FTIR-HATR con RMN ¹H.

# Muestra	Área de los epóxidos ^{a)} (765-864 cm ⁻¹)	Absorbancia Neta ^{a)} (820 cm ⁻¹)	Número de epóxidos por molécula ^{b)}
1	3.504	0.09098	2.63
2	5.428	0.13552	3.83
3	6.691	0.16192	4.35
4	7.149	0.17027	4.48
5	9.044	0.21310	5.38
6	9.075	0.21543	5.48
7	10.214	0.23064	5.97
8	10.332	0.23401	6.02
9	10.380	0.23585	6.04

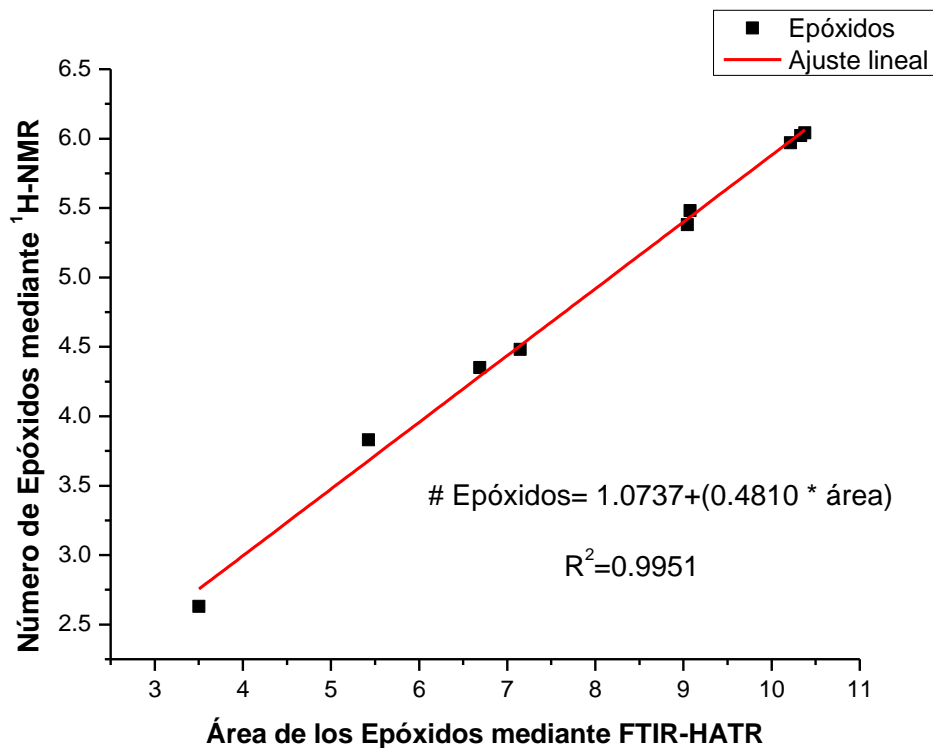
a) Obtenidas del espectro de infrarrojo.

b) Obtenidos mediante RMN ¹H.

En la **Gráfica 4.17** se muestra la relación que existe entre el área de los epóxidos obtenida del espectro de infrarrojo con el número de epóxidos obtenido mediante RMN ¹H. Se puede observar que los datos siguen un comportamiento lineal obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9951. La ecuación que se obtuvo del ajuste lineal es la siguiente:

$$\# \text{ Epóxidos} = 1.0737 + (0.4810 * \text{área}) \quad (8)$$

En donde el área es obtenida de la señal de los epóxidos en el espectro de infrarrojo en el rango de 765-864 cm⁻¹.

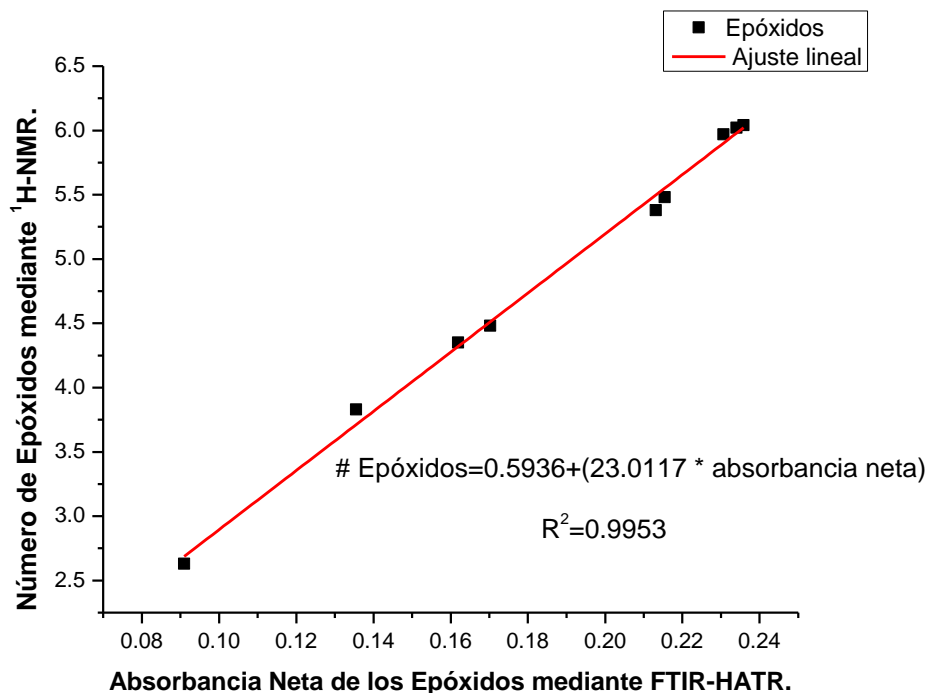


Gráfica 4.17. Gráfica área Vs número de epóxidos.

De igual manera al graficar la absorbancia neta de los epóxidos obtenida del espectro de infrarrojo con el número de epóxidos obtenidos mediante RMN ^1H se puede observar que los datos tienen un comportamiento lineal (**Gráfica 4.18**). Al realizar el ajuste lineal se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9953. La ecuación que describe dicho comportamiento es la siguiente:

$$\# \text{ Epóxidos} = 0.5936 + (23.0117 * \text{absorbancia neta}) \quad (9)$$

En donde la absorbancia neta de los epóxidos se obtiene del espectro de infrarrojo en 820 cm^{-1} .



Gráfica 4.18. Gráfica absorbancia neta Vs número de epóxidos.

Con base en los coeficientes de correlación obtenidos de los ajustes lineales de las gráficas 4.17 ($R^2=0.9951$) y 4.18 ($R^2=0.9953$) se concluye que se pueden emplear los modelos matemáticos de las ecuaciones 8 y 9 con la espectroscopía de infrarrojo para obtener el número de epóxidos por molécula, con lo cual se disminuyen los tiempos de adquisición de los datos y su costo.

De esta manera se puede relacionar de manera directa la señal de los grupos epóxidos en el espectro infrarrojo con el número de epóxidos obtenidos por molécula. En la **Figura 4.13** se puede observar conforme se incrementa el área (o la absorbancia neta) de dichos grupos, el número de epóxidos es mayor.

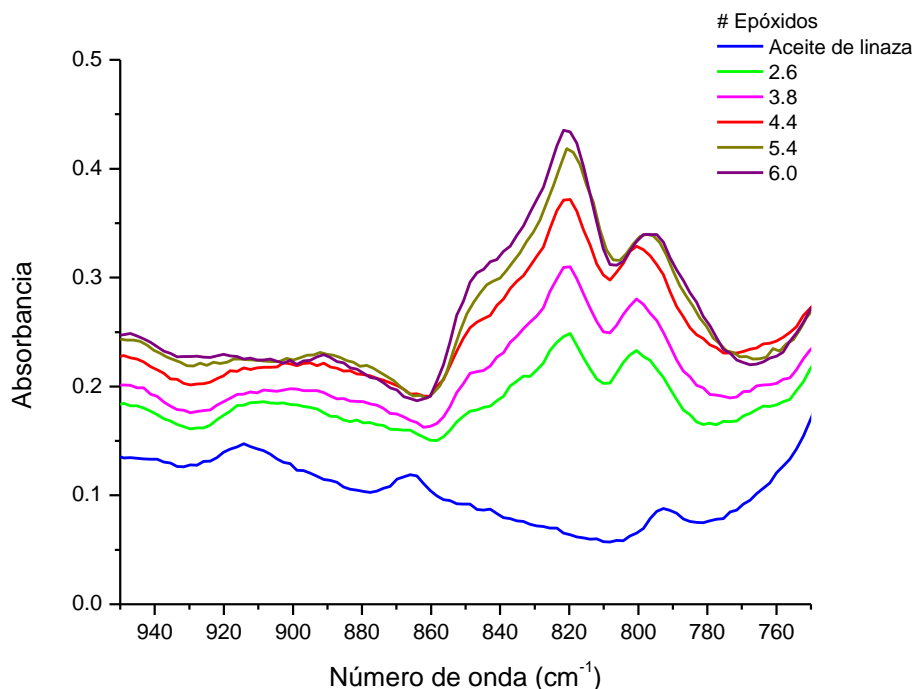


Figura 4.13. Espectros de infrarrojo del aceite epoxidado.

4.2. Síntesis del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC)

Los carbonatos cíclicos son atractivos debido a que no son tóxicos, son biodegradables y son excelentes disolventes debido a sus altos puntos de ebullición (Bähr and Mülhaupt 2012).

Entre los métodos de síntesis de carbonatos cíclicos de cinco miembros destaca la reacción de los epóxidos con CO₂. Este método ha sido utilizado para carbonatar aceites de soya (P. Mazo and Rios 2013; Tamami, Sohn, and Wilkes 2004) y linaza (Bähr and Mülhaupt 2012). Para la síntesis del ALEC se empleó dicho método, en el cual, el ALE reacciona con el CO₂ para formar los carbonatos cíclicos de cinco miembros, esto sucede en presencia de un catalizador y temperatura (Figura 4.14).

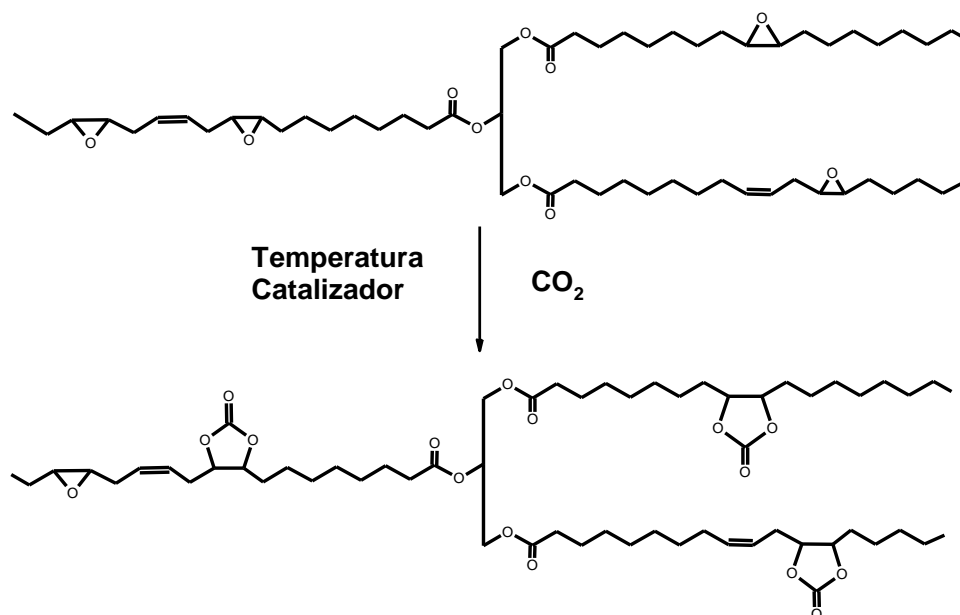


Figura 4.14. Reacción de carbonatación del aceite de linaza epoxidado.

El mecanismo de formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros en presencia de una sal de tetrabutilamonio como catalizador ha sido descrito anteriormente por varios grupos de investigadores. En el cual, el ion del catalizador (sal de tetrabutilamonio) ataca al epóxido permitiendo la apertura del anillo seguido de un ataque nucleofílico del alcóxido al dióxido de carbono, posterior a ello se lleva a cabo la reacción de cierre del anillo del carboxilato produciendo carbonatos cíclicos de cinco miembros (Bähr and Mülhaupt 2012; Caló et al. 2002; Tamami, Sohn, and Wilkes 2004) (**Figura 4.15**).

Una vez sintetizado el ALEC se procedió a caracterizar para corroborar la modificación del ALE mediante la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros.

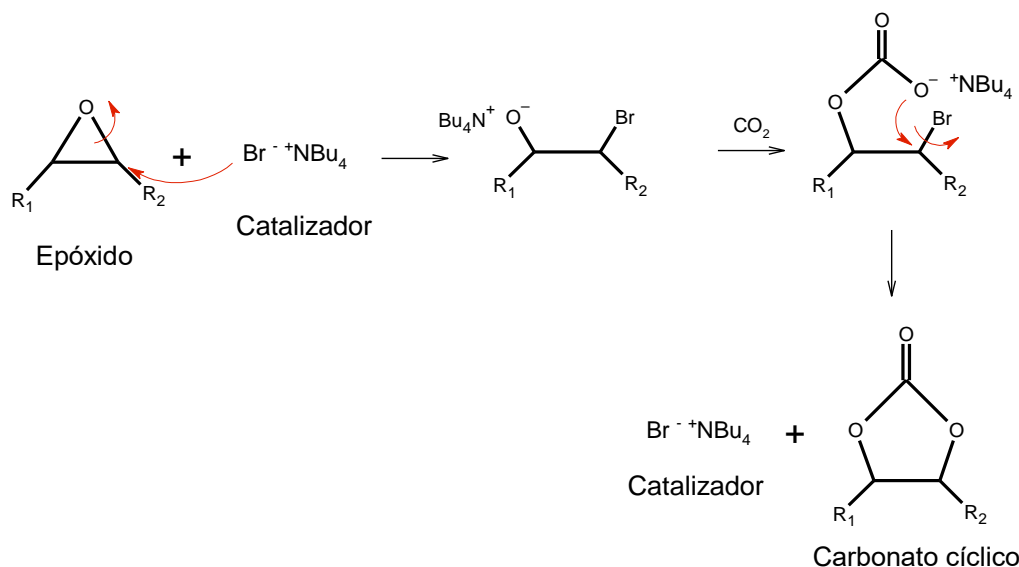


Figura 4.15. Mecanismo de formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros.

4.2.1. Caracterización del ALEC

La caracterización del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC) se hizo mediante FTIR-HART, TGA, RMN ^1H y ^{13}C .

4.2.1.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-HART)

Los espectros de infrarrojo del ALE y del ALEC se usaron para determinar de manera cualitativa la modificación del aceite mediante la disminución de los grupos epóxicos y la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros. Los espectros se obtuvieron en el modo absorbancia, con 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de $560\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Para su comparación, los espectros fueron normalizados con respecto a la señal del carbonilo del éster en 1736 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$).

En la **Figura 4.16** se muestran los espectros de infrarrojo del ALE y del ALEC. Ambos espectros comparten las señales de los metilos y los metilenos en 2922.2 cm^{-1} (CH_3_{st}), 2852.7 cm^{-1} (CH_2_{st}), 1456.3 cm^{-1} ($\text{CH}_3_{\delta_{\text{as}}}$, CH_2_{δ}) y 1377.2 cm^{-1} ($\text{CH}_3_{\delta_{\text{sy}}}$) y la señal del carbonilo de éster en 1736 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$). Por otro lado, las señales de los epóxidos presentes en el ALE, en el rango de $765\text{-}864 \text{ cm}^{-1}$, tienden a

desaparecer en el ALEC, con lo cual se corrobora la apertura de dichos grupos. Además, la presencia de los carbonatos cíclicos se corrobora con la aparición de tres señales. La primera de ellas en 1790.1 cm^{-1} corresponde al carbonilo del carbonato cíclico ($\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$), la segunda y tercera corresponden a la vibración de deformación del enlace carbono-oxígeno ($\text{C}-\text{O}_{\delta}$) en 1044.4 cm^{-1} y en 771.7 cm^{-1} . Por otro lado, también se observa un incremento en la señal de deformación del enlace carbono-oxígeno del éster ($\text{C}-\text{O}_{\delta}$) en 1170.3 cm^{-1} . Estas señales concuerdan con las reportadas por otros investigadores (Bähr and Mülhaupt 2012; A. R. Mahendran et al. 2012; Téllez, Viguera-Santiago, and Hernández-López 2009).

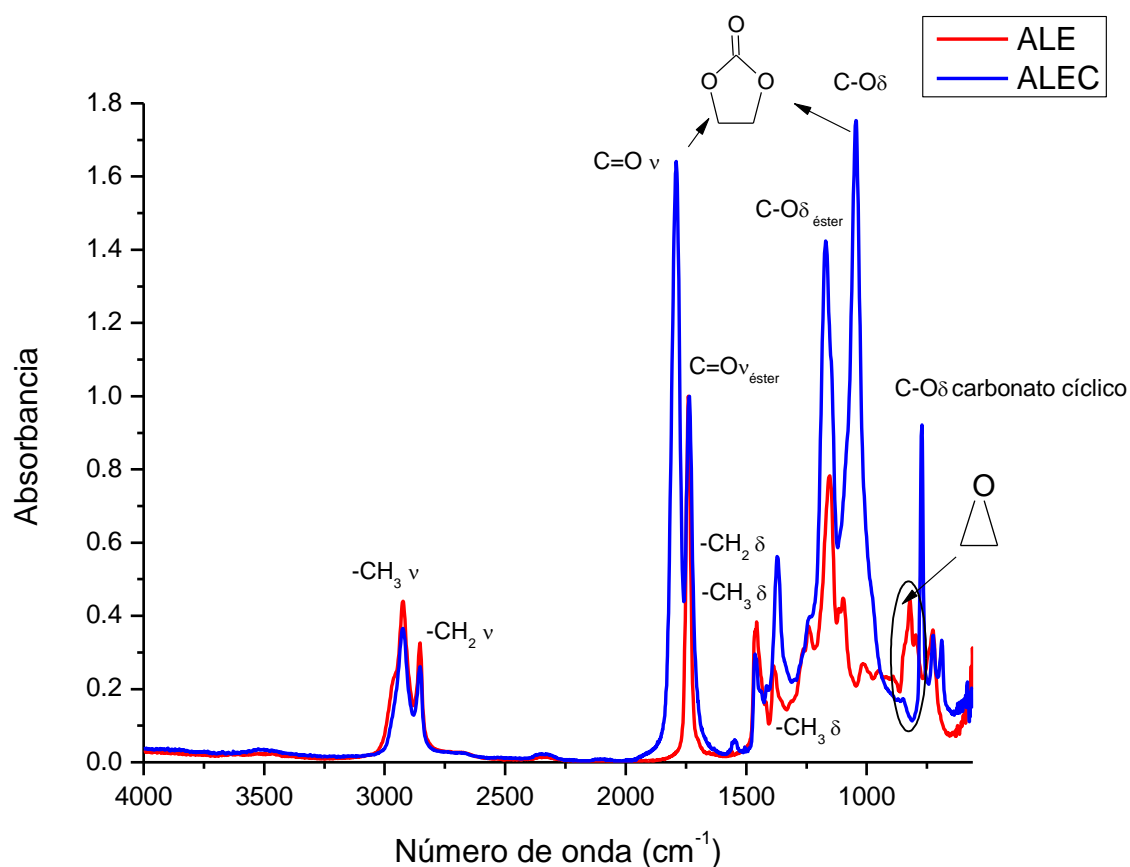


Figura 4.16. Espectros de infrarrojo: aceite de linaza epoxidado (rojo), aceite de linaza epoxidado carbonatado (azul).

Mediante el uso de esta técnica se corroboró de manera cualitativa la modificación del ALE.

4.2.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la **Figura 4.17** se muestran los termogramas del aceite de linaza epoxidado (ALE) y del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC). Se puede observar que el ALEC tiene una temperatura inicial de descomposición de 330.6 °C, mientras que el ALE la tienen en 344.8 °C. Aunque la diferencia de temperaturas iniciales de descomposición entre el ALE y el ALEC es pequeña (14.2 °C) es evidencia de que se tratan de compuestos diferentes. Lo anterior es prueba de que el aceite se modificó.

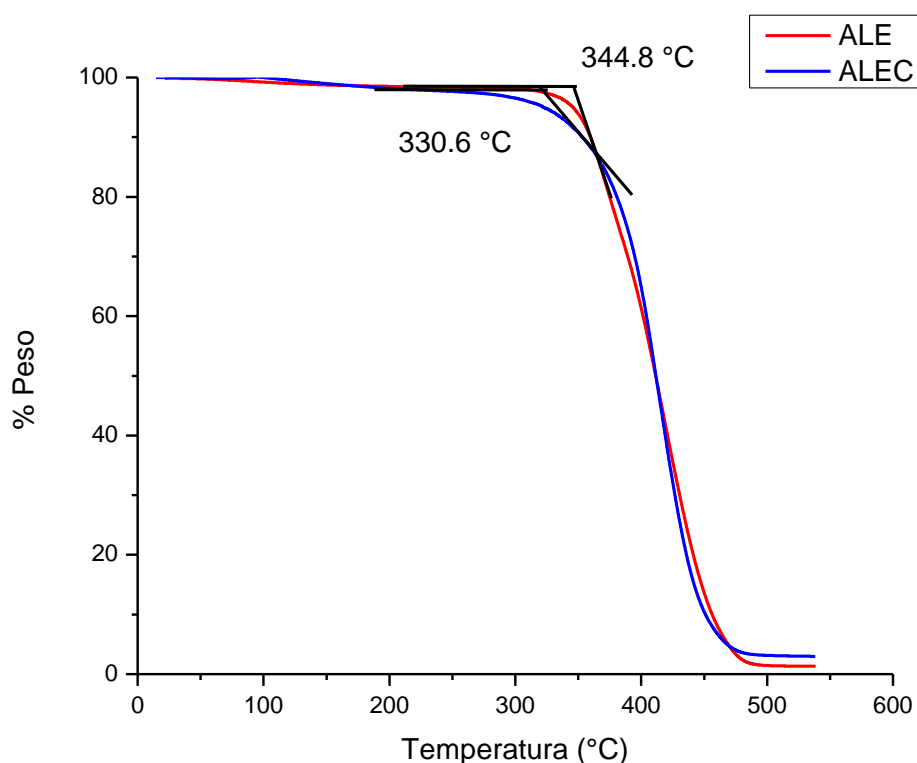


Figura 4.17. Termograma del aceite de linaza epoxidado (rojo) y del aceite de linaza epoxidado carbonatado (azul).

Otra técnica que brinda información acerca de la modificación de los aceites epoxidados, debida a la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros, es la RMN ^{13}C .

4.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C

Esta técnica se empleó para determinar de manera cualitativa la presencia de los carbonatos cíclicos de cinco miembros en la estructura del ALEC. En la **Figura 4.18** se muestran los espectros de RMN ^{13}C del aceite de linaza epoxidado (ALE) y del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC). En dicha figura se puede observar que las señales asociadas a los carbonos que forman los epóxidos (δ 54.4, 56.8 y 57.1 ppm) tienden a disminuir conforme se abren los anillos. Por otro lado, la aparición de las señales en δ 79.5, 82.1 y 153.9 ppm en el espectro del ALEC es prueba de la formación de los carbonatos cíclicos, ya que estas señales se asocian a dichos grupos funcionales (Doley and Dolui 2018; Zheng et al. 2015).

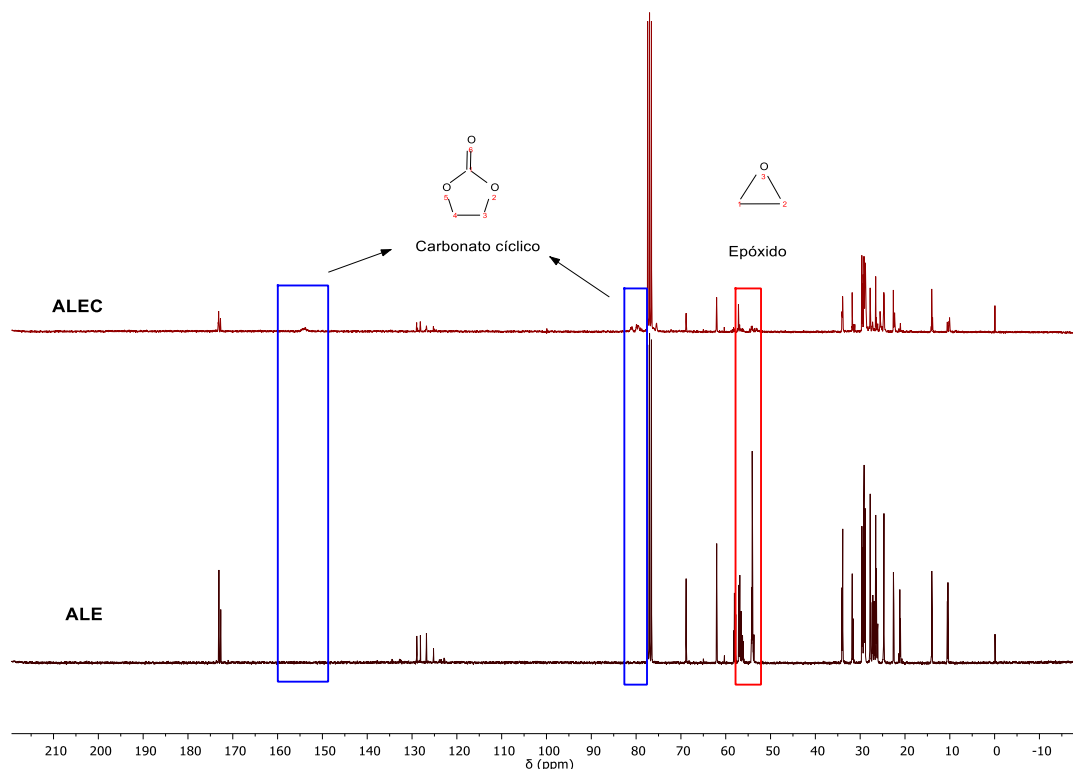


Figura 4.18. Espectro de RMN ^{13}C del aceite de linaza epoxidado (ALE) y del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC).

Una vez confirmada, de manera cualitativa, la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros fue necesaria su cuantificación. La cual se realizó mediante RMN ^1H .

4.2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear ^1H

Esta técnica de caracterización se empleó para cuantificar el número de epóxidos y carbonatos cíclicos de cinco miembros presentes en el aceite de linaza modificado. Estos procedimientos están descritos en los anexos D y E, respectivamente.

En la **Figura 4.19** se muestra el espectro de RMN ^1H del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC), así como su estructura y la asignación de las señales más importantes. Dichas señales ya han sido reportadas por otros investigadores (Bähr and Mülhaupt 2012; Li et al. 2008; P. C. Mazo and Rios 2012; P. Mazo and Rios 2013; Zheng et al. 2015). En el espectro se puede observar en δ 5.6 ppm la señal de los hidrógenos olefínicos, en δ 5.25 ppm la señal del hidrógeno del metino del glicerol ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$). En el intervalo de δ 4.40-5.10 ppm se encuentran las señales de los hidrógenos asociados a los carbonatos cíclicos de cinco miembros. En el intervalo de δ 4.10-4.35 ppm se encuentran las señales de los 4 hidrógenos de los metilenos del glicerol ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$), en el intervalo de δ 2.85-3.25 ppm se encuentra el grupo de señales de los hidrógenos que forman los anillos epóxicos ($-\text{CHOCH}-$). En δ 2.70 ppm está la señal de los hidrógenos del metileno en la posición α del carbonato cíclico. En δ 2.31 ppm se observa una señal que corresponde a los hidrógenos del metileno α al carbonilo del éster ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$). La señal en δ 2.06 ppm corresponde a los hidrógenos de los metilenos en la posición β a los carbonatos cíclicos. En δ 1.6 ppm se encuentra la señal de los hidrógenos de los metilenos en posición β al carbonilo del éster ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$). En δ 1.50 ppm esta la señal de los hidrógenos de metilenos adyacentes a los epóxidos ($-\text{CH}_2-\text{CHOCH}-\text{CH}_2-$). De δ 1.20-1.43 se encuentran las señales de los hidrógenos de los metilenos alifáticos ($-\text{CH}_2-$). En el intervalo de δ 0.80-1.15 se encuentran las señales de los

hidrógenos de los metilos (CH_3 -) de las cadenas de ácido linolénico, linoleico y oleico.

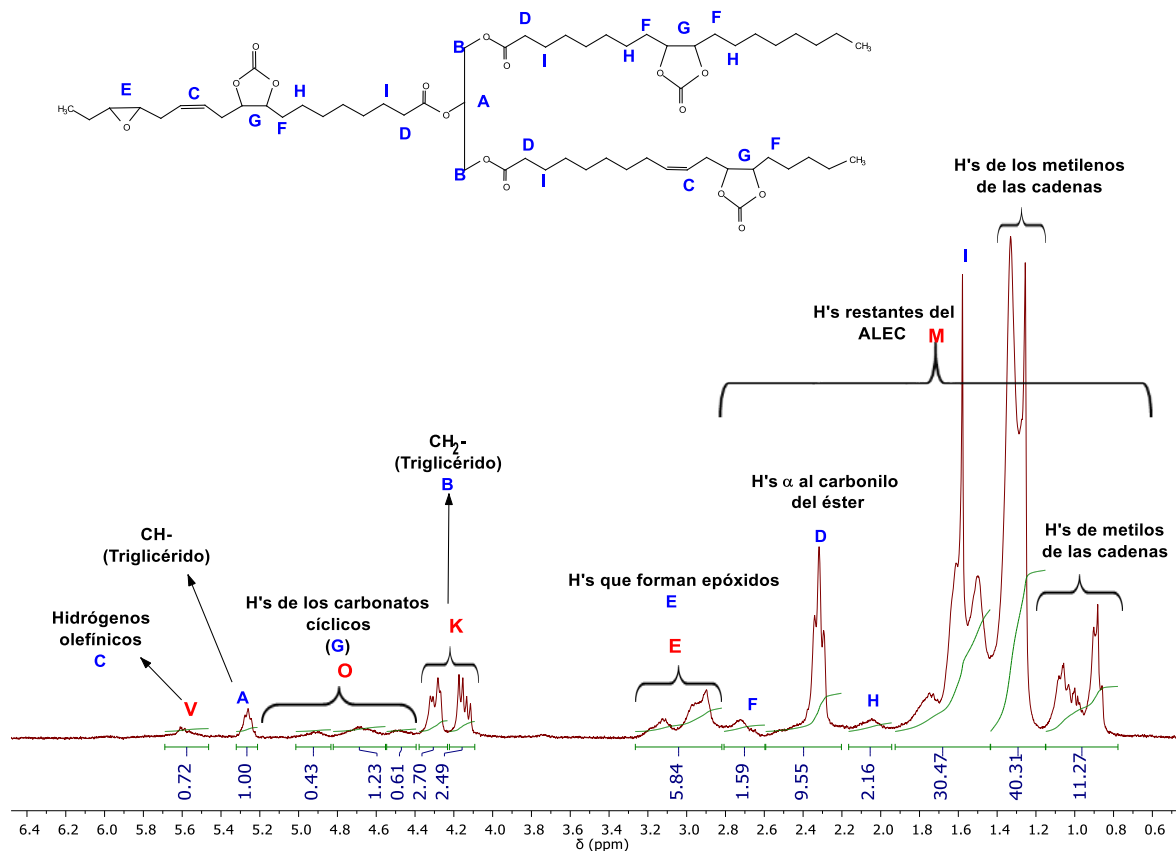


Figura 4.19. Espectro de RMN ^1H del ALEC (2.9 epóxidos y 1.1 carbonatos cíclicos).

A manera de ejemplo y utilizando la **Figura 4.19** se calculó el número de epóxidos y el número de carbonatos cíclicos de cinco miembros. Con la integral de los hidrógenos olefínicos se determinó el número de dobles enlaces de carbono (insaturaciones) presentes en la molécula.

$$\# \text{Dobles enlaces} = \frac{V}{2} = \frac{0.72}{2} = 0.36 \approx 0.4$$

El número de epóxidos presentes se calculó con la integral de las señales de los hidrógenos que forman los anillos epóxicos.

$$\# \text{ Epóxidos} = \frac{E}{2} = \frac{5.84}{2} = 2.92 \approx 2.9$$

Para obtener el número de carbonatos cíclicos se empleó las integrales de las señales de los hidrógenos que se encuentran en δ 4.40-5.10 ppm (O):

$$\# \text{ Carbonatos cíclicos} = \frac{O}{2} = \frac{2.27}{2} = 1.14 \approx 1.1$$

El número de hidrógenos totales se determinó empleando la ecuación 30 (anexo E):

$$T_{ALEC} = V + O + K + E + M + 1$$

$$T_{ALEC} = 0.72 + 2.27 + 5.19 + 5.84 + 95.66 + 1$$

$$T_{ALEC} = 110.68$$

Por último, se calculó el peso molecular del ALEC utilizando la ecuación 29 (anexo E):

$$PM_{ALEC} = 119.696 + 7.036T_{ALEC} + 5.983V + 13.964E + 35.964O$$

$$PM_{ALEC} = 119.696 + (7.036 * 110.68) + (5.983 * 0.72) + (13.964 * 5.84) + (35.964 * 2.27)$$

$$PM_{ALEC} = 1065.9 \text{ g/mol}$$

Con base en el número de epóxidos y el número de carbonatos cíclicos presentes en el ALEC se evaluó el desempeño de la reacción de carbonatación utilizando tres parámetros: el porcentaje de conversión, el porcentaje de carbonatación y el porcentaje de selectividad de la reacción de carbonatación (descritos en el anexo E).

4.2.2. Estudio de la reacción de carbonatación del ALE

Para el estudio de la reacción de carbonatación del ALE, primero se determinaron las condiciones que favorecen la formación de carbonatos cíclicos de cinco miembros mediante un diseño de experimentos cuarto factorial (sección 4.2.2.1). Establecidas estas condiciones se realizó la cinética de carbonatación del ALE (sección 4.2.2.2). Y finalmente, se evaluó el efecto que tiene el incrementar la presión de CO₂ en la reacción de carbonatación (4.2.2.3).

4.2.2.1. Diseño cuarto factorial (2^{k-p})

Para evaluar la reacción de carbonatación del ALE (5.8 epóxidos y 980.4 g/mol) se empleó un diseño cuarto factorial (2³). El objetivo de esta etapa fue determinar que variables eran las más importantes durante la reacción de carbonatación del ALE. Dicho estudio se realizó en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable con atmosfera de CO₂ (60 psi). Las variables evaluadas así como sus valores se muestran en la **Tabla 4.6**. Dichos valores, así como los dos catalizadores empleados, fueron elegidos debido a que estos han sido reportados por varios grupos de investigadores como las condiciones favorables para la reacción de carbonatación de aceites vegetales (Bähr and Mülhaupt 2012; Javni, Zhang, and Petrović 2003; Arunjunai Raj Mahendran et al. 2012; Petrović, Javni, and Ionescu 2013; Tamami, Sohn, and Wilkes 2004). Sin embargo, hasta el 2017 no se había llegado a un consenso acerca de las condiciones óptimas para llevar a cabo esta reacción (Miloslavskiy et al. 2014).

Tabla 4.6. Variables del diseño cuarto factorial.

Variable	Valores	
	Bajo	Alto
<i>Temperatura</i>	110 °C	140 °C
<i>Tiempo de reacción</i>	24 h	48 h
<i>Catalizador</i>	TBAI	TBAB
<i>Cantidad de catalizador</i>	2.5 % mol	5.0 % mol
<i>Presencia de agua en la reacción</i>	Si	No

TBAI.- Yoduro de tetrabutilamonio

TBAB.- Bromuro de tetrabutilamonio

En las reacciones que incluyeron la presencia de agua se empleó una relación 3:1, mol de epóxido/mol de H₂O.

Las respuestas utilizadas para evaluar la reacción de carbonatación del ALE fueron el porcentaje de conversión de los grupos epóxicos, el porcentaje de carbonatación y selectividad de la reacción. Dichos parámetros están descritos en el anexo E.

Por otro lado, se realizó la comparación de los pesos moleculares del ALEC obtenidos mediante RMN ¹H y los teóricos. También, se analizó la zona de los carbonilos (C=O) en el espectro de infrarrojo.

4.2.2.1.1. Porcentaje de conversión, carbonatación y selectividad del ALEC

En la **Tabla 4.7** se muestran los resultados para el porcentaje de conversión, carbonatación y selectividad de la reacción de carbonatación del ALE. Así como el número de epóxidos y carbonatos cíclicos en la estructura del ALEC.

Tabla 4.7. Porcentajes de conversión, carbonatación y selectividad del ALEC.

# Exp.	# Epóxidos ^{a)}	# Carbonatos cíclicos ^{a)}	% Conversión	% Carbonatación	% Selectividad
1	0.0	3.4	100.0	58.6	58.6
2	0.2	1.8	96.6	31.0	32.1
3	0.0	1.9	100.0	32.8	32.8
4	0.0	3.0	100.0	51.7	51.7
5	2.9	1.1	50.0	19.0	37.9
6	0.3	0.0	94.8	0.0	0.0
7	2.5	0.2	56.9	3.4	6.1
8	0.1	0.2	98.3	3.4	3.5

a) Obtenidos mediante RMN ¹H.

Para conocer la influencia de cada una de las variables durante la formación de carbonatos cíclicos se realizó un análisis gráfico.

4.2.2.1.1.1. Análisis gráfico

El uso de gráficas ayuda a visualizar de manera más clara el efecto que tienen las variables durante la reacción de carbonatación del ALE. El análisis del diseño experimental se realizó empleando el software minitab 17.0. En dicho análisis se usó un nivel de significancia (α) de 0.05, lo cual implica un nivel de confianza del 95%. Las respuestas evaluadas fueron el % conversión, % carbonatación y % selectividad del ALEC.

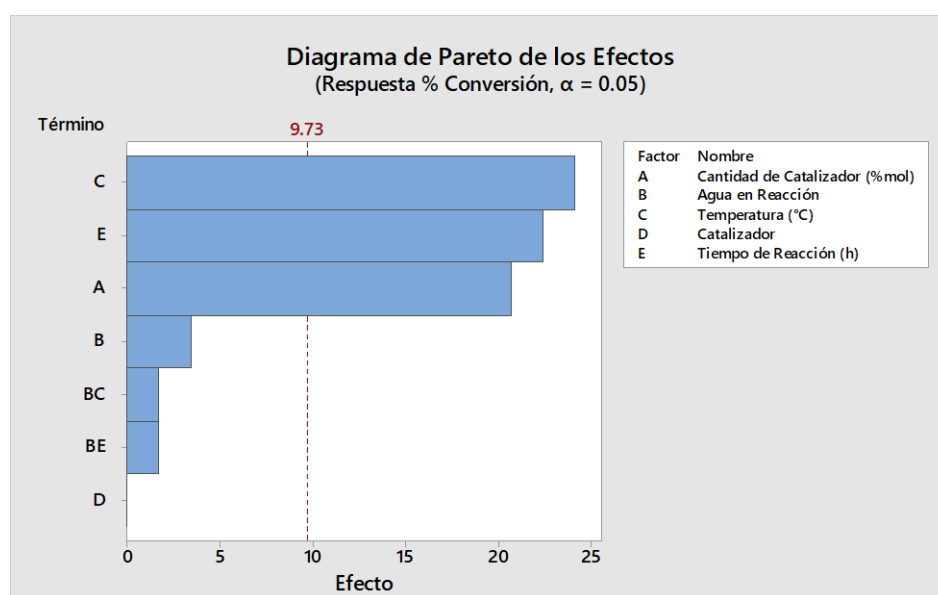
4.2.2.1.1.1.1. % Conversión

El porcentaje de conversión del ALEC relaciona la cantidad de anillos epóxicos que se abren o reaccionan respecto a los que se encuentran inicialmente en el ALE. Este porcentaje se calculó utilizando la ecuación 34 descrita en el anexo E.

El análisis gráfico del % conversión de los grupos epóxicos incluyó el diagrama de Pareto de los efectos y la gráfica de efectos principales.

4.2.2.1.1.1.1. Diagrama de Pareto de los efectos

En la **Gráfica 4.19** se muestra el diagrama de Pareto de los efectos para el porcentaje de conversión del ALEC. En esta gráfica se observa que la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador sobrepasan la línea de referencia, por lo que las tres variables son estadísticamente significativas. Dichas variables tienen una mayor influencia durante la apertura de los grupos epóxicos, siendo la temperatura la variable que más contribuye durante esta etapa.



Gráfica 4.19. Diagrama de Pareto de los efectos del % conversión para el ALEC.

Debido a que el diagrama de Pareto da los valores absolutos de los efectos, es necesario el uso de la gráfica de efectos principales del % conversión para saber si el efecto favorece o no la conversión de los epóxidos.

4.2.2.1.1.1.1.2. Gráfica de efectos principales

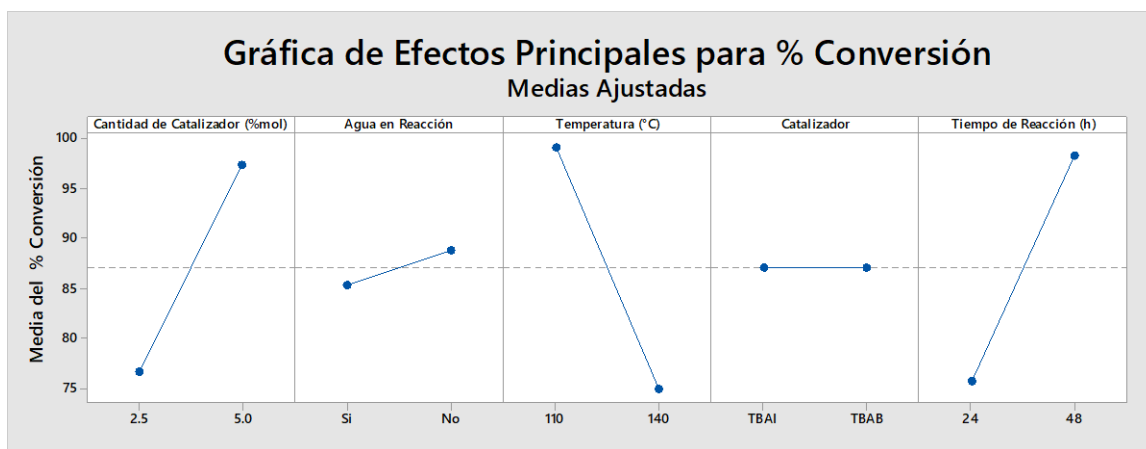
En la gráfica de los efectos principales del % conversión para el ALEC (**Gráfica 4.20**) se puede observar que las medias más altas del porcentaje de conversión se

obtuvieron con una concentración de catalizador del 5.0 %mol, una temperatura de 110°C y un tiempo de reacción de 48 h.

Por otro lado, se observa que los incrementos en la cantidad de catalizador y en el tiempo de reacción favorecen la apertura de los epóxidos. Sin embargo el incremento en la temperatura presenta el efecto contrario, esto se debe a las temperaturas de evaporación de los catalizadores empleados ($T_{b \text{ TBAB}} = 117 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{b \text{ TBAI}} = 143 \text{ }^\circ\text{C}$, ver anexo A.), ya que estos reaccionan con los epóxidos promoviendo su apertura.

De igual manera, se puede observar que el uso de un catalizador u otro (TBAB o TBAI) es indistinto en esta etapa de la reacción, ya que las medias del porcentaje de conversión del ALEC presentan los mismos valores.

También, se observa que con la presencia de agua, los valores de la media del porcentaje de conversión del ALEC son ligeramente más bajos que los obtenidos en ausencia de agua en la reacción.



Gráfica 4.20. Gráfica de los efectos principales del % conversión para el ALEC.

Por lo tanto, con ayuda de la gráfica de efectos principales del porcentaje de conversión del ALEC (**Gráfica 4.20**) se pudo establecer las condiciones que favorecen la apertura de los anillo epóxicos. Dichas condiciones son una

temperatura de 110°C, 48 h de reacción, 5.0 % mol de catalizador y en ausencia de agua. Sin importar si se usa TBAB o TBAI como catalizador.

4.2.2.1.1.1.2. % Carbonatación

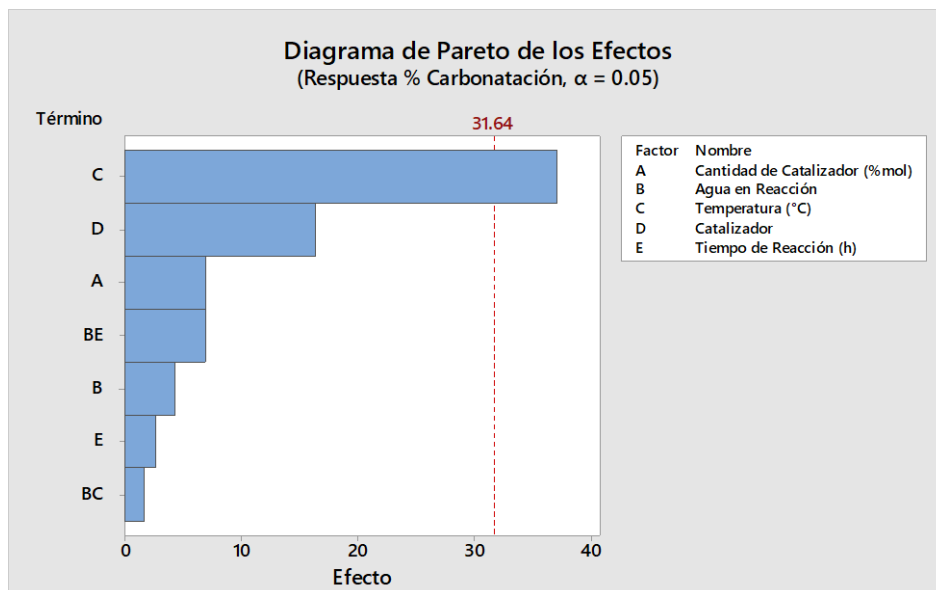
El porcentaje de carbonatación relaciona la cantidad de carbonatos cíclicos formados con respecto al número de epóxidos presentes inicialmente en la molécula del ALE. Este porcentaje se calculó usando la ecuación 35 descrita en la sección E.

El análisis gráfico del % carbonatación incluyó el diagrama de Pareto de los efectos y la gráfica de efectos principales.

4.2.2.1.1.1.2.1. Diagrama de Pareto de los efectos

En la **Gráfica 4.21** se muestra el diagrama de Pareto de los efectos del porcentaje de carbonatación. En dicha gráfica se observa que la temperatura es la única variable significativa, seguida en importancia, debido a su contribución, el tipo de catalizador empleado. Las dos variables, antes mencionadas, son las que tienen una mayor influencia durante la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros.

Sin embargo, ya que el diagrama de Pareto de los efectos solo reporta los valores absolutos de los efectos, es necesario usar la gráfica de efectos para saber si el incremento de las variables, o cambio de catalizador, favorecen la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros.



Gráfica 4.21. Diagrama de Pareto de los efectos del % carbonatación.

4.2.2.1.1.2.2. Gráfica de efectos principales

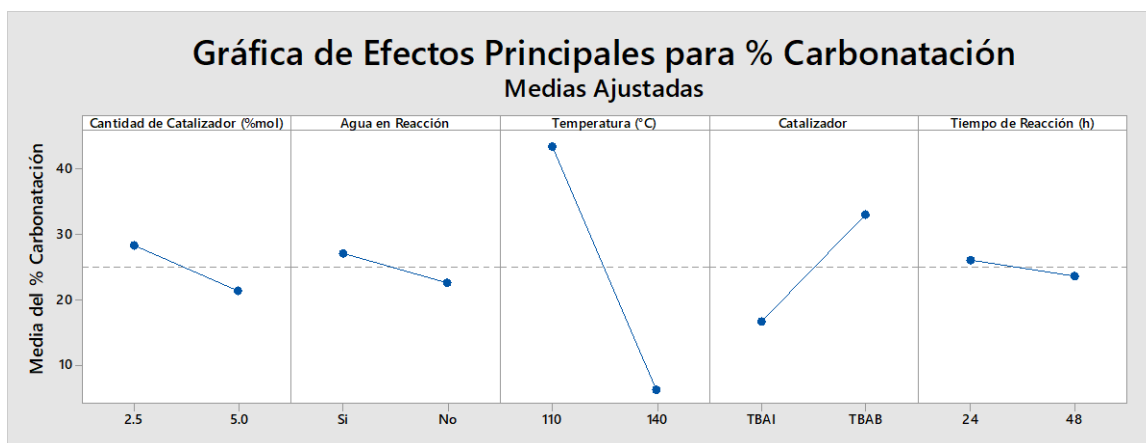
En la gráfica de efectos principales para el porcentaje de carbonatación (**Gráfica 4.22**) se puede observar que las medias más altas del % carbonatación se obtuvieron usando una temperatura de reacción de 110 °C.

De igual manera, se puede observar que con los incrementos en la cantidad de catalizador y en el tiempo de reacción las medias del % carbonatación disminuyeron ligeramente (**Gráfica 4.22**), sin embargo, estas variables no son significativas (**Gráfica 4.21**), ya que su impacto en el % carbonatación es pequeño.

Por otro lado, también se puede observar que la presencia de agua en la reacción favorece ligeramente la formación de carbonatos cíclicos (**Gráfica 4.22**), lo cual es congruente con lo reportado con P. Mazo y Rios en el 2013.

Un punto importante a destacar es que se obtuvieron porcentajes de carbonatación más altos usando TBAB como catalizador que con TBAI, a pesar de que este último posee un ion más nucleófilo (yoduro, I⁻) y se esperaría que ello favoreciera la

formación de carbonatos cíclicos (Caló et al. 2002). Por lo tanto, se rechaza la hipótesis planeada inicialmente, en la cual, se obtendría un mejor rendimiento de la reacción de carbonatación al emplear TBAI como catalizador en comparación con el obtenido usando TBAB.



Gráfica 4.22. Gráfica de efectos principales del % carbonatación.

Por lo tanto, con ayuda de la gráfica de efectos principales del % carbonatación (**Gráfica 4.22**) se pueden establecer las condiciones que favorecen la formación de carbonatos cíclicos de cinco miembros. Dichas condiciones serían una temperatura de 110 °C, usar el 2.5 % mol de TBAB como catalizador, la presencia de agua y un tiempo de reacción de 24 h.

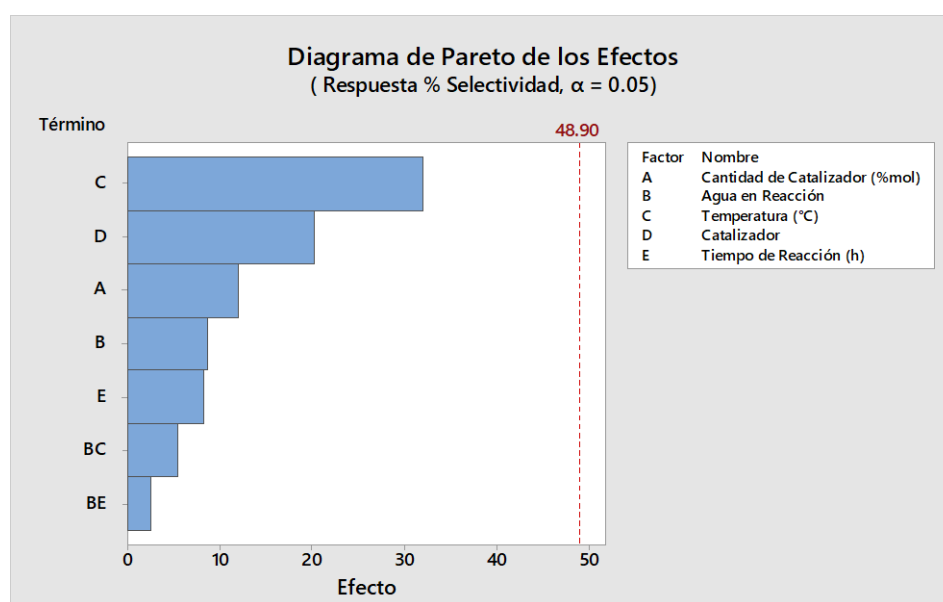
4.2.2.1.1.1.3. % Selectividad

El porcentaje de selectividad de la reacción de carbonatación es un indicativo de la cantidad de epóxidos que contribuyen a la formación de carbonatos cíclicos. Dicho porcentaje se calculó utilizando la ecuación 36 descrita en el anexo E.

El análisis gráfico del %selectividad incluyó el diagrama de Pareto de los efectos y la gráfica de efectos principales.

4.2.2.1.1.3.1. Diagrama de Pareto de los efectos

En la **Gráfica 4.23** se muestra el diagrama de Pareto de los efectos para el porcentaje de selectividad del ALEC. En dicha gráfica se puede observar que los tres efectos con mayor impacto en el % selectividad son la temperatura, el tipo de catalizador empleado (TBAB o TBAI) y la cantidad de catalizador, sin embargo no son estadísticamente significativos, debido a que no sobrepasan la línea de referencia.



Gráfica 4.23. Diagrama de Pareto de los efectos del % selectividad para el ALEC.

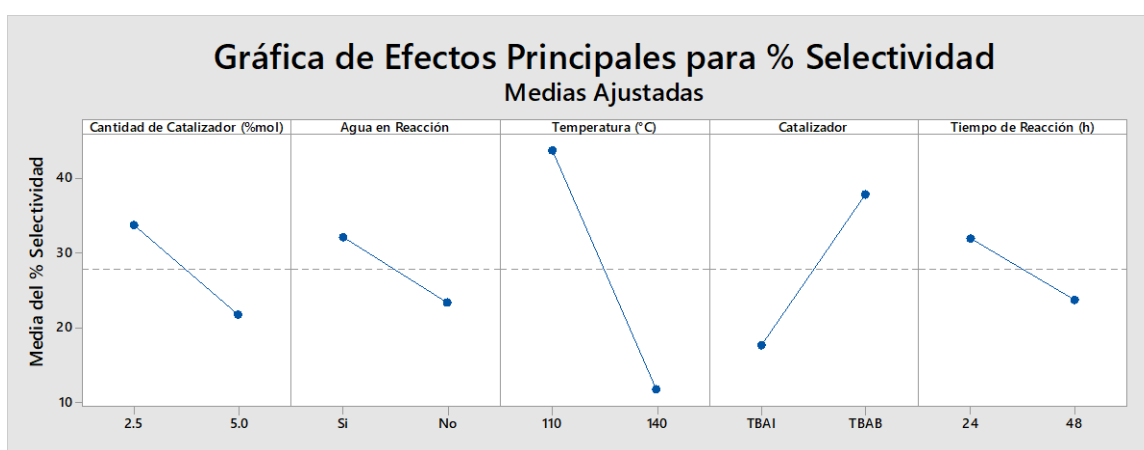
Una vez conocidos los valores absolutos de los efectos, es necesario saber si dichos efectos favorecen o no la selectividad de la reacción, para lo cual se hizo uso de la gráfica de efectos principales del % selectividad.

4.2.2.1.1.3.2. Gráfica de efectos principales

En la gráfica de efectos principales para el porcentaje de selectividad de la reacción de carbonatación (**Gráfica 4.24**) se observa que las medias más altas del %

selectividad se obtuvieron con una temperatura de 110°C y usando TBAB como catalizador.

Con la **Gráfica 4.24** se pueden fijar las condiciones bajo las cuales es posible obtener mayores porcentajes de selectividad durante la reacción de carbonatación. Dichas condiciones serían una concentración del 2.5 % mol de de TBAB como catalizador, una temperatura de reacción de 110 °C, 24 h de reacción, y con la presencia de agua en reacción.



Gráfica 4.24. Gráfica de efectos principales del % selectividad para el ALEC.

4.2.2.1.2. Peso Molecular

El peso molecular del ALEC se obtuvo usando RMN ¹H y el procedimiento descrito en el anexo E. En la Tabla 4.8. Pesos moleculares del ALEC. **Tabla 4.8** se muestran los resultados de los pesos moleculares del ALEC (PM_{ALEC}) obtenidos usando RMN ¹H y el peso molecular teórico del ALEC (PM_{teo}).

El PM_{teo} del ALEC se calculó bajo el supuesto de que todos los epóxidos que reaccionan forman carbonatos cíclicos. Por lo tanto, el PM_{teo} del ALEC está dado por la siguiente ecuación:

$$PM_{teo\ del\ ALEC} = PM_{ALE} + (Epóxidos\ que\ reaccionan * 44) \quad (10)$$

Tabla 4.8. Pesos moleculares del ALEC.

# Exp.	PM _{ALEC} ^{a)} (g/mol)	PM _{teo} (g/mol)	ΔPM (g/mol)
1	1108.8	1235.6	126.8
2	1040.7	1226.8	186.1
3	1021.9	1235.6	213.7
4	1001.3	1235.6	234.3
5	1065.9	1108.0	42.1
6	826.0	1222.4	396.4
7	969.4	1125.6	156.2
8	1001.3	1235.6	234.3

a) Obtenido usando RMN ¹H.

La diferencia entre los pesos moleculares teóricos y los obtenidos mediante RMN ¹H oscila entre 42.1-396.4 g/mol (**Tabla 4.8**). Esta diferencia entre los pesos moleculares puede ser debida a la ruptura de algunos ácidos grasos de la molécula del ALEC así como a la presencia de reacciones secundarias (ver anexo B). Por lo cual, se concluye que el método empleado para obtener el peso molecular del ALEC mediante el RMN ¹H no es apto bajo estas circunstancias. En este tipo de casos se requiere de emplear cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en ingles “Gel Permeation Chromatography”). Dicha técnica nos permitiría conocer la distribución de pesos moleculares de los aceites modificados. Bähr and Mülhaupt en el 2012 detectaron mediante GPC la presencia de reacciones secundarias en aceite de linaza carbonatado.

Debido a que el método empleado para la determinación del peso molecular del ALEC no fue el apropiado, no se realizó el análisis gráfico.

4.2.2.1.3. Grupo carbonilo (C=O)

El grupo carbonilo (C=O) es característico de los ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos, aldehídos, cetonas y carbonatos. El número de onda (cm⁻¹) en el que se

encuentra dicho grupo funcional en el espectro de infrarrojo determina el tipo de compuesto. En el ALEC el carbonilo en 1790.1 cm^{-1} corresponde al carbonato cíclico de cinco miembros y en 1736 cm^{-1} corresponde al carbonilo del éster (Bähr and Mülhaupt 2012; Arunjunai Raj Mahendran et al. 2014).

En la **Figura 4.20** se muestran los espectros de infrarrojo de los experimentos realizados y del ALE empleado. En dicha figura, todas las muestras de ALEC presentan las señales de los carbonilos asociados a los carbonatos cíclicos de cinco miembros (1790 cm^{-1}) y al éster (1736 cm^{-1}), respectivamente. Sin embargo, las muestras de los experimentos 2, 3, 6, 7, y 8 presentan la aparición de una señal adicional en 1712 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración del grupo carbonilo de un compuesto diferente. En la **Tabla 4.9** se muestra, de manera resumida, la información de la aparición de dicha señal relacionándola con el catalizador empleado en la reacción.

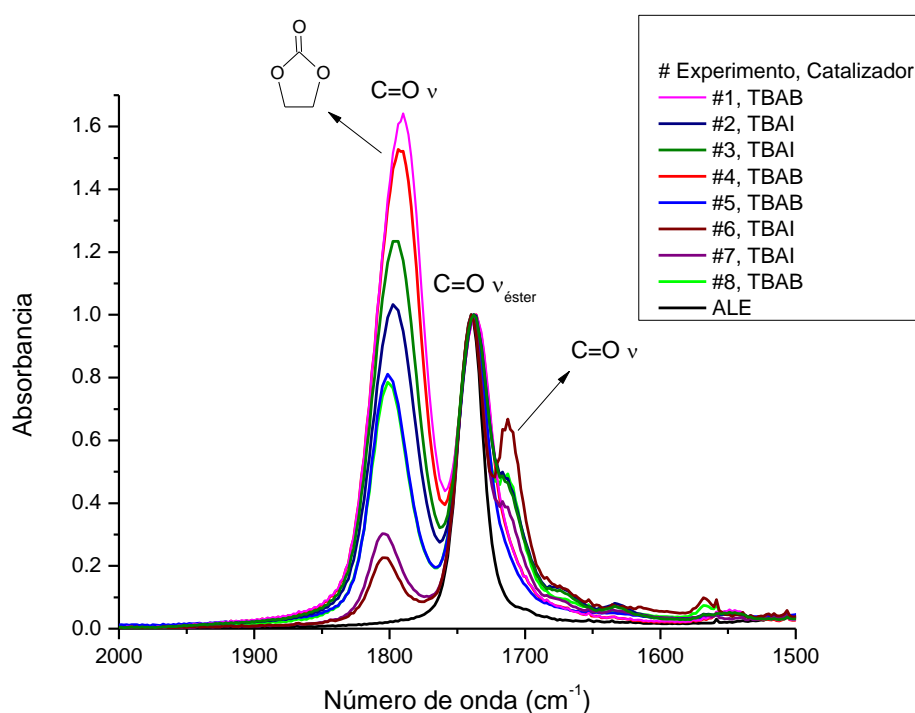


Figura 4.20. Espectros de infrarrojo del ALEC (zona de los carbonilos).

Tabla 4.9. Señal del carbonilo (C=O) en 1712 cm⁻¹.

# Exp	Catalizador	C=O en 1712 cm ⁻¹
1	TBAB	No
2	TBAI	Si
3	TBAI	Si
4	TBAB	No
5	TBAB	No
6	TBAI	Si
7	TBAI	Si
8	TBAB	Si

TBAB.- Bromuro de tetrabutilamonio

TBAI.- Yoduro de tetrabutilamonio

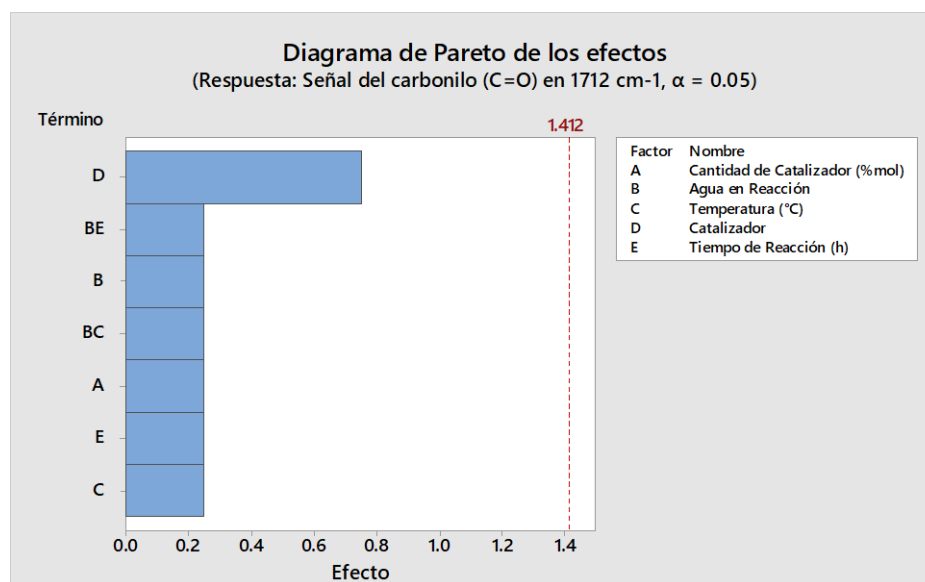
En la **Tabla 4.9** se puede observar que todas las muestras en donde se usó TBAI como catalizador presentan la señal del carbonilo en 1712 cm⁻¹. Sin embargo, la muestra número 8, en la cual se usó TBAB como catalizador, también presenta dicha señal. Debido a lo anterior, se realizó el análisis gráfico para determinar las condiciones que favorecen la aparición de esta señal, la cual, no ha sido reportada anteriormente por los diversos grupos de investigación que han estudiado la reacción de carbonatación de aceites vegetales modificados.

4.2.2.1.3.1. Análisis gráfico

Para poder realizar el análisis gráfico se asignaron valores numéricos a la presencia de la señal del carbonilo en 1712 cm⁻¹, siendo 1 la presencia de la señal y 0 (cero) la ausencia de la misma. Dicho análisis incluyó el diagrama de Pareto de los efectos y la gráfica de efectos principales.

4.2.2.1.3.1.1. Diagrama de Pareto de los efectos

En el diagrama de Pareto de los efectos (**Gráfica 4.25**) se observa que el factor más importante, responsable de promover la aparición de la señal del carbonilo en 1712 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo, es el catalizador empleado.



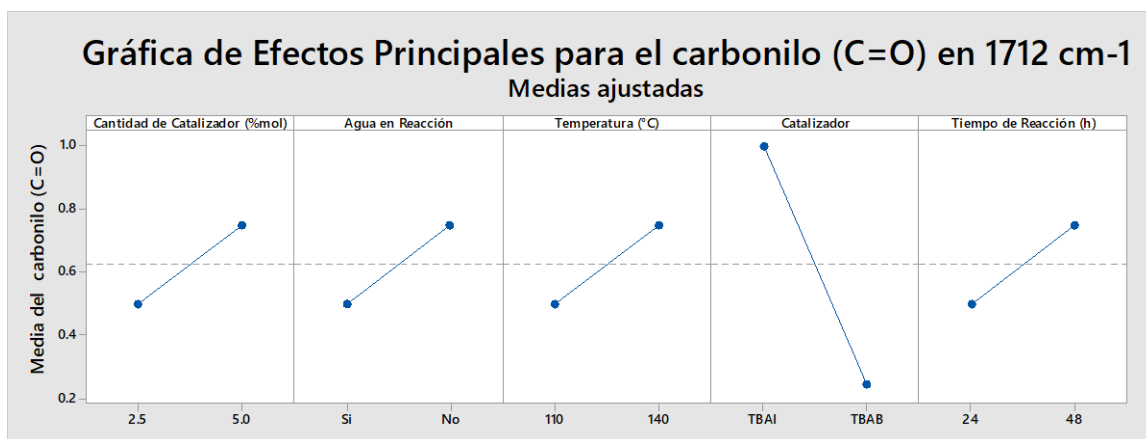
Gráfica 4.25. Diagrama de Pareto de los efectos para el carbonilo (C=O) en 17112 cm^{-1} .

Para conocer si el cambio en la variable favorece o no la aparición de la señal del carbonilo en 1712 cm^{-1} , en el espectro de FTIR-HART, se usó la gráfica de efectos principales.

3.2.2.1.3.1.1. Gráfica de efectos principales

En la **Gráfica 4.26** se muestra la gráfica de efectos principales para la aparición de la señal del carbonilo (C=O) en 1712 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo. En esta gráfica se puede observar que el uso de TBAI como catalizador propicia la aparición de esta señal en el ALEC. De igual manera se puede inferir que utilizando concentraciones bajas de catalizador (menores al 5.0% mol), temperaturas bajas (cercanas a 110 °C o menores) y tiempos cortos (menores a 48h) durante la reacción de carbonatación del ALE, es posible evitar la aparición de dicha señal del

carbonilo en el espectro de infrarrojo. Lo cual, a su vez implicaría que se estarían evitando la formación de productos no deseados.



Gráfica 4.26. Gráfica de efectos principales para el carbonilo (C=O) en 1712 cm⁻¹.

4.2.2.2. Cinética de carbonatación

Una vez que se obtuvieron las condiciones que favorecen la formación de carbonatos cíclicos (descritas en la sección 4.2.2.1.1.2) se procedió a realizar la cinética de carbonatación del ALEC, para lo cual se evaluaron los porcentajes de conversión, carbonatación y selectividad del aceite carbonatado a las 6, 15, 24 y 48 horas de reacción.

En la **Tabla 4.10** se muestran las condiciones bajo las cuales se realizó la cinética de carbonatación del ALE (5.8 epóxidos, 980.4 g/mol).

Tabla 4.10. Condiciones de la cinética de carbonatación del ALEC.

Variable	Valor
Presión de CO ₂	60 psi
Temperatura	110 °C
Catalizador	TBAB
Concentración de catalizador	2.5 % mol
Agua en reacción	3:1 (mol de epóxido: mol de agua)

TBAB.- Bromuro de tetrabutilamonio.

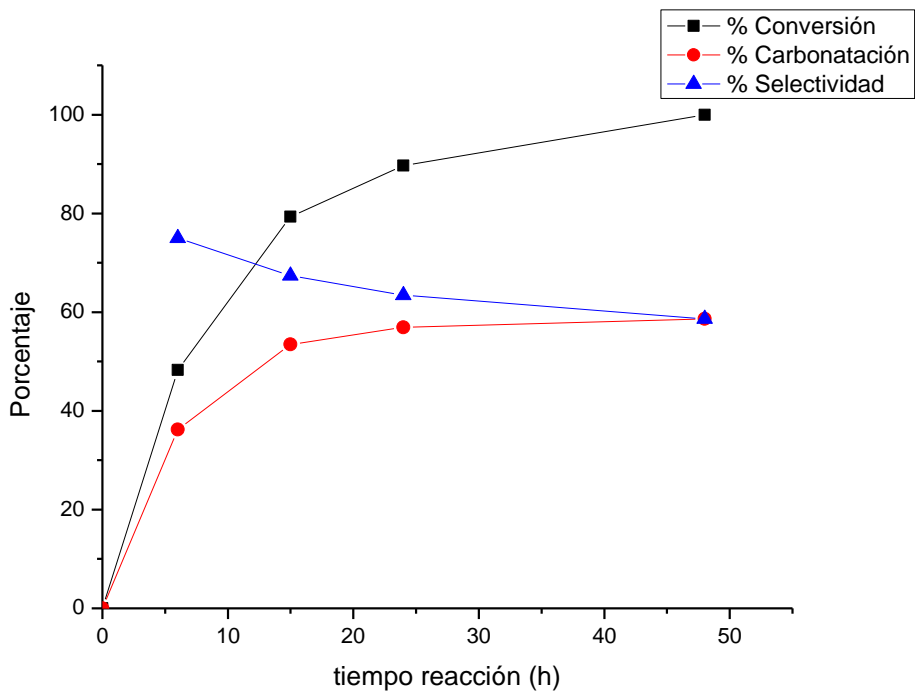
En la **Tabla 4.11** se muestran los resultados del % conversión, carbonatación y selectividad del ALEC. Dichos porcentajes se obtuvieron mediante el procedimiento descrito en el anexo E.

Tabla 4.11. Resultados de la cinética de carbonatación del ALEC.

Tiempo (h)	# Epóxidos	# Carbonatos cíclicos	% Conversión	% Carbonatación	% Selectividad
0	5.8	0.0	0.0	0.0	-
6	3.0	2.1	48.3	36.2	75.0
15	1.2	3.1	79.3	53.4	67.4
24	0.6	3.3	89.7	56.9	63.5
48	0.0	3.4	100.0	58.6	58.6

En la **Gráfica 4.27** se muestran las gráficas del porcentaje de conversión, carbonatación y selectividad del ALEC en función del tiempo de reacción. En dicha gráfica se puede observar que la velocidad de apertura de los epóxidos es mayor a la velocidad con la que se forman los carbonatos cíclicos de cinco miembros, lo cual causa que la selectividad de la reacción disminuya conforme transcurre el tiempo de reacción. La apertura de la totalidad de los epóxidos se alcanzó a las 48 h de reacción, obteniendo 3.4 carbonatos cíclicos por molécula, lo cual corresponde al 58.6 % de carbonatación y 58.6 % de selectividad.

Por otro lado, en los espectros de infrarrojo de la cinética de carbonatación del ALEC, en la zona de los carbonilos (**Figura 4.21**), no se tiene la presencia de la señal del carbonilo (C=O) en 1712 cm^{-1} . Únicamente se observan las señales del carbonilo del carbonato cíclico (1790 cm^{-1}) y del carbonilo del éster (1736 cm^{-1}).



Gráfica 4.27. Cinética de carbonatación del ALEC.

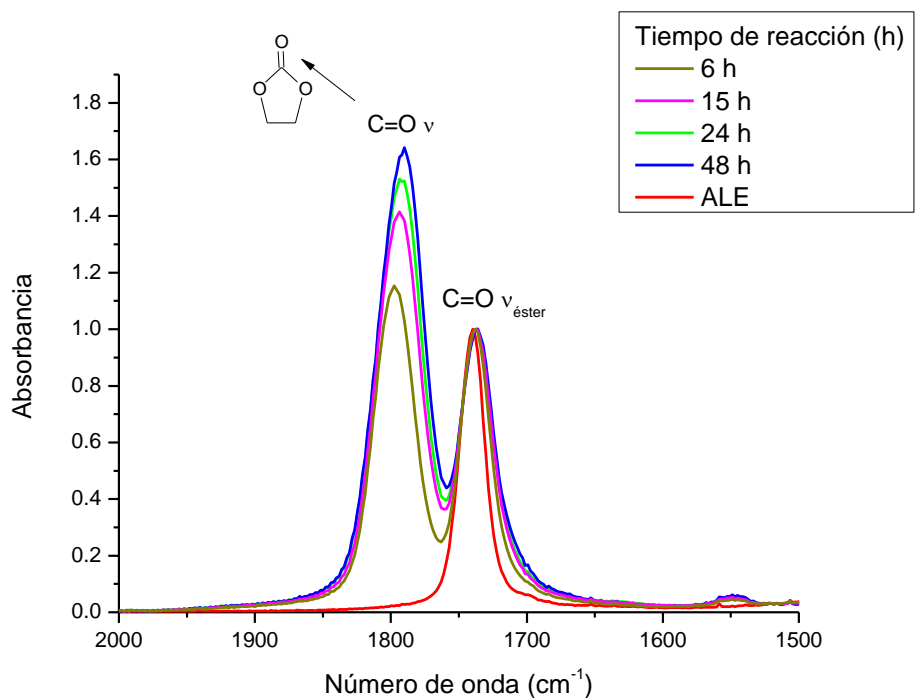


Figura 4.21. Espectros de infrarrojo de la cinética de carbonatación del ALEC (zona de carbonilos).

4.2.2.3. Efecto de la presión de CO₂

Se realizó el estudio de la reacción de carbonatación evaluando el efecto que tiene la presión de CO₂ en la formación de carbonatos cíclicos, debido a que se ha reportado que el incremento de la presión de CO₂ favorece la formación de carbonatos cíclicos, reduciendo considerablemente los tiempos de reacción. Sin embargo, en dichos estudios se manejan presiones elevadas (145-435 psi)(Bähr and Mülhaupt 2012; Javni, Zhang, and Petrović 2003), e incluso condiciones supercríticas (presiones de CO₂ de 1493 psi)(Doll and Erhan 2005; Mann et al. 2008).

Debido a que en este estudio se consideraron condiciones moderadas de reacción, además de las condiciones limitantes del reactor, únicamente se evaluaron presiones de CO₂ de 60, 100 y 140 psi.

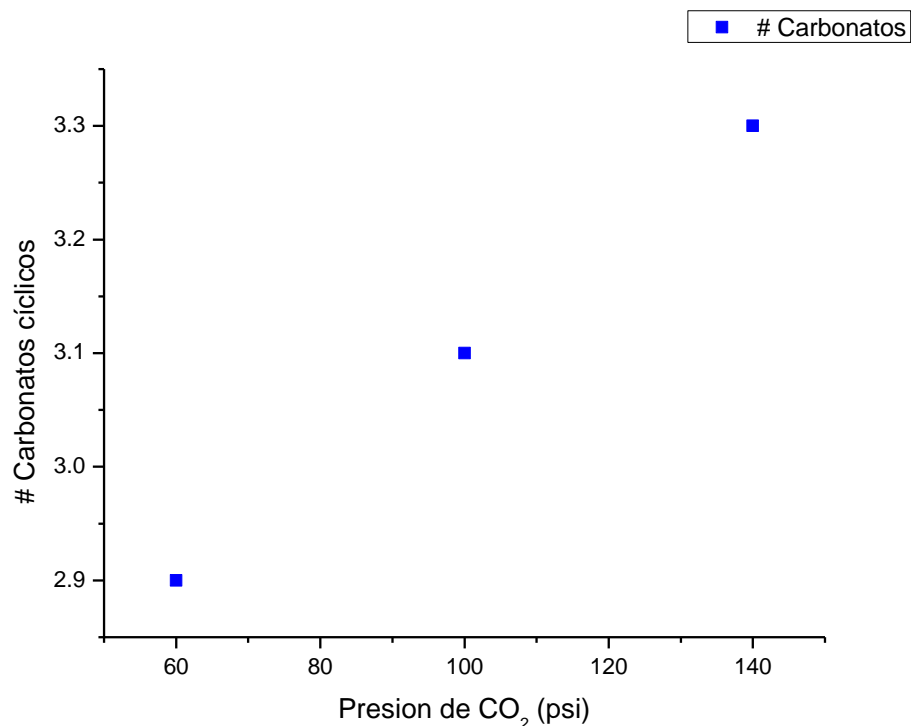
Las reacciones de esta etapa se llevaron a cabo utilizando el 2.5 % mol de TBAB como catalizador, 98 °C, 24 h de reacción y con la presencia de agua en una relación de 3:1 (mol de epóxido: mol de agua). En la **Tabla 4.12** se muestran los resultados obtenidos de dicho estudio.

Tabla 4.12. Resultados del efecto de CO₂ en la reacción de carbonatación del ALEC.

P _{CO2} (psi)	# Epóxidos	# Carbonatos cíclicos	% Conversión	% Carbonatación	% Selectividad
60	2.5	2.9	56.9	50.0	87.9
100	1.9	3.1	67.2	53.4	79.5
140	1.9	3.3	67.2	56.9	84.6

En la **Gráfica 4.28** se observa que incrementando la presión de CO₂ se incrementa ligeramente el número de carbonatos cíclicos obtenidos. Se puede observar, que al incrementar la presión de 60 a 140 psi se incrementa el número de carbonatos cíclicos de 2.9 a 3.3, lo cual, corresponde a un incremento aproximado del 7 % en el porcentaje de carbonatación. Por otro lado, el porcentaje de conversión de los

grupos epóxidos se incrementó el 10 % y la selectividad disminuyó cerca de un 3 % (Tabla 4.12).



Gráfica 4.28. Efecto de la presión de CO₂ en el número de carbonatos cíclicos obtenidos.

Una vez realizado el estudio de la reacción de carbonatación del ALE, este se usó en la síntesis de poliuretano de nito no isocianato.

4.3. Síntesis del poliuretano de tipo no isocianato (NIPU)

El método convencional para la síntesis de poliuretanos se basa en la reacción entre un isocianatos y alcoholes. Sin embargo, los isocianatos son altamente tóxicos, por lo que actualmente se buscan alternativas para disminuir su uso.

Por otro lado, los carbonatos cíclicos pueden experimentar reacciones con varios nucleófilos (Webster 2003). Una de las reacciones de mayor interés es la reacción de aminólisis. En dicha reacción los carbonatos cíclicos reaccionan con una diamina

para formar grupos uretanos y grupos alcoholes. Estos últimos se encuentran en la en el átomo de carbono en la posición beta a los uretanos (Bähr and Mülhaupt 2012).

El objetivo de esta etapa fue comprobar que se pueden obtener poliuretanos de tipo no isocianato utilizando el ALEC sintetizado anteriormente, para lo cual se hizo reaccionar aceite de linaza epoxidado carbonatado, el cual contenía 3.4 carbonatos cíclicos y 0.5 epóxidos por molécula, con la 1-4 diaminobutano, en una relación de 1.0 mol de diamina por carbonato para formar el poliuretano de tipo no isocianato o NIPU por sus siglas en inglés (**Figura 4.22**)

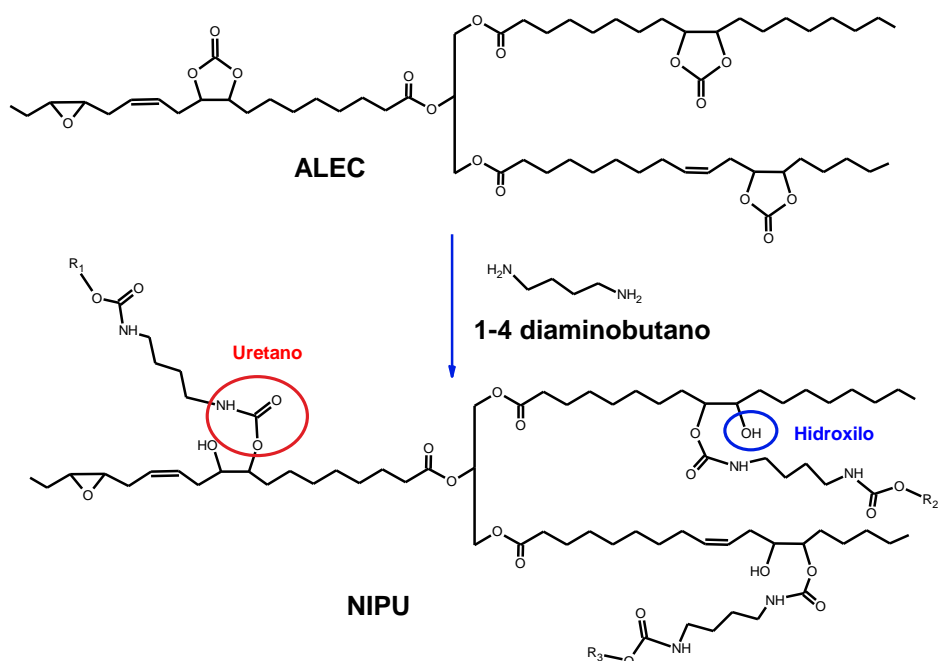


Figura 4.22. Reacción de aminólisis del ALEC.

Para realizar la síntesis del NIPU se usó el procedimiento descrito en la sección 3.4.5. Lo primero que se hizo fue determinar la temperatura de curado mediante DSC. El procedimiento realizado para determinar esta temperatura se encuentra descrito en la sección siguiente.

4.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se empleó esta técnica para conocer la temperatura de curado del NIPU mediante la exoterma de reacción. El análisis se realizó en atmósfera de nitrógeno (flujo de 100 ml/min), en un intervalo de temperatura de 25 a 560 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En el termograma de DSC de la mezcla física del ALEC y la diamina (**Figura 4.23**) se puede observar que la exoterma de reacción del NIPU tiene una temperatura media de 69.1 °C. Con base en lo anterior y para evitar reacciones secundarias, se fijó en 60 °C la temperatura de curado del NIPU.

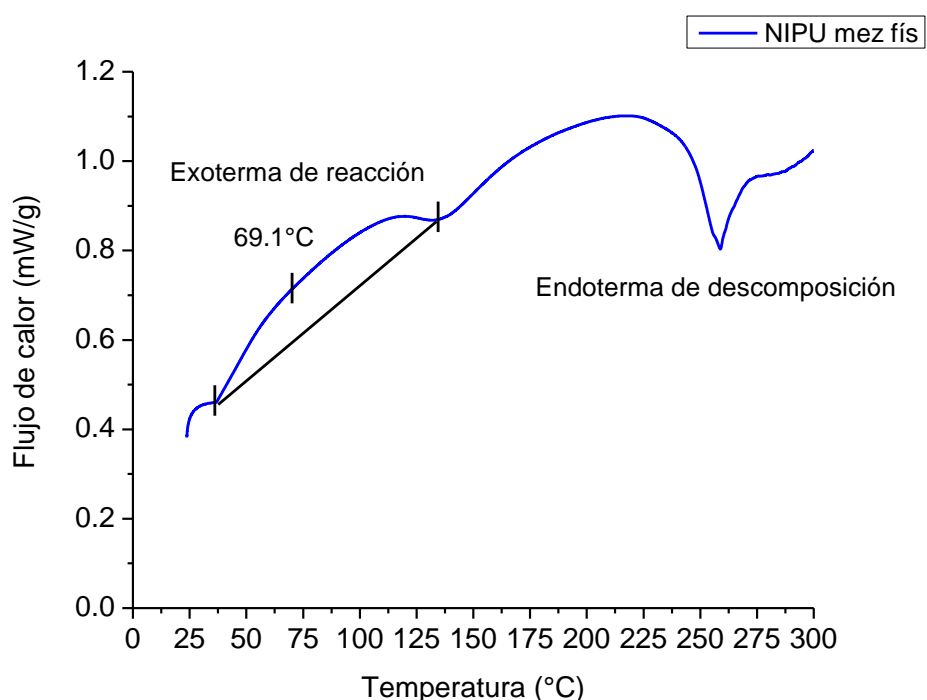


Figura 4.23. Termograma de DSC de la mezcla física del ALEC y la 1-4 diaminobutano.

Una vez terminada la etapa de curado, el polímero (NIPU) se caracterizó usando FTIR-HART.

4.3.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR-HART)

Para determinar de manera cualitativa la formación del NIPU se compararon los espectros de infrarrojo del ALEC y del NIPU. Dichos espectros se obtuvieron en el modo absorbancia, con 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de $560\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para su comparación, los espectros fueron normalizados con respecto a la señal de los metilos en 2924 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{ st}$).

En la **Figura 4.24** se muestran los espectros del ALEC y del NIPU. Ambos espectros comparten las señales de los metilos ($\text{CH}_3\text{ v}$) en 2924 cm^{-1} y metilenos ($\text{CH}_2\text{ v}$). Por otro lado, las dos señales asociadas a los carbonatos cíclicos de cinco miembros, presentes en el ALEC (la señal del carbonilo ($\text{C}=\text{O}\text{ v}$) en 1793 cm^{-1} y la señal del enlace carbono-oxígeno ($\text{C}-\text{O}\text{ }\delta$) en 1045 cm^{-1}) tienden a disminuir en el NIPU, lo cual confirma la apertura de los carbonatos. La presencia de los grupos uretanos se corroboró con la aparición de las señales del carbonilo ($\text{C}=\text{O}\text{ v}$) del uretano en 1693 cm^{-1} , la señal del enlace nitrógeno-hidrógeno ($\text{N}-\text{H}\text{ }\delta$) en 1525 cm^{-1} , la señal del enlace carbono-nitrógeno ($\text{C}-\text{N}$) en 1247 cm^{-1} y una señal ancha en el rango de $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ asociada a los grupos hidroxilos ($\text{OH}-$). En esta última señal se encuentra traslapada la señal del enlace nitrógeno-hidrógeno ($\text{N}-\text{H}\text{ v}$) del uretano. Estas señales concuerdan con las reportadas por otros investigadores (Bähr and Mülhaupt 2012; A. R. Mahendran et al. 2012; Arunjunai Raj Mahendran et al. 2014).

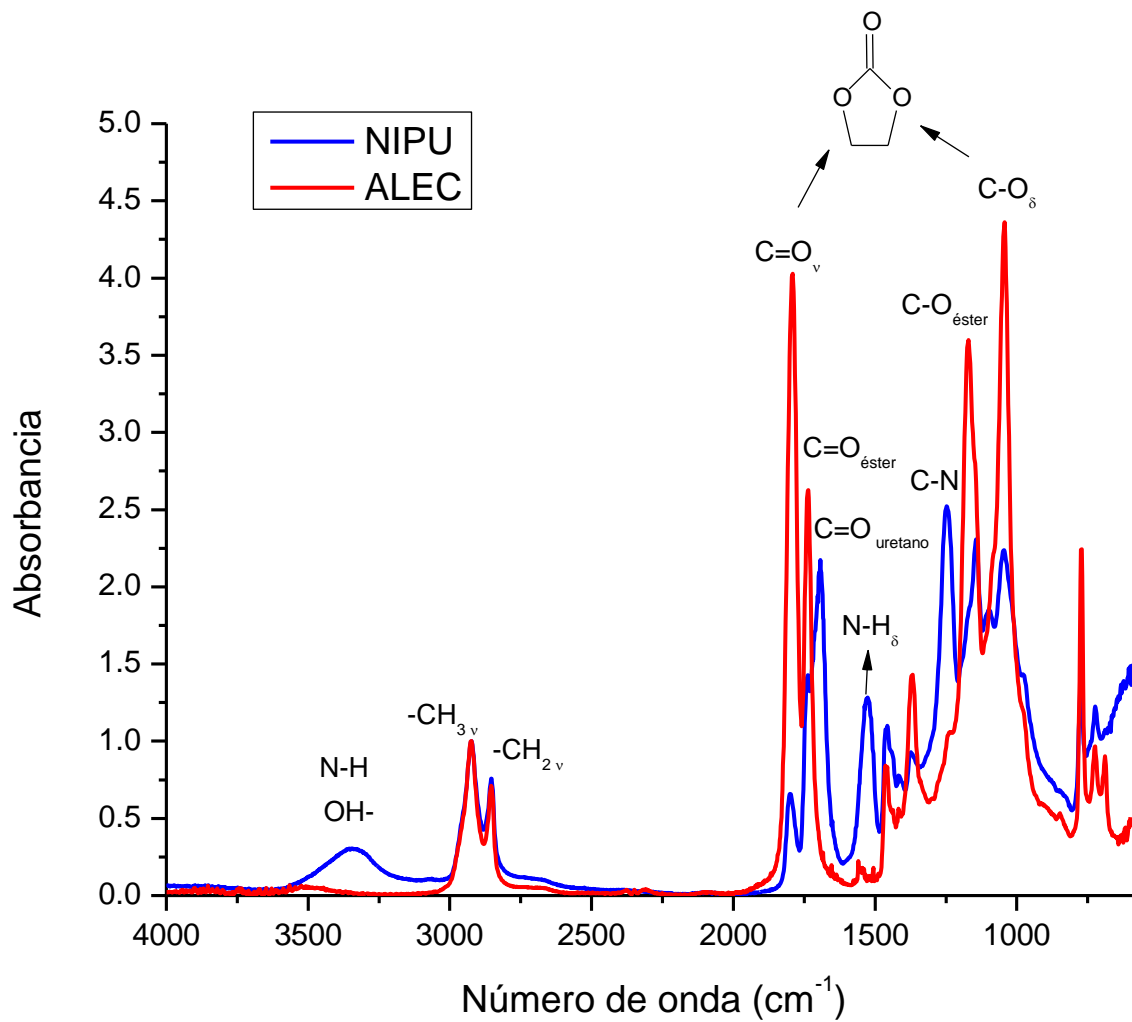


Figura 4.24. Espectros de infrarrojo del ALEC (rojo) y del NIPU (azul).

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Mediante el método de epoxidación empleado (basado en la reacción de Prilezhaev), utilizando amberlita IR-120H como catalizador, se obtuvieron porcentajes de epoxidación mayores al 90% (6 epóxidos por molécula de ALE) con altos porcentajes de selectividad (95.3 %) en un tiempo de reacción relativamente corto (50 min). Con base en el estudio de esta reacción, se concluyó que la concentración de peróxido de hidrógeno, presente durante la reacción, es el parámetro más importante a cuidar durante la formación de los epóxidos, obteniendo los mejores resultados al emplear una concentración de H₂O₂ del 50 % peso con una relación de 1.54 moles de H₂O₂ por mol de insaturación. También, se confirmó que el tener una temperatura de reacción de 80 °C no promueve la reacción de hidrólisis del aceite epoxidado.

Se obtuvieron los modelos matemáticos del porcentaje de conversión, epoxidación y selectividad del ALE (ecuaciones 4, 5 y 6, respectivamente). Estos modelos matemáticos describen sus parámetros dentro de las condiciones de reacción estudiadas y pueden ser empleados para controlar el número de epóxidos en la molécula del ALE.

Por otro lado, se determinó que es posible cuantificar el número de epóxidos por molécula presentes en el ALE empleando la información obtenida del espectro de infrarrojo (área o absorbancia neta de las señales de los epóxidos) con gran precisión mediante los modelos matemáticos descritos en las ecuaciones 8 y 9. Los coeficientes de correlación obtenidos fueron de 0.9951 y 0.9953 para los modelos matemáticos que relacionan el área y la absorbancia neta, respectivamente. Dichos modelos permiten realizar el seguimiento de la reacción de epoxidación en aceites vegetales en tiempo real utilizando la espectroscopía de infrarrojo.

Con base en el estudio realizado de la reacción de carbonatación del ALE se determinó el bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) es mejor catalizador que el yoduro

de tetrabutilamonio (TBAI) bajo las condiciones de estudio empleadas. Con lo cual, se rechazó la hipótesis al inicio planteada. También, se determinó que el incremento en la cantidad de catalizador favorece únicamente la apertura de los grupos epóxicos. Sin embargo, esto no tiene un impacto significativo en la formación de los carbonatos cíclicos. Además, se encontró que la temperatura de reacción es el factor más importante a controlar durante la formación de los carbonatos cíclicos cuando se emplean sales de tetrabutilamonio como catalizador. Obteniendo los mejores resultados del % carbonatación (58.6 %) a 110 °C. De igual manera, se corroboró que la presencia de agua (en pequeñas cantidades) y el incremento en la presión inicial del CO₂ favorecen la formación de los carbonatos cíclicos.

Se determinó que la apertura total de los epóxidos se alcanzó a las 48 horas de reacción, bajo las siguientes condiciones de reacción: 110°C, 2.5 % mol de TBAB como catalizador, con la presencia de agua en reacción (relación 3:1, mol de epóxido: mol de insaturación) y una presión de CO₂ de 60 psi. También, se observó que la velocidad de apertura de los anillos epóxicos es mayor a la velocidad de formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros en el aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC).

Con base en los resultados obtenidos del estudio de la reacción de carbonatación, se propone continuar con la etapa de optimización de dicha reacción utilizando únicamente la temperatura (valores menores a 110 °C) y la presión de CO₂ como variables de proceso, en un reactor que cuente con agitación mecánica, ya que esto permitiría una mejor homogenización de la mezcla durante la reacción.

Mediante espectroscopía de infrarrojo se evidenció el potencial del aceite epoxidado carbonatado (ALEC) para formar poliuretanos del tipo no isocianato. Este tipo de polímeros es de suma importancia debido a las aplicaciones que pueden llegar a tener sobre todo en el sector médico, dado que no proviene de materias primas dañinas a los humanos. Por lo que se recomienda un estudio más profundo de esta parte.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah, Bashar Mudhaffar, and Jumat Salimon. 2010. "Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages." *Journal of Applied Sciences* 10(15): 1545–53.
- Albarrán-Preza, E., D. Corona-Becerril, E. Viguera-Santiago, and S. Hernández-López. 2016. "Sweet Polymers: Synthesis and Characterization of Xylitol-Based Epoxidized Linseed Oil Resins." *European Polymer Journal* 75: 539–51.
- Albarrán Preza, Esthela. 2015. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS A BASE DE ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO Y XILITOL "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS A BASE DE ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO Y XILITOL." Universidad Autónoma del Estado de México.
- B. Dobbinsin, W. Hofmann, B.P. Stark. 1969. *The Determination of Epoxide Groups*. First. Pergamon Press.
- Baba, Akio, Takashi Nozaki, and Haruo Matsuda. 1987. "Carbonate Formation from Oxiranes and Carbon Dioxide Catalyzed by Organotin Halide-Tetraalkylphosphonium Halide Complexes." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 60(4): 1552–54.
- Bähr, Moritz, and Rolf Mülhaupt. 2012. "Linseed and Soybean Oil-Based Polyurethanes Prepared via the Non-Isocyanate Route and Catalytic Carbon Dioxide Conversion." *Green Chemistry* 14(2): 483–89.
- Besse, Vincent et al. 2013. "Synthesis and Applications of Unsaturated Cyclocarbonates." *Polymer Chemistry* 4(17): 4545–61.
- Biermann, Ursula et al. 2000. "New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry." In *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2206–24. <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527619849.ch25>.
- Bueno Ferrer, Carmen. "Bio-Compuestos Termoplásticos Basados En Aceites Vegetales. Estudio de Su Aplicabilidad Al Envasado de Alimentos." Universidad de Alicante.
- Bürgel, Thomas, Manfred Fedtke, and Michael Franzke. 1993. "Reaction of Cyclic

- Carbonates with Amines: Linear Telechelic Oligomers." *Polymer Bulletin* 30(2): 155–62.
- Cai, Chuanshang et al. 2008. "Studies on the Kinetics of in Situ Epoxidation of Vegetable Oils." *European Journal of Lipid Science and Technology* 110(4): 341–46.
- Caló, Vincenzo, Angelo Nacci, Antonio Monopoli, and Antonello Fanizzi. 2002. "Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts." *Organic Letters* 4(15): 2561–63.
- Campanella, A. et al. 2004. "Soybean Oil Epoxidation with Hydrogen Peroxide Using an Amorphous Ti/SiO₂ Catalyst." *Green Chemistry* 6(7): 330–34.
- DeHonor Márquez, Ethnice, Juan Nieto Alarcón, Enrique Vigueras Santiago, and Susana Hernández López. 2018. "Effective and Fast Epoxidation Reaction of Linseed Oil Using 50 Wt% Hydrogen Peroxyde." 8(5): 99–106.
- Dinda, Srikanta, Anand V. Patwardhan, Vaibhav V. Goud, and Narayan C. Pradhan. 2008. "Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids." *Bioresource Technology* 99(9): 3737–44.
- Doley, Simanta, and Swapan K. Dolui. 2018. "Solvent and Catalyst-Free Synthesis of Sunflower Oil Based Polyurethane through Non-Isocyanate Route and Its Coatings Properties." *European Polymer Journal* 102: 161–68. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.030>.
- Doll, Kenneth M., and Sevim Z. Erhan. 2005. "The Improved Synthesis of Carbonated Soybean Oil Using Supercritical Carbon Dioxide at a Reduced Reaction Time." *Green Chemistry* 7(12): 849–54.
- Evtushenko, Yu M., V. M. Ivanov, and B. E. Zaitsev. 2003. "Determination of Epoxide and Hydroxyl Groups in Epoxide Resins by IR Spectrometry." *Journal of Analytical Chemistry* 58(4): 347–50.
- Figovsky, O et al. 2013. "Recent Advances in the Development of Non-Isocyanate Polyurethanes Based On." 10(September).
- González-González, María, J.C. Cabanelas, and Juan Baselga. 2012. "Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase

- Separation and Water Uptake.” *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology* 2: 261–84. <http://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/14129>.
- Goud, Vaibhav V., Anand V. Patwardhan, and Narayan C. Pradhan. 2006. “Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (*Madhumica Indica*) by Hydrogen Peroxide.” *Bioresource Technology* 97(12): 1365–71.
- Javni, Ivan, Wei Zhang, and Zoran S. Petrović. 2003. “Effect of Different Isocyanates on the Properties of Soy-Based Polyurethanes.” *Journal of Applied Polymer Science* 88(13): 2912–16.
- Joseph-Nathan, Pedro, and Eduardo Díaz T. 1980. *Introducción a La Resonancia Magnética Nuclear*. Primera re. México: Editorial Limusa, S.A.
- Joshep-Nathan, Pedro, and Eduaardo Díaz T. 1980. *Introducción a La Resonancia Mágnetica Nuclear*. Primera Re. Editorial Limusa, S.A.
- Kihara, Nobuhiro, and Takeshi Endo. 1992. “Synthesis and Reaction of Polymethacrylate Bearing Cyclic Carbonate Moieties in the Side Chain.” *Die Makromolekulare Chemie* 193(6): 1481–92.
- Komura, Hajime, Teruo Yoshino, and Yoshiharu Ishido. 1973. “Synthetic Studies by the Use of Carbonates, II. An Easy Method of Preparing Cyclic Carbonates of Polyhydroxy Compounds by Transesterification with Ethylene Carbonate.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 46(2): 550–53.
- Lathi, Piyush S., and Bo Mattiasson. 2007. “Green Approach for the Preparation of Biodegradable Lubricant Base Stock from Epoxidized Vegetable Oil.” *Applied Catalysis B: Environmental* 69(3–4): 207–12.
- Li, Zhenrong et al. 2008. “Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil.” *Catalysis Letters* 123(3–4): 246–51.
- López Téllez, Gustavo. 2008. “Modificación Química Del Aceite de Linaza Para La Obtención de Polímeros Procesables.” Universidad Autónoma del Estado de México.
- Mahendran, A. R. et al. 2012. “Bio-Based Non-Isocyanate Urethane Derived from Plant Oil.” *Journal of Polymers and the Environment* 20(4): 926–31.
- Mahendran, Arunjunai Raj, Nicolai Aust, Günter Wuzella, and Andreas Kandelbauer.

2012. "Synthesis and Characterization of a Bio-Based Resin from Linseed Oil." *Macromolecular Symposia* 311(1): 18–27.
- Mahendran, Arunjunai Raj, Günter Wuzella, Nicolai Aust, and Uwe Müller. 2014. "Synthesis, Characterization, and Properties of Isocyanate-Free Urethane Coatings from Renewable Resources." *Journal of Coatings Technology and Research* 11(3): 329–39.
- Mallégol, Jacky, Jacques Lemaire, and Jean-luc Gardette. 2000. "Drier Influence on the Curing of Linseed Oil." *Progress in Organic Coatings* 39(2–4): 107–13. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944000001260>.
- Mann, Noel, Sharathkumar K. Mendon, James W. Rawlins, and Shelby F. Thames. 2008. "Synthesis of Carbonated Vernonia Oil." *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 85(8): 791–96.
- Mazo, Paula C., and Luis A. Rios. 2012. "Improved Synthesis of Carbonated Vegetable Oils Using Microwaves." *Chemical Engineering Journal* 210: 333–38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.099>.
- Mazo, Paula, and Luis Rios. 2013. "Carbonation of Epoxidized Soybean Oil Improved by the Addition of Water." *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 90(5): 725–30.
- Miloslavskiy, D., E. Gotlib, O. Figovsky, and D. Pashin. 2014. "Cyclic Carbonates Based on Vegetable Oils." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 27: 20–29. <http://www.scipress.com/ILCPA.27.20>.
- Nishikubo, Tadatomi, Takashi Iizawa, Makoto Iida, and Naoki Isobe. 1986. "Convenient Syntheses of Cyclic Carbonates by New Reaction of Oxiranes with β -Butyrolactone." *Tetrahedron Letters* 27(32): 3741–44. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004040390083868X>.
- Orellana-Coca, Cecilia et al. 2005. "Chemo-Enzymatic Epoxidation of Linoleic Acid: Parameters Influencing the Reaction." *European Journal of Lipid Science and Technology* 107(12): 864–70.
- Parzuchowski, Pawel G., Magdalena Jurczyk-Kowalska, Joanna Ryszkowska, and Gabriel Rokicki. 2006. "Epoxy Resin Modified with Soybean Oil Containing Cyclic Carbonate Groups." *Journal of Applied Polymer Science* 102(3): 2904–

14.

- Petrović, Zoran S., Alisa Zlatanić, Charlene C. Lava, and Snežana Sinadinović-Fišer. 2002. "Epoxidation of Soybean Oil in Toluene with Peroxoacetic and Peroxoformic Acids - Kinetics and Side Reactions." *European Journal of Lipid Science and Technology* 104(5): 293–99.
- Petrović, Zoran S, Ivan Javni, and Mihail Ionescu. 2013. "Biological Oils as Precursors to Novel Polymeric Materials." *Journal of Renewable Materials* 1(3): 167–86.
- Piazza, George J., Alberto Nuñez, and Thomas A. Foglia. 2003. "Hydrolysis of Mono- and Diepoxyoctadecanoates by Alumina." *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 80(9): 901–4.
- Rokicki, Gabriel, and Witold Kuran. 1984. "Cyclic Carbonates Obtained by Reactions of Alkali Metal Carbonates with Epihalohydrins." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 57(6): 1662–66.
- Rokicki, Gabriel, and Marcin Lewandowski. 1987. "Epoxy Resins Modified by Carbon Dioxide." *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 148(1): 53–66.
- Rüsch Gen. Klaas, M., and S. Warwel. 1999. "Complete and Partial Epoxidation of Plant Oils by Lipase-Catalyzed Perhydrolysis." *Industrial Crops and Products* 9(2): 125–32.
- Saurabh, Tayde, M Patnaik, S L Bhagt, and V C Renge. 2011. "Epoxidation of Vegetable Oils: A Review." *Int. J. Adv. Eng. Technol* 2(1v): 491–501.
- Schönemann, Anna, and Howell G.M. Edwards. 2011. "Raman and FTIR Microspectroscopic Study of the Alteration of Chinese Tung Oil and Related Drying Oils during Ageing." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400(4): 1173–80.
- Seniha Güner, F., Yusuf Yağci, and A. Tuncer Erciyas. 2006. "Polymers from Triglyceride Oils." *Progress in Polymer Science (Oxford)* 31(7): 633–70.
- Sharma, Brajendra K., A. Adhvaryu, and S. Z. Erhan. 2006. "Synthesis of Hydroxy Thio-Ether Derivatives of Vegetable Oil." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(26): 9866–72.
- Skoog, Douglas A., James F. Holler, and Timothy A Nieman. 2008. Principios de

- Análisis Instrumental *Principio de Análisis Instrumental*. Quinta Edi. Madrid: Mc Graw Hill.
- Tamami, B, S Sohn, and G L Wilkes. 2004. "Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil And\rSubsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate\rPolyurethane Networks." *J. Appl. Polym. Sci.* 92: 883–91. file:///Users/catarina/Catarina/Biblioteca/pdf/Vários%5Ctamami.pdf.
- Téllez, G. López, Enrique Viguera-Santiago, and Susana Hernández-López. 2009. "Characterization of Linseed Oil Epoxidized at Different Percentages." *Superficies y Vacío* 22(1): 5–10. <https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-linseed-oil-epoxidized-at-Téllez-Viguera-Santiago/a142a060293cac53e4406853ac09f69af424a604>.
- Törnvall, Ulrika, Cecilia Orellana-Coca, Rajni Hatti-Kaul, and Dietlind Adlercreutz. 2007. "Stability of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase B during Chemo-Enzymatic Epoxidation of Fatty Acids." *Enzyme and Microbial Technology* 40(3): 447–51.
- Webster, Dean C. 2003. "Cyclic Carbonate Functional Polymers and Their Applications." *Progress in Organic Coatings* 47(1): 77–86.
- Weissermel, Klaus, and Hans Jürgen Arpe. 1997. *Industrial Organic Chemistry*. 3rd editio. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany) and VCH Publishers, Inc., New York, NY (USA).
- Wool, Richard, and Susan Sun Xiuzhi. 2005. *Bio-Based Polymers and Composites*. 1st Editio. Elsevier Academic Press.
- Zhang, Letao et al. 2014. "Synthesis of Carbonated Cotton Seed Oil and Its Application as Lubricating Base Oil." *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 91(1): 143–50.
- Zhao, Xuebing, Ting Zhang, Yujie Zhou, and Dehua Liu. 2007. "Preparation of Peracetic Acid from Hydrogen Peroxide. Part I: Kinetics for Peracetic Acid Synthesis and Hydrolysis." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 271(1–2): 246–52.
- Zheng, Jun L. et al. 2015. "Carbonation of Vegetable Oils: Influence of Mass Transfer

on Reaction Kinetics." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54(43):
10935–44.

ANEXOS

ANEXOS

A. Análisis calorimétrico de los catalizadores

a. Termogramas de los catalizadores

En termograma de TGA del bromuro de tetrabutilamonio o TBAB (**Figura A. 1**) se puede observar que este es estable por debajo de los 170 °C. En la gráfica de flujo de calor (termograma de DSC) se puede observar la presencia de dos endotermas en el intervalo de 86-152 °C. La primera de ellas corresponde a la fusión del material ($T_f=95$ °C). La segunda endoterma corresponde a la evaporación del TBAB ($T_b=117$ °C). Por último, la tercer endoterma corresponde a la degradación de dicho material (por encima de los 170 °C).

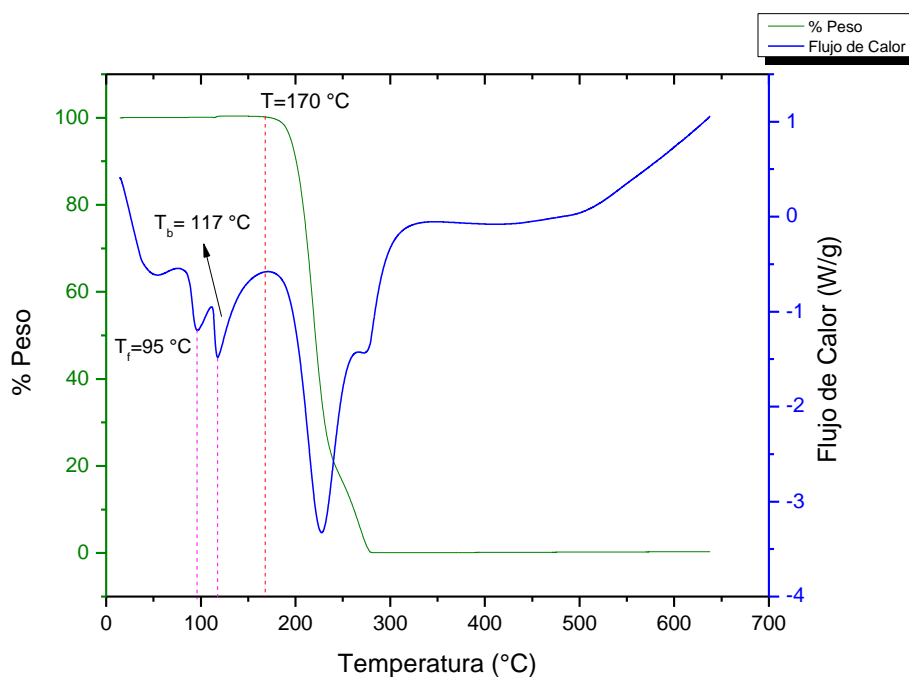


Figura A. 1. Termograma DSC-TGA del bromuro de tetrabutilamonio (TBAB).

En el termograma de TGA del yoduro de tetrabutilamonio o TBAI (**Figura A. 2**) se puede observar que comienza a descomponerse a los 163 °C. También, en la gráfica de flujo de calor (termograma de DSC) se pueden observar la presencia de

dos endotermas en el rango de 110-163 °C. La primera de ellas corresponde a la fusión del TBAI ($T_f=120$ °C). La segunda endoterma está asociada a la evaporación de dicho material ($T_b=143$ °C).

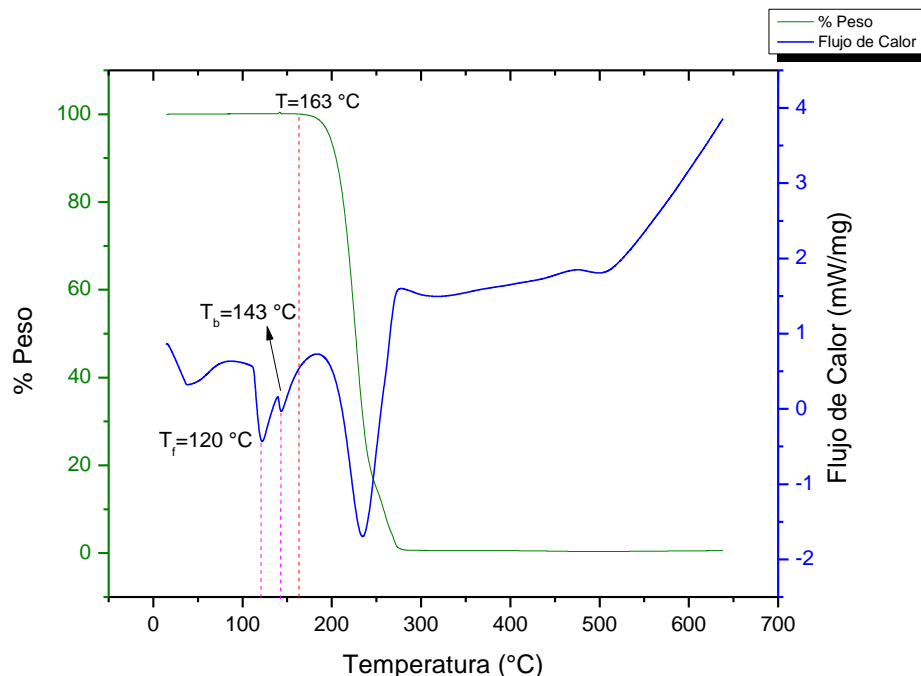


Figura A. 2. Termograma DSC-TGA del yoduro de tetrabutilamonio (TBAI).

b. Isotermas de los catalizadores

Se realizaron isotermas de los catalizadores a 110 °C y 140 °C para evaluar la posible pérdida de los mismos durante la reacción de carbonatación.

En la **Figura A. 3** se puede observar a los 370 min que el TBAB tiene una pérdida de peso del 1.6 % a 110 °C, mientras que a 140 °C tiene una pérdida de peso del 37.8 %.

Por otro lado, en la **Figura A. 4** se puede observar a los 370 min el TBAI tiene una pérdida de peso del 0.2% a 110 °C, mientras que a 140 °C tiene una pérdida del 22.8 % peso.

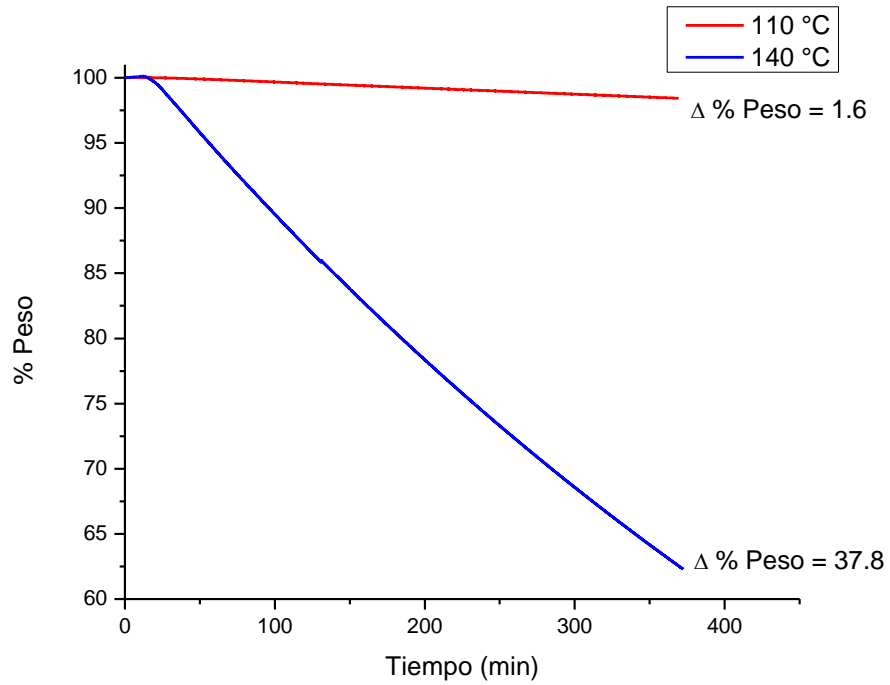


Figura A. 3. Isothermas del TBAB a 110 °C y 140 °C.

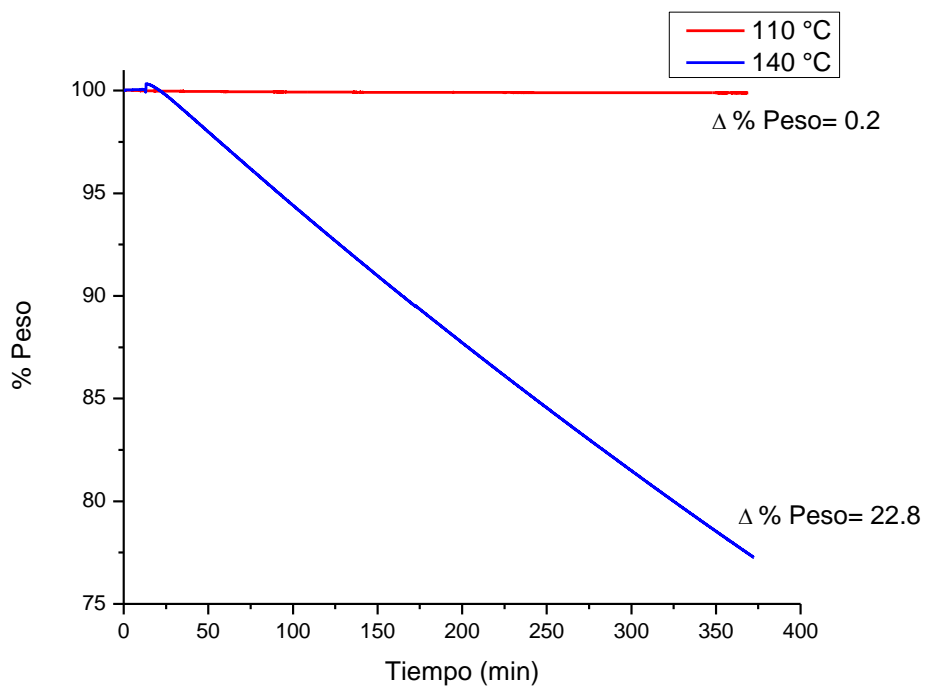


Figura A. 4. Isothermas del TBAI a 110 °C y 140 °C.

B. Reacciones secundarias durante la reacción de carbonatación

Mahendran y colaboradores reportaron en el 2012 la presencia de oligómeros detectados mediante GPC, ya que el peso molecular del aceite carbonatado excedía dos veces el valor del peso molecular teórico (A. R. Mahendran et al. 2012). Esta reacción lateral ha sido la única reportada hasta el momento. Debido a lo anterior, se sugiere realizar el análisis de GPC para corroborar o descartar la presencia de oligómeros en el aceite de linaza epoxidado carbonatado obtenido.

Por otro lado, debido a la presencia del pico del carboxilo ($C=O$) en 1712 cm^{-1} en los productos del ALEC obtenidos utilizando TBAI como catalizador (**Figura 4.20**), se propone la formación de carbonatos lineales como una posible reacción lateral durante la reacción de carbonatación. En la **Figura B. 1** se muestra mecanismo de reacción propuesto para la formación de carbonatos lineales en el ALEC.

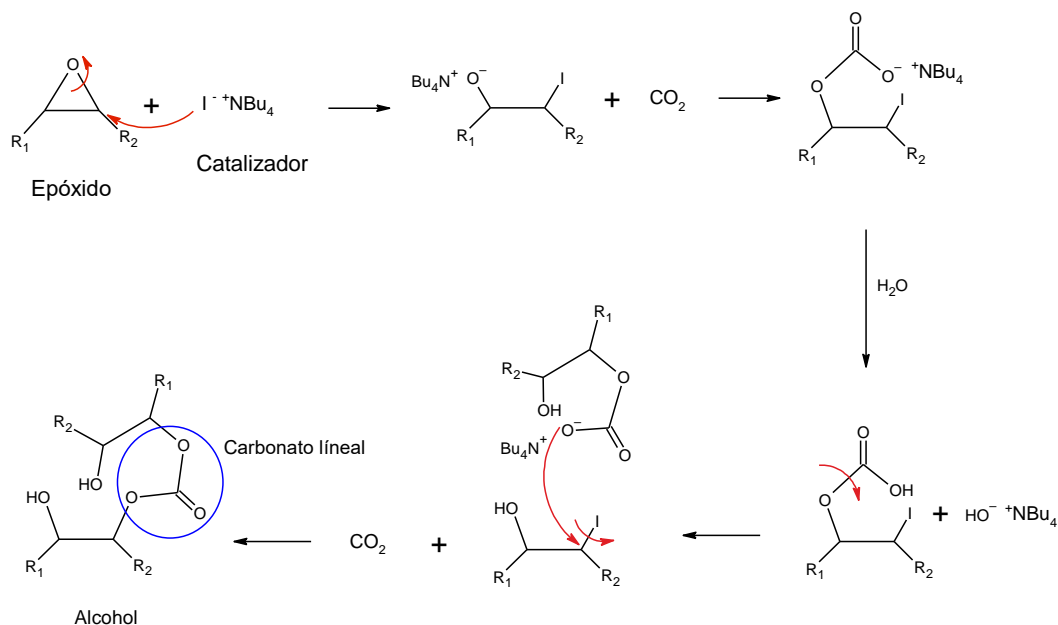


Figura B. 1. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de carbonatos lineales en el ALEC.

Otras de las posibles reacciones a considerar, y que pudieran estar presentes en menor medida, es la apertura de los grupos epóxicos para formar alcoholes y la

reacción de hidrólisis del aceite carbonatado (**Figura B. 6**); **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

De la **Figura B. 2** a la **Figura B. 5** se muestran los posibles mecanismos de apertura de los epóxidos.

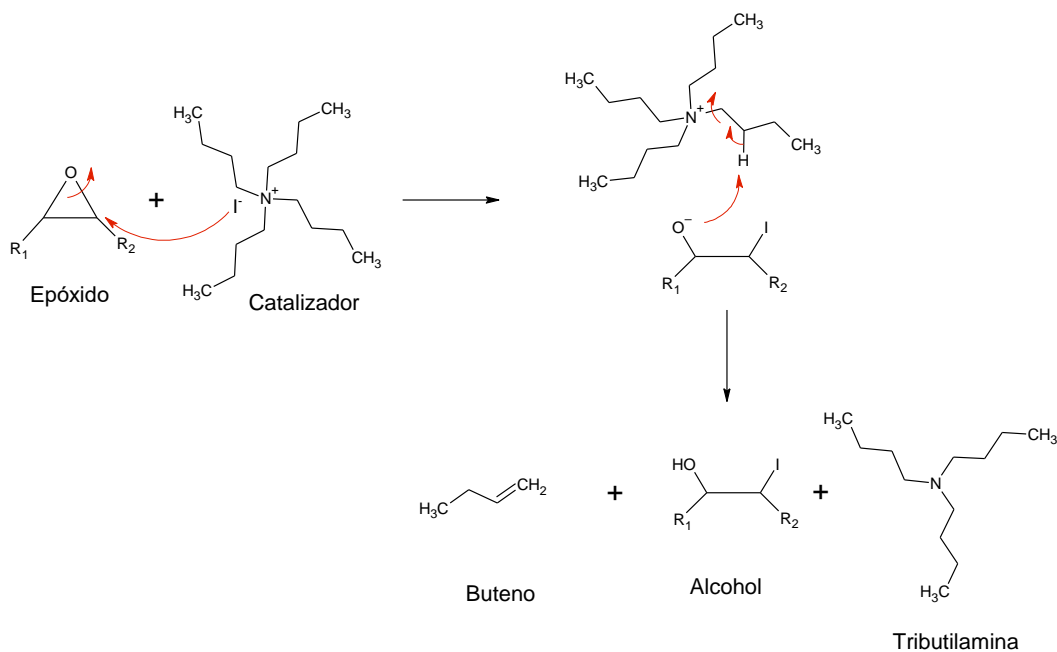


Figura B. 2. Mecanismo 1 de apertura de los epóxidos.

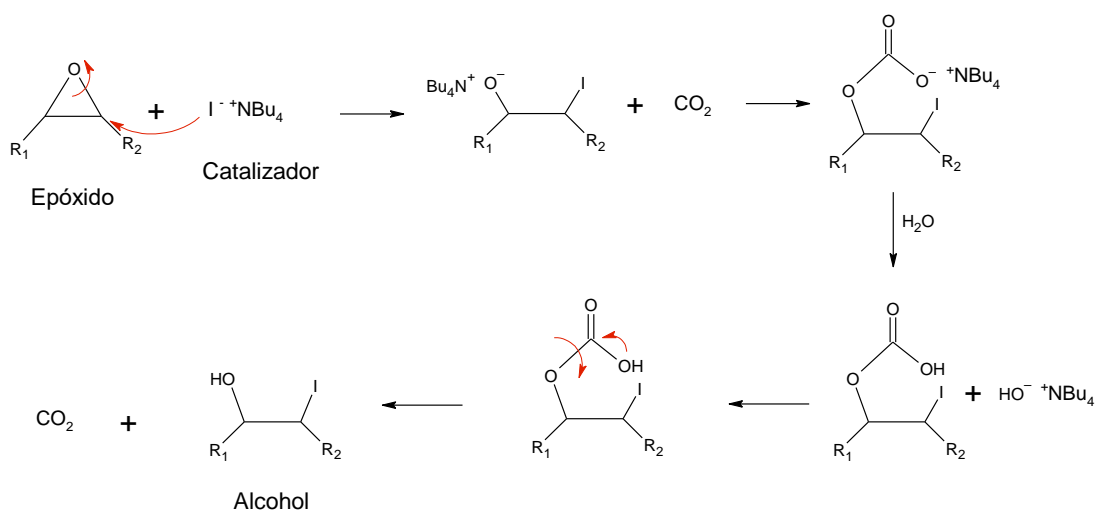


Figura B. 3. Mecanismo 2 de apertura de los epóxidos.

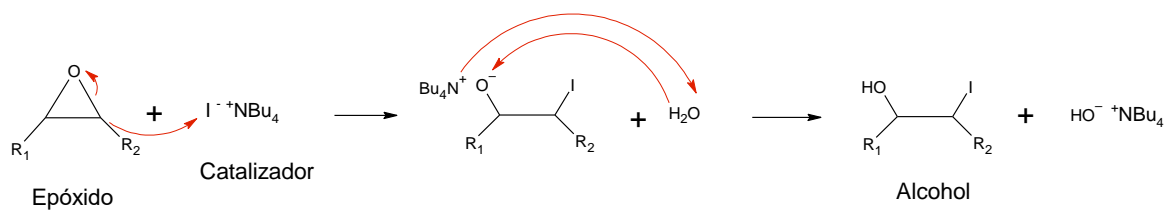


Figura B. 4. Mecanismo 3 de apertura de los epóxidos.

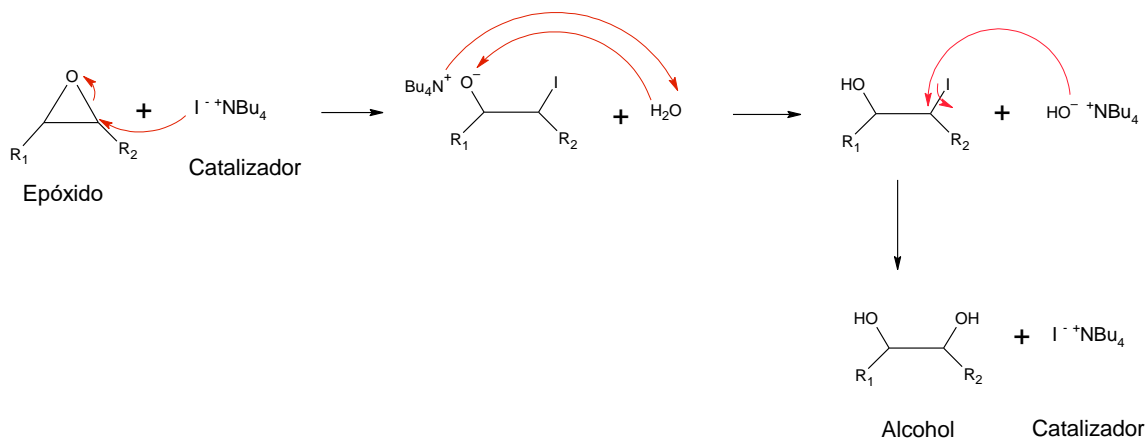


Figura B. 5. Mecanismo 4 de apertura de los epóxidos.

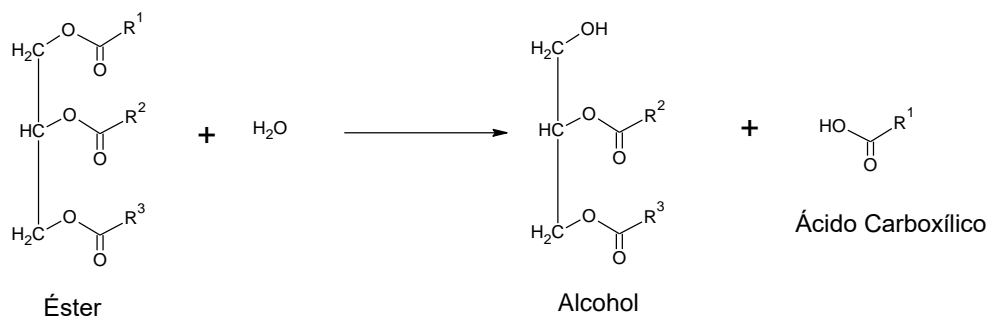


Figura B. 6. Reacción de hidrólisis del aceite.

C. Cálculo del número de dobles enlaces carbono-carbono y del peso molecular en el aceite de linaza

El número de insaturaciones presentes en el aceite de linaza y su peso molecular son importantes debido a que estos se utilizan para calcular la cantidad de reactivos a emplear en la reacción de epoxidación. Estos valores se obtienen del espectro de RMN ^1H mediante el método desarrollado por Joshep y Díaz (Joshep-Nathan and Díaz T. 1980). Este método considera las integraciones de las señales de los hidrógenos. Para lo cual, parten de la estructura general de un triglicérido (**Figura C. 1**) y utilizan las expresiones que a continuación se describen:

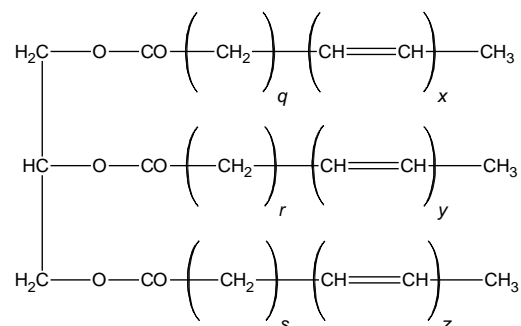
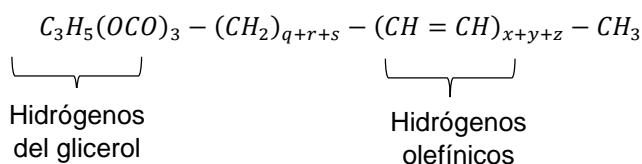


Figura C. 1. Estructura general de un triglicérido (Joseph-Nathan and Díaz T. 1980).

La fórmula condensada de la estructura del aceite queda:



El número de hidrógenos totales (T_{AL}) en el aceite de linaza (AL):

$$T_{AL} = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + 9 \quad (3)$$

Los hidrógenos olefínicos (V):

$$V = 2(x + y + z) \quad (4)$$

El peso molecular del triglicérido (aceite de linaza) será:

$$PM_{AL} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación 3 en la ecuación 2 y despejando (q+r+s):

$$(q + r + s) = \frac{T - V - 14}{2} \quad (6)$$

Al sustituir la ecuación 4 en la ecuación 3 y realizando el álgebra correspondiente se obtiene la fórmula que se emplea para calcular el peso molecular:

$$PM_{AL} = 120 + 7.0135T + 6.006V \quad (7)$$

Para obtener los valores del número de hidrógenos totales (T_{AL}) y los hidrógenos olefínicos (V), necesarios para calcular el peso molecular del aceite de linaza, se consideran las integraciones de las señales del espectro de RMN 1H (**Figura C. 2**).

En el espectro de RMN 1H del AL (**Figura C. 2**), las señales que se encuentran en la región de 4.1-4.4 ppm corresponde a los hidrógenos de los metilenos (K) de la parte del glicerol. Al sumar las integrales de estas dos señales y dividir las entre 4 se obtiene el área correspondiente a un hidrógeno.

Área por hidrógeno (A):

$$A = \frac{K}{4} \quad (8)$$

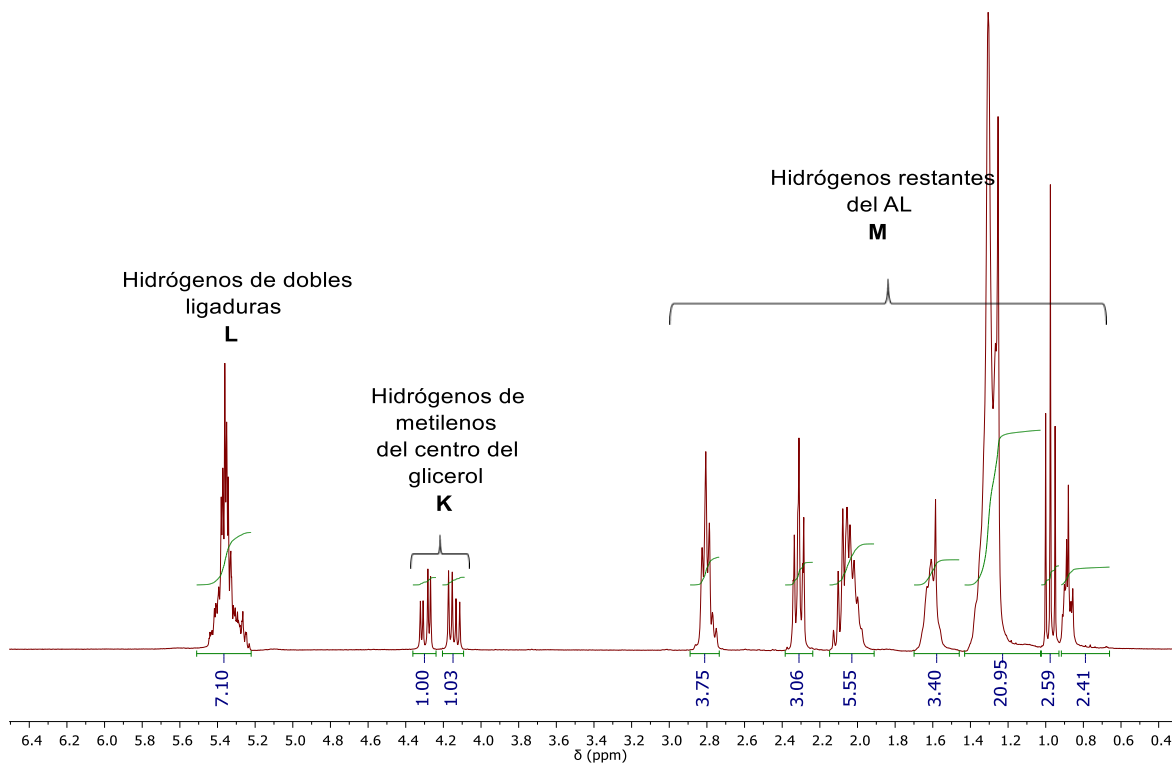


Figura C. 2. Espectro de RMN ^1H del aceite de linaza.

Considerando lo anterior es posible conocer la cantidad de hidrógenos olefínicos (V), la cual se obtiene de la señal en 5.35 ppm (L).

Hidrógenos olefínicos (V):

$$V = \frac{L - K/4}{K/4} \quad (9)$$

El número de dobles enlaces carbono-carbono se obtiene a partir de los hidrógenos olefínicos mediante la siguiente expresión:

$$\text{Dobles Enlaces} = \frac{V}{2} \quad (10)$$

Y la cantidad total de hidrógenos presentes en el aceite de linaza (T_{AL}) se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$T_{AL} = \frac{L + K + M}{K/4} \quad (11)$$

D. Cálculo del número de epóxidos por molécula y del peso molecular del aceite de linaza epoxidado (ALE)

Para calcular el número de epóxidos por molécula y el peso molecular del ALE se realiza un procedimiento similar al descrito por Joseph y Díaz, sin embargo es necesario tomar en cuenta la introducción del oxígeno, el cual forma los grupos epóxicos, para ello se considera la estructura general del ALE (**Figura D. 1**) y la integración de sus señales correspondientes (**Figura D. 2**). Dicho procedimiento es descrito por López Téllez en el 2008 (López Téllez 2008).

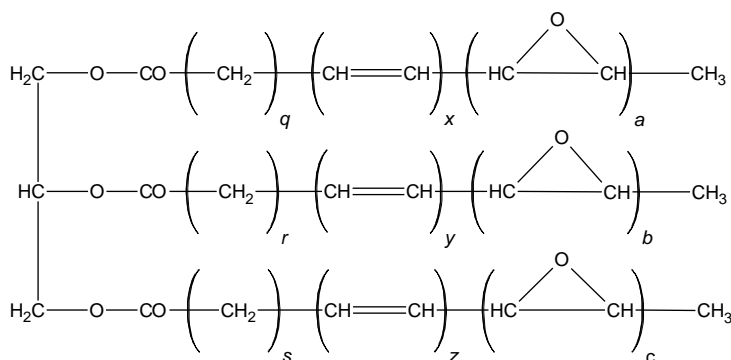
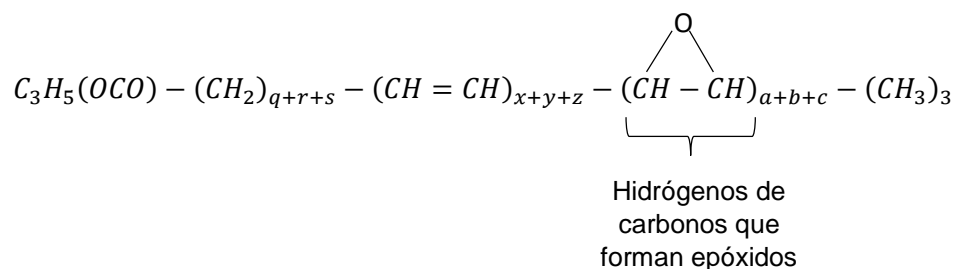


Figura D. 1. Estructura general del ALE (López Téllez 2008).

De manera condensada la estructura general del ALE queda de la siguiente manera:



Considerando la estructura general del ALE y tomando en cuenta a los hidrógenos que forman los anillos epóxicos la fórmula para calcular el peso molecular del ALE queda de la siguiente manera:

$$PM_{ALE} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) + 42(a + b + c) + 45.1 \quad (12)$$

El número de hidrógenos totales (T_{ALE}) en el ALE queda:

$$T_{ALE} = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + \underbrace{2(a + b + c)}_E + 9 \quad (13)$$

De la ecuación anterior se obtiene que los hidrógenos que forman los anillos epóxicos están descritos por:

$$E = 2(a + b + c) \quad (14)$$

Los hidrógenos olefínicos (V):

$$V = 2(x + y + z) \quad (15)$$

Considerando lo anterior y después de realizar las sustituciones y simplificaciones correspondientes se obtiene la fórmula para calcular el peso molecular del aceite epoxidado:

$$PM_{ALE} = 120 + 7.0135T_{ALE} + 6.006V + 13.964E \quad (16)$$

Para calcular el número de hidrógenos olefínicos (V), el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos (E) y el número total de hidrógenos presentes en el ALE (T_{ALE}), necesarios para calcular el peso molecular del ALE, se consideran las integrales de sus señales correspondientes (**Figura D. 2**).

En el espectro de RMN 1H del ALE (**Figura D. 2**) las señales que se encuentran en la región de 4.1-4.4 ppm corresponde a los hidrógenos de los metilenos (K) de la parte del glicerol. Al sumar las integrales de estas dos señales y dividir las entre 4 se obtiene el área correspondiente a un hidrógeno.

$$A = \frac{k}{4} \quad (17)$$

Para obtener el número de hidrógenos olefínicos (V) se consideran las señales que se encuentran en 5.20-5.70 ppm y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$V_{ALE} = \frac{L - K/4}{K/4} \quad (18)$$

Por lo tanto, el número de dobles enlaces de carbono presentes en el ALE se obtienen mediante la siguiente expresión:

$$\text{Dobles Enlaces} = \frac{V_{ALE}}{2} \quad (19)$$

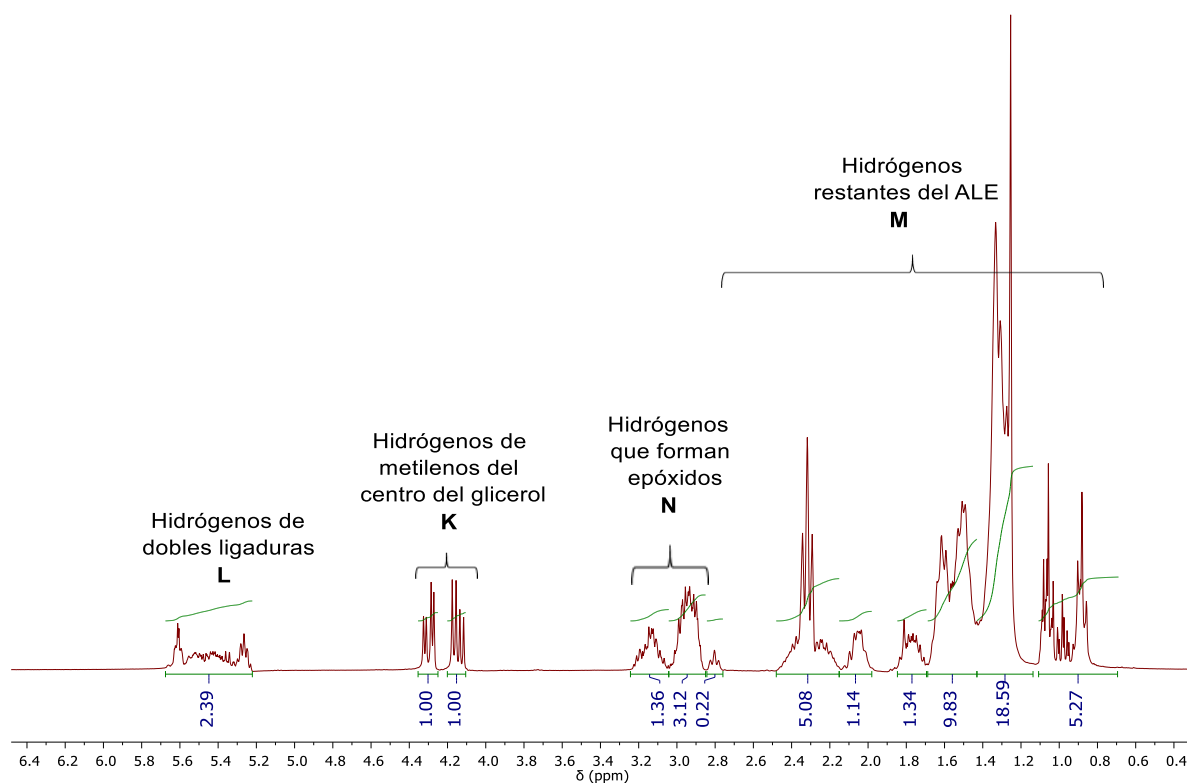


Figura D. 2. Espectro de RMN ^1H del ALE (68.9 % de epoxidación).

Para obtener el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos (E) se considera la integral de las señales N que aparecen en 2.80-3.25 ppm (**Figura D. 2**) y se emplea la siguiente expresión:

$$E = \frac{N}{K/4} \quad (20)$$

Por lo tanto, el número de epóxidos por molécula está dado por:

$$\# \text{ Epóxidos} = \frac{E}{2} \quad (21)$$

El número total de hidrógenos se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$T_{ALE} = \frac{L + K + N + M}{K/4} \quad (22)$$

Relacionando el número de dobles enlaces iniciales y finales en el ALE, así como el número de epóxidos presentes por molécula, es posible calcular los porcentajes de conversión, epoxidación y selectividad de la reacción de epoxidación del aceite de linaza.

a. Porcentajes de conversión, epoxidación y selectividad en el ALE

i. % Conversión

El % conversión relaciona el número de dobles enlaces que reaccionaron respecto al número de dobles enlaces presentes inicialmente en la molécula del aceite y se calcula utilizando la siguiente expresión:

$$\% \text{ Conversión}_{ALE} = \left(\frac{\text{Dobles enlaces iniciales} - \text{Dobles enlaces finales}}{\text{Dobles enlaces iniciales}} \right) * 100 \quad (23)$$

ii. % Epoxidación

El % epoxidación relaciona el número de epóxidos que hay por molécula respecto a los dobles enlaces de carbono iniciales y se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ Epoxidación} = \left(\frac{\text{Número de epóxidos}}{\text{Dobles enlaces iniciales}} \right) * 100 \quad (24)$$

iii. % Selectividad

El % selectividad indica el porcentaje de dobles que reaccionan para formar los epóxidos y se calcula con la siguiente expresión:

$$\% \text{ Selectividad}_{ALE} = \left(\frac{\% \text{ Epoxidación}}{\% \text{ Conversión}} \right) * 100 \quad (25)$$

E. Cálculo del número de carbonatos cíclicos de cinco miembros y del peso molecular del aceite de linaza epoxidado carbonatado (ALEC)

Para calcular el número de carbonatos cíclicos de cinco miembros y el peso molecular del ALEC se considera la estructura general del ALEC (**Figura E. 1**) y las integrales de las señales de los hidrógenos que aparecen en el espectro de RMN ^1H (**Figura E. 2**).

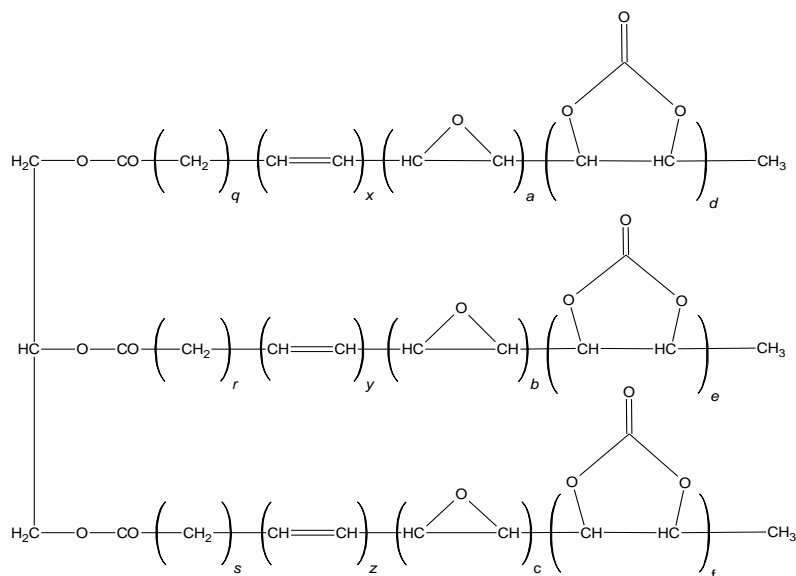
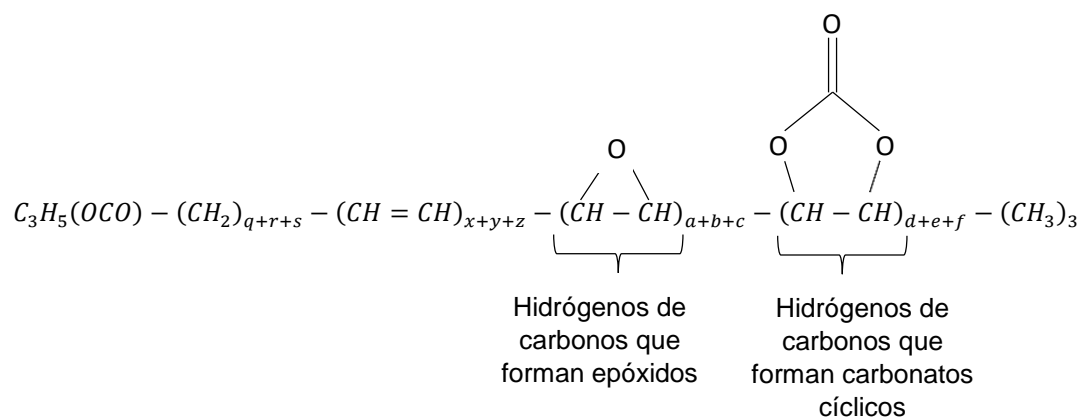


Figura E. 1. Estructura general del ALEC.

De manera condensada la estructura del ALEC queda:



Considerando la estructura general del ALEC y tomando en cuenta a los hidrógenos que forman los anillos epóxicos y los hidrógenos que forman los carbonatos cíclicos, la fórmula para calcular el peso molecular del ALEC queda de la siguiente manera:

$$PM_{ALEC} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) + 42(a + b + c) + 86(d + e + f) + 45.1 \quad (24)$$

Por lo tanto, el número de hidrógenos totales en el ALEC (T_{ALEC}) está dado por la siguiente expresión:

$$T_{ALEC} = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + 2(a + b + c) + 2(d + e + f) + 9 \quad (25)$$

De la ecuación anterior se deduce que el número de hidrógenos olefínicos (V), el número de hidrógenos que forman los anillos epóxicos (E) y el número de hidrógenos que forman los carbonatos cíclicos (O), están descritos por las siguientes expresiones:

Hidrógenos olefínicos (V):

$$V = 2(x + y + z) \quad (26)$$

Hidrógenos que forman anillos epóxicos (E):

$$E = 2(a + b + c) \quad (27)$$

Hidrógenos que forman carbonatos cíclicos (O):

$$O = 2(d + e + f) \quad (28)$$

Considerando lo anterior, y después de realizar las sustituciones y simplificaciones correspondientes, se obtiene la ecuación utilizada para calcular el peso molecular en el ALEC:

$$PM_{ALEC} = 119.696 + 7.036T_{ALEC} + 5.983V + 13.964E + 35.964O \quad (29)$$

Debido a que este procedimiento se basa en la estructura teórica del ALEC, el peso molecular obtenido de esta manera no considera la presencia de reacciones secundarias que se pudieran llevar a cabo durante la reacción de carbonatación.

Para obtener los valores del número total de hidrógenos (T_{ALEC}), los hidrógenos olefínicos (V), el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos (E) y los hidrógenos que forman los carbonatos cíclicos (O) se emplean las integrales de sus señales correspondientes en el espectro de RMN 1H del ALEC (**Figura E. 2**).

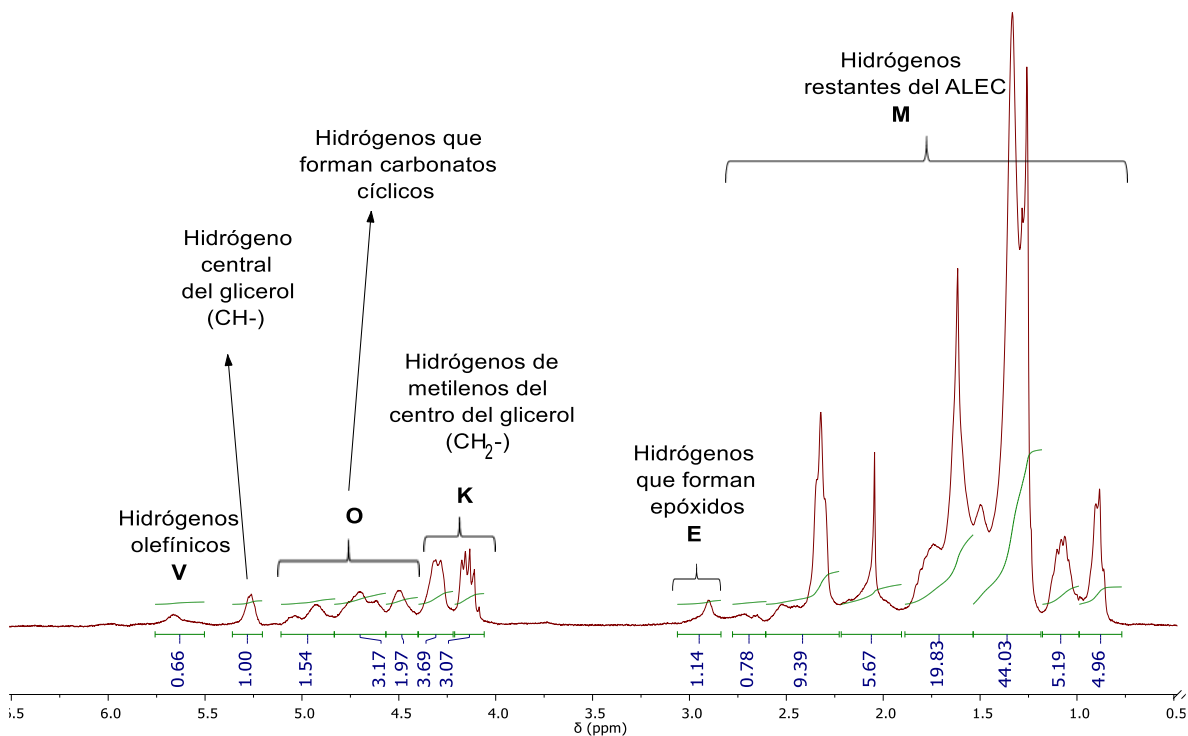


Figura E. 2. Espectro de RMN 1H del ALEC (0.6 epóxidos y 3.3 carbonatos cíclicos).

Para calcular las integrales de las señales de los hidrógenos se toma como base la señal en 5.25 ppm, la cual corresponde al hidrógeno central de la fracción del glicerol. Esto permite que los valores de las señales se obtengan directamente del valor de su integral.

Debido a lo anterior, el número de hidrógenos totales en el ALEC (T_{ALEC}) es la suma de las integrales de todas las señales de los hidrógenos.

$$T_{ALEC} = V + O + K + E + M + 1 \quad (30)$$

Para obtener el número de hidrógenos olefínicos (V) se consideran las señales presentes en el rango de 5.40-5.75 ppm. Por lo tanto, el número de dobles enlaces carbono-carbono (DE) presentes en el ALEC se obtiene con la siguiente expresión:

$$\# \text{ Dobles enlaces} = \frac{V}{2} \quad (31)$$

Para obtener el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos se consideran las señales que se encuentran en 2.85-3.25 ppm. Por lo tanto, el número de epóxidos por molécula presentes en el ALEC se obtiene con la siguiente expresión:

$$\# \text{ Epóxidos} = \frac{E}{2} \quad (32)$$

Para obtener el número de hidrógenos que forman carbonatos cíclicos (O) se consideran el grupo de señales que aparecen en el rango de 4.40-5.10 ppm. Por lo tanto, el número de carbonatos cíclicos por molécula presentes en el ALEC se obtiene utilizando la siguiente expresión:

$$\# \text{ Carbonatos Cíclicos} = \frac{O}{2} \quad (263)$$

Relacionando el número de epóxidos iniciales y finales en el ALEC, así como el número de carbonatos cíclicos presentes por molécula, es posible calcular los porcentajes de conversión, carbonatación y selectividad de la reacción de carbonatación del aceite de linaza.

a. Porcentajes de conversión, carbonatación y selectividad en el ALEC**i. % Conversión**

El porcentaje de conversión en el ALEC relaciona el número de epóxidos que reaccionaron respecto al número de epóxidos iniciales en la molécula y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Conversión}_{ALEC} = \left(\frac{\text{Epóxidos iniciales} - \text{Epóxidos finales}}{\text{Epóxidos iniciales}} \right) * 100 \quad (274)$$

ii. % Carbonatación

El porcentaje de carbonatación relaciona el número de carbonatos cíclicos de cinco miembros con el número de epóxidos iniciales en la molécula y se obtiene utilizando:

$$\% \text{ Carbonatación} = \left(\frac{\# \text{ Carbonatos cíclicos}}{\text{Epóxidos iniciales}} \right) * 100 \quad (35)$$

iii. % Selectividad

El porcentaje de selectividad es la relación entre el porcentaje de carbonatación y el porcentaje de conversión. Dicho porcentaje indica la cantidad de epóxidos que contribuyen a la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros en la molécula del ALEC y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Selectividad}_{ALEC} = \left(\frac{\% \text{ Carbonatación}}{\% \text{ Conversión}} \right) * 100 \quad (36)$$