



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS A BASE DE ACEITE DE
LINAZA EPOXIDADO Y XILITOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

Q. ESTHELA ALBARRÁN PREZA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. DAVID CORONA BECERRIL

DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ

DIRECTOR ADJUNTO:

DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO



Toluca, Edo. de México

Septiembre 2015

ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO DE DESARROLLO E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS (LIDMA), CAMPUS EL ROSEDAL, FACULTAD DE QUÍMICA, UAEMex Y EN EL CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE (CCIQS) UAEM-UNAM.

DEDICATORIAS

A mis padres: Rolando y Estela, por ser mi inspiración y ejemplo en todo momento, gracias porque gracias a ustedes conocí el amor por la química, gracias por brindarme apoyo y tenerme tanta paciencia, por comprenderme y animarme; gracias infinitamente por ser los mejores padres del mundo y creer en mí en todo momento.

A mis hermanos: Rolando y Jessica, por ser mis mejores amigos, apoyarme, comprenderme y estar conmigo en las buenas y en las malas. Gracias por su cariño y palabras de aliento en todo momento.

A Ricardo Daniel, por todo el amor, comprensión y apoyo que me has brindado a cada instante. Gracias por apoyarme en la culminación de este trabajo, en la maestría y en cada momento difícil de superar, gracias por ser mi inspiración y el amor de mi vida. Siempre estaré a tu lado, gracias por la felicidad y por lo que nos espere el futuro.

A mis amigas Juanita y Eloisa con quienes compartí momentos difíciles que nos unieron en la maestría, pero con quienes sobre todo disfrute de los momentos buenos que toda esta travesía nos dejó. Gracias por su apoyo y comprensión.

A Dios, por darme el tiempo, la paciencia y la capacidad de llegar a este momento, gracias por lo logrado, la fe y el amor que hay en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi comité tutorial la Dra. Susana Hernández López, el Dr. David Corona Becerril y el Dr. Enrique Viguera Santiago, a quienes admiro y respeto mucho. Gracias por el apoyo, la confianza, la paciencia y los conocimientos brindados.

Se agradece el apoyo de la Dra. Lorena Romero Salazar y al Dr. Juan Carlos Arteaga Arcos por uso de equipamiento del proyecto CONACYT 133229.

Al técnico Daniel Lardizábal del CIMAV, Chihuahua por los análisis de DSC a bajas temperaturas.

A la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia del CCIQS, UAEMex-UNAM por los espectros de RMN.

A CONACYT por la beca brindada para los estudios de Maestría en Ciencias Químicas y a la UAEMex bajo el proyecto con el No. de Registro MACSQS-0114.

Al Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados (**LIDMA**), Campus el Rosedal, UAEMex, por las instalaciones, el equipo y el material de laboratorio para el desarrollo del presente trabajo, así como al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (**CCIQS**), UAEM-UNAM, por las instalaciones y el equipo, así como por la obtención de las Resonancias.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	Pág.
Índice de abreviaturas y símbolos.	i
Índice de figuras, tablas y esquemas.	iii
Resumen.	vi
Abstract.	vii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Hipótesis y Justificación	5
Capítulo 2. Antecedentes	7
2.1 Aceites naturales	7
2.1.1 Aceite de Linaza, usos y aplicaciones	10
2.1.2 Modificación Química de aceites naturales	12
2.2 Epoxidación de aceites naturales	14
2.2.1 Métodos de epoxidación de dobles ligaduras	15
2.2.1.1 Epoxidación con peroxiácidos orgánicos	15
2.2.1.2 Epoxidación de halohidrinas	16
2.2.1.3 Epoxidación inducida por peróxidos	17
2.2.1.4 Reacciones de Epoxidación asimétrica	19
2.2.2 Métodos de epoxidación en aceites naturales	21
2.2.3 Método Quimioenzimático	21
2.2.3.1 Novozima 435®	25
2.3 Funcionalización con Xilitol	28
2.4 Polimerización de aceites naturales funcionalizados	32

ÍNDICE GENERAL

2.5 Técnicas de caracterización	34
2.5.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	34
2.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	36
2.5.3 Análisis Térmicos (DSC-TGA)	37
2.5.4 Constante Dieléctrica	38
Capítulo 3. Metodología Experimental	40
3.1 Equipos utilizados	40
3.2 Disolventes y reactivos	41
3.3 Cálculo de peso molecular y dobles enlaces del aceite	42
3.4 Metodología Experimental	46
3.4.1 Primera parte: Epoxidación del Aceite de Linaza	46
3.4.2 Segunda parte: Funcionalización del ALE con Xilitol	47
3.4.2.1 Reacciones testigo	48
3.4.2.2 Reacciones de funcionalización	49
3.4.2.3 Análisis de las condiciones de reacción	51
3.4.2.3.1 Efecto del catalizador	51
3.4.2.3.2 Efecto del tiempo de reacción	52
3.4.2.3.3 Efecto de la temperatura	52
3.4.2.4 Reacción de funcionalización al 50 y 98%	53
3.4.3 Tercera parte: Obtención de los polímeros reticulados (resinas) del aceite de linaza epoxidado funcionalizado con xilitol	54
3.4.4 Cuarta parte: Medición de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados (resinas)	56
Capítulo 4. Discusión de Resultados	58

ÍNDICE GENERAL

4.1 Primera parte: Epoxidación del Aceite de Linaza	59
4.1.1 Caracterización del Aceite de Linaza Epoxidado	62
4.2 Segunda parte: Funcionalización del Aceite de Linaza epoxidado con xilitol	69
4.2.1 Reacciones testigo	71
4.2.2 Reacciones de Funcionalización del ALE con xilitol	73
4.2.3 Evaluación del efecto de las variables	80
4.2.3.1 Efecto del catalizador	81
4.2.3.2 Efecto del tiempo	83
4.2.3.3 Efecto de la temperatura	86
4.2.4 Reacción de funcionalización al 50%	89
4.2.5 Reacción de funcionalización al 98%	90
4.3 Evaluación de la viscosidad de los productos	93
4.4 Tercera parte: Obtención de los polímeros reticulados (resinas) del aceite de linaza epoxidado funcionalizado con xilitol	96
4.5 Cuarta parte: Medición de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados (resinas)	102
Capítulo 5. Conclusiones	107
Bibliografía	110
Anexos	113

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.

- * ϵ .- Constante Dieléctrica.
- * ϵ_1 .- constante dieléctrica del vidrio.
- * ϵ_m .- Constante dieléctrica de todo el sistema.
- * **3D**.- Tercera dimensión.
- * **A**.- Área por hidrógeno.
- * **Å**.- Armstrong.
- * **ALC**.- Aceite de Linaza Comercial.
- * **ALE**.- Aceite de Linaza Epoxidado.
- * **ALE-Xil-50%**.- Monómero de Aceite de Linaza funcionalizado con Xilitol al 50%.
- * **ALE-Xil-98%**.- Monómero de Aceite de Linaza funcionalizado con Xilitol al 98%
- * **AMCPB**.- Ácido metacloroperbenzoico
- * **CALB**.- *Candida Antarctica* Lipasa B.
- * **CCIQS**.- Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable.
- * **CIMAV**.- Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
- * **CONACYT**.- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
- * d_1 .- grosor del vidrio.
- * d_2 .- grosor del producto.
- * **DBU**.- 1,8-Diazabicycloundec-7-eno
- * d_m .- grosor de todo el sistema.
- * **DMD**.- Dimetildioxirano.
- * **DSC**.- Calorimetría Diferencial de Barrido.
- * **FID**.- Inducción libre Decayente.
- * **FT-IR**.- Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier.
- * **GHz**.- Giga Hertz.
- * **Hz**.- Hertz.
- * **J**.- Joules
- * **k**.- Hidrógenos del centro de glicerol.
- * **LIDMA**.- Laboratorio de Investigación y desarrollo de Materiales Avanzados.
- * **M**.- Hidrógenos del resto de la estructura.
- * **MHz**.- Mega Hertz.
- * **mW**.- Flujo de Calor.
- * **N**.- Suma de la integración de las señales de hidrógenos de anillos epóxicos.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

- * **nm.**- nanómetro.
- * **NMP.**- N-Metilpirrolidona
- * **P.M.**- Peso Molecular.
- * **Pa.**- Pascales.
- * **PALE-Xil-50%.**- Polímero de Aceite de Linaza funcionalizado con Xilitol al 50%.
- * **PALE-Xil-98%.**- Polímero de Aceite de Linaza funcionalizado con Xilitol al 98%.
- * **pH.**- Potencial de Hidrógeno.
- * **ppm.**- partes por millón.
- * **PVC.**- Policloruro de vinilo.
- * **RMN ¹H y ¹³C.**- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono-13.
- * **rpm.**- revoluciones por minuto.
- * **SN.**- Sustitución Nucleofílica.
- * **SN₂.**- Sustitución Nucleofílica bimolecular.
- * **SN_i.**- Sustitución Nucleofílica intramolecular.
- * **S_{tas}.**- movimiento de estiramiento asimétrico.
- * **S_{tsy}.**- movimiento de estiramiento simétrico.
- * **S_t.**- movimiento de estiramiento (stretching).
- * **T.**- Hidrógenos totales.
- * **T₁₀.** (TGA) Temperatura a la que el compuesto ha perdido el 10% de su peso.
- * **T_g.**- Temperatura de Transición Vítrea.
- * **TGA.**- Termogravimetría.
- * **TM.**- Trimetilsilano.
- * **UHP.**- Aducto urea – peróxido de hidrógeno.
- * **UV.**- Ultravioleta.
- * **V.**- Hidrógenos olefínicos.
- * **Xil.**- Xilitol.
- * **δ.**- desplazamiento químico (RMN).
- * **δ_{ip}.**- movimiento de deformación en el plano (IR).
- * **δ_{oop}.**- movimiento de deformación (bending) fuera del plano (IR).

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

<u>FIGURAS</u>		Pág.
Figura 1	Estructura del Aceite de Linaza.	11
Figura 2	Representación del sitio activo de la enzima lipasa B de la Candida Antartica a) Vista de lado, b) Vista frontal y c) Vista desde arriba (Schmid et al, 1998).	27
Figura 3	Espectro de ^1H RMN del Aceite de Linaza puro.	44
Figura 4	Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 MHz del Aceite de Linaza Epoxidado (ALE).	62
Figura 5	Comparación del espectro de ^1H RMN del Aceite de Linaza sin epoxidar y el Epoxidado.	63
Figura 6	Espectro de ^{13}C RMN del Aceite de Linaza Epoxidado	66
Figura 7	Espectro de Infrarrojo del Aceite de Linaza sin epoxidar (azul) y del Aceite de Linaza Epoxidado (amarillo).	67
Figura 8	Termogravimetrías del Aceite de Linaza sin epoxidar (en azul) y el Aceite de Linaza Epoxidado (en amarillo).	68
Figura 9	Calorimetría Diferencial de Barrido del Aceite de Linaza sin epoxidar (azul) y Aceite de Linaza Epoxidado (amarillo).	69
Figura 10	Espectro de Infrarrojo de la reacción Testigo ALE + catalizador (azul) y el ALE (amarillo).	72
Figura 11	Espectro de ^1H RMN de la reacción testigo ALE + catalizador.	73
Figura 12	Espectro de FT-IR de la reacción de funcionalización (azul) y el ALE (amarillo).	74
Figura 13	Espectro de ^1H RMN de la reacción de funcionalización.	75
Figura 14	Espectro de Infrarrojo de las reacciones prueba.	76
Figura 15	Espectros de ^1H RMN de las reacciones prueba.	78
Figura 16	Espectros de Infrarrojo de la serie catalizador.	81
Figura 17	Espectros de ^1H RMN de las reacciones de la serie catalizador.	82
Figura 18	Efecto del catalizador en la reacción de funcionalización.	83
Figura 19	Espectros de Infrarrojo de la serie tiempo.	84
Figura 20	Espectros de ^1H RMN de la serie del tiempo.	85
Figura 21	Efecto del tiempo en la reacción de funcionalización.	86
Figura 22	Espectros de Infrarrojo de la serie temperatura.	87
Figura 23	Espectros de ^1H RMN de la serie temperatura.	88
Figura 24	Efecto de la temperatura en la funcionalización.	89
Figura 25	^1H RMN del ALE funcionalizado al 50 y 98%.	90
Figura 26	Espectro de Infrarrojo de los productos funcionalizados al 50 y 98%.	91
Figura 27	Calorimetría Diferencial de Barrido de los productos funcionalizados al 50 y 98%.	92

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

Figura 28	Termogravimetría de los productos funcionalizados al 50 y 98%.	93
Figura 29	Comportamiento Newtoniano de los productos obtenidos.	94
Figura 30	Viscosidad de los productos obtenidos.	95
Figura 31	Calorimetría a bajas temperaturas del monómero ALE-Xil-50%	96
Figura 32	Seguimiento por Infrarrojo de la reticulación del ALE al 50%.	97
Figura 33	Seguimiento por DSC de la reticulación del ALE al 50%.	98
Figura 34	TGA's de las muestras de reticulación ALE al 50%.	98
Figura 35	Seguimiento por Infrarrojo de la reticulación de la mezcla ALE 98%.	99
Figura 36	Seguimiento por DSC de la reticulación del ALE al 98% + ALE.	100
Figura 37	TGA's de las muestras de reticulación ALE 98%.	101
Figura 38	Espectros de ¹ H RMN del monómero (ALE-Xil-50%) y el polímero (PALE-Xil-50%) funcionalizados parcialmente.	102
Figura 39	Gráfica de las constantes dieléctricas de los productos funcionalizados al 50 y 98%, así como del vidrio.	103
Figura 40	Constante dieléctrica de los reticulados de los productos funcionalizados al 50% y 98%, así como del ALE puro.	105

TABLAS

Tabla 1	Ácidos grasos saturados comunes.	9
Tabla 2	Ácidos grasos insaturados comunes.	10
Tabla 3	Comparación métodos de epoxidación quimioenzimática.	24
Tabla 4	Disolventes y reactivos empleados en el presente trabajo.	41
Tabla 5	Cálculos obtenidos para el Aceite de Linaza a partir de su espectro de ¹ H RMN.	45
Tabla 6	Condiciones de reacción originales para la reacción de funcionalización.	47
Tabla 7	Reacciones testigo y sus condiciones de reacción.	48
Tabla 8	Reacciones prueba y cambios en las condiciones de reacción.	49
Tabla 9	Efecto del catalizador en la funcionalización del ALE con Xilitol.	51
Tabla 10	Efecto del tiempo de reacción en la funcionalización del ALE con Xilitol.	52
Tabla 11	Efecto de la temperatura de reacción en la funcionalización del ALE con Xilitol.	53
Tabla 12	Condiciones óptimas de reticulación de los monómeros funcionalizados.	56
Tabla 13	Constantes dieléctricas de los polímeros reticulados obtenidos.	57
Tabla 14	Estructura y modo de anclaje de la Lipasa B de la Candida Antarctica [Schmid et al, 1998].	61
Tabla 15	Cálculos obtenidos para el ALE a partir del espectro de ¹ H RMN.	65
Tabla 16	Condiciones de reacción para las reacciones testigo.	71

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

ESQUEMAS

Esquema 1	Clasificaciones de los lípidos.	8
Esquema 2	Reacción de epoxidación con perácidos y su mecanismo de reacción.	16
Esquema 3	Reacción de epoxidación con halohidrinás a partir de dobles ligaduras.	17
Esquema 4	Epoxidación de Payne y su mecanismo de reacción.	18
Esquema 5	Ejemplo de la epoxidación de Julia-Colonna.	19
Esquema 6	Epoxidación asimétrica de Sharpless.	20
Esquema 7	Epoxidación asimétrica de Jacobsen – Katsuki.	20
Esquema 8	Ejemplo de epoxidación con dioxiranos. DMD = dimetildioxirano.	21
Esquema 9	Reacciones laterales en aceites naturales, catalizados por ácido.	25
Esquema 10	Reacción de epoxidación del Aceite de Linaza mediante el método quimioenzimático.	59
Esquema 11	Mecanismo de la reacción de epoxidación del ALC mediante el método quimioenzimático.	60
Esquema 12	Ejemplificación de la reacción de funcionalización del ALE con Xilitol en una de las cadenas de ácido graso.	69
Esquema 13	Mecanismo de la reacción de funcionalización catalizada por ZnCl ₂ .	70

IMÁGENES

Imagen 1	Estructura 3D de la Lipasa B de la Candida Antarctica.	26
Imagen 2	Placas de muestras a) ALE funcionalizado al 50% y b) ALE + ALE funcionalizado al 98% (mezcla equimolar).	57
Imagen 3	Reómetro A) Equipo en general y B) Portamuestras.	94

RESUMEN

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis, caracterización y medición de las constantes dieléctricas de resinas a base de aceite de linaza epoxidado con xilitol. El aceite de linaza (ALE) fue epoxidado mediante el método quimioenzimático, el cual emplea a la Novozima 435, una lipasa inmovilizada de la *cándida antártica*, como catalizador en presencia de un ácido de cadena larga y peróxido de hidrógeno; la reacción se llevó a cabo en tolueno a un intervalo de temperatura de 40-42°C por 24 horas, el porcentaje de conversión fue de 98.6%. El compuesto obtenido fue un líquido viscoso color amarillo claro y fue caracterizado por las técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN de ^1H y ^{13}C , así como por las técnicas térmicas de DSC y TGA.

Para las reacciones de funcionalización se llevaron a cabo una serie de reacciones prueba en donde se probaron diferentes cantidades de catalizador, temperaturas y tiempos de reacción con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de funcionalización al 50%. Las condiciones óptimas de funcionalización al 50% son una temperatura de 75°C, una relación molar ALE: Xil 1:2, 1.5×10^{-3} mol de ZnCl_2 por 3 horas y media. Así mismo fué posible obtener un porcentaje de funcionalización del 98% bajo las mismas condiciones pero a 24 horas de reacción. Los monómeros obtenidos fueron compuestos viscosos color amarillo fuerte, a mayor grado de funcionalización se observó una mayor viscosidad e intensidad de color, los productos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN de ^1H y ^{13}C , así como por las técnicas de térmicas DSC y TGA.

Para la obtención de los productos reticulados se consideraron ambos productos de funcionalización, al 50% (ALE-Xil-50%) y 93% (ALE-Xil-98%). Para el ALE-Xil-98% fue necesario conocer la cantidad de xilitol presente en la estructura para calcular la cantidad de anillos epóxicos necesarios en la reticulación del compuesto y se llevó a cabo una mezcla equimolar de ALE-Xil-98% con ALE, para el ALE-Xil-50% no fue necesario preparar una mezcla pues se indujo la reticulación de los xilitoles de la estructura con los anillos epóxicos remanentes de la misma. Las condiciones de reticulación para el ALE-Xil-50% fueron de 180°C por 60 minutos, y para el ALE-Xil-98% fueron de 200°C por 90 minutos. Los polímeros entrecruzados fueron caracterizados por las técnicas de FT-IR, las técnicas térmicas de DSC y TGA así como calorimetrías a bajas temperaturas, el reticulado derivado del ALE-Xil-50% (PALE-Xil-50%) resultó ser un producto altamente viscoso color amarillo fuerte mientras

RESUMEN

que el derivado del ALE-Xil-98% (PALE-Xil-98%) fue un sólido café oscuro capaz de despegarse en forma de película.

Para la medición de las constantes dieléctricas de los polímeros, los monómeros se reticularon en un sistema en forma de sándwich que consistió en dos placas de vidrio que cubrían a una placa de producto. Fue necesario plantear un modelo equivalente en base al sistema físico empleado para deducir una fórmula matemática en base a la formula general de la capacitancia, que permitiera la medición de las constantes dieléctricas de los polímeros obtenidos. La constante dieléctrica del PALE-Xil-50% fue de 6.6 y la del PALE-Xil-98% de 3.5, ambas superiores a la del ALE puro que es de 2.4 verificándose las hipótesis del trabajo. La constante dieléctrica superior del PALE-Xil-50% se debe a las características físicas del producto obtenido, pues al ser un producto viscoso es más fácil la orientación de los grupos polares debido a la mayor libertad de movimiento de los mismos.

ABSTRACT

ABSTRACT

In this work is reported the synthesis, characterization and dielectric constants measurement of xylitol-based epoxidized linseed oil resins. Linseed oil (LO) was epoxidized by the chemoenzymatic method, which employs the Novozym 435, an immobilized lipase from *Candida antarctica* as catalyst in the presence of an long chain acid and hydrogen peroxide; the reaction was carried out in toluene at a 40-42 °C for 24 hours, the conversion rate was 98.6%. The obtained compound was a pale yellow viscous liquid and was characterized by the spectroscopic techniques FT-IR, ¹H NMR as well as thermal techniques, DSC and TGA.

For functionalization reactions a series of test reactions were carried out in which different amounts of catalyst, reaction temperatures and times were tested in order to find the optimal conditions for the functionalization at 50%. The optimum conditions for 50% functionalization were at a temperature of 75°C, a molar ratio ELO:Xyl of 1:2, 1.5×10^{-3} mol of ZnCl₂ and 3.5 hours of reaction. It was also possible to obtain a percentage of functionalization of 98% under the same conditions but at 24 hours of reaction. The obtained monomers were yellow viscous products, the greater the degree of functionalization the higher viscosity and color intensity, the products were characterized by spectroscopic techniques of FT -IR, ¹H NMR as well as thermal DSC and TGA.

To obtain the crosslinked products both functionalization products were considered, at 50% (ELO-Xyl-50%) and 98% (ELO-Xyl-98%). For the ELO-Xyl-98% was necessary to know the amount of xylitol present in the structure to calculate the required amount of epoxy rings in the crosslinking compound and an equimolar mixture of ELO-Xyl-98% and ELO was prepared; for ELO-Xyl-50% was not necessary to prepare a mixture for crosslinking, the xylitols present in the structure reacted with the remaining epoxy rings thereof. The crosslinking conditions for the ELO-Xyl-50% were 180 °C for 60 minutes, and for the ELO-Xyl-98% were 200°C for 90 minutes. Crosslinked polymers were characterized by FT-IR, thermal techniques DSC and TGA and calorimetric measurements at low temperatures, the crosslinked derivative of ELO-Xyl-50% (PELO-Xyl-50%) was a highly viscous yellow product while the derivative of ELO-Xyl-98% (PELO-Xyl-98%) was a solid dark brown able to peel off as a film.

ABSTRACT

For the dielectric constants measurement of the polymers, the monomers were crosslinked in a sandwich system, consisting of two glass plates covering the product. It was necessary generate an equivalent model based on the physical system used to derive a mathematical formula based on the overall capacitance formula, which could allow obtaining the dielectric constants of the polymers obtained. The dielectric constant of PELO-Xyl-50% was 6.6 and 3.5 for the PELO-Xyl-98%, both values were higher than that of pure ELO that is 2.4 verifying the working hypothesis. The higher dielectric constant value of PELO-Xyl-50% is due to the physical characteristics of the product, being a viscous product is easier the orientation of polar groups due to the greater freedom of movement thereof.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el uso indiscriminado de plásticos y polímeros ha generado una gran cantidad de residuos. La escasez del petróleo, su alto precio y los problemas medioambientales han impulsado la búsqueda de materiales alternativos que puedan remplazar a aquellos derivados del petróleo en la síntesis de materiales poliméricos. Dentro de los recursos naturales, los aceites naturales han demostrado ser útiles para la síntesis de polímeros, son una alternativa potencial pues se trata de compuestos naturales, renovables, biodegradables y de baja toxicidad al medio ambiente, siendo además materia prima abundante de bajo costo a la que puede accederse fácilmente.

Los aceites naturales se han empleado a lo largo del tiempo como materiales de inicio para la obtención de recubrimientos, pinturas, lubricantes, jabones, tintas, etc., sin embargo la modificación química de los mismos es un tema relativamente reciente que ha demostrado ser útil en la síntesis de polímeros, copolímeros y sus compositos, en donde los productos obtenidos presentan propiedades físicas y químicas similares a aquellas de los polímeros sintéticos.

Específicamente el Aceite de Linaza es una excelente opción para la síntesis de materiales poliméricos, es el aceite natural epoxidado más famoso, empleado como aditivo y plastificante en el procesamiento del PVC. Su estructura química, la cual presenta una gran cantidad de insaturaciones, puede modificarse químicamente para introducir nuevos grupos funcionales fácilmente polimerizables. Los sitios reactivos de su estructura incluyen el grupo éster, los carbonos alílicos, el carbono alfa al grupo éster y las dobles ligaduras. El grupo éster y las dobles ligaduras son los sitios reactivos más empleados para la modificación química de la estructura de los aceites naturales, siendo la epoxidación de las insaturaciones la reacción más estudiada, pues el anillo epóxico como material de inicio es la base para la introducción de distintos grupos funcionales mediante reacciones de apertura de anillo epóxico por medio de ataques nucleofílicos.

INTRODUCCIÓN

La reacción para epoxidar aceites naturales más comúnmente empleada a nivel industrial es la reacción de Prileshajev, en la cual se genera un perácido haciendo reaccionar ácido acético o fórmico con peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido fuerte mineral como el H_2SO_4 o el H_3PO_4 . El uso de un ácido mineral fuerte es considerado la principal razón de reacciones laterales que favorecen la apertura del anillo epóxico generando dioles, hidroxiésteres, estóridos y otros dímeros, por lo tanto la selectividad de la reacción raramente es superior al 80%. Además causa corrosión al equipo, debe ser neutralizado y eliminado del producto. La epoxidación quimioenzimática es una alternativa a la reacción de Prileshajev, fue llevada a cabo por primera vez por Björkling et al (1990) y es una reacción relativamente reciente que tiene una gran cantidad de ventajas, emplea condiciones suaves, no requiere de la adición de un ácido mineral fuerte, exhibe una alta regio y estereoselectividad, presenta escasas reacciones laterales y una alta conversión.

Los aceites epoxidados pueden usarse como plastificantes de PVC y estabilizadores, diluyentes reactivos para pinturas, intermediarios en la producción de polioles y poliuretanos, así como componentes de lubricantes y adhesivos. Las resinas a base de epóxidos pertenecen a una clase de resinas con propiedades muy interesantes en términos de comportamiento mecánico y térmico. Sin embargo también son considerados materiales de inicio para la introducción de otros grupos funcionales que pueden mejorar las propiedades anteriormente descritas.

La principal reacción de funcionalización de los aceites naturales epoxidados consiste en la apertura de los anillos epóxicos mediante ataques nucleofílicos de grupos funcionales como alcoholes, aminas, amidas, tioles, ácidos, etc. En el presente proyecto se plantea llevar a cabo una reacción de funcionalización mediante la introducción del Xilitol a la molécula del Aceite de Linaza epoxidado catalizada por ZnCl_2 , el Xilitol es un poliol natural de cinco átomos de carbono el cual ha cobrado relevancia en los últimos años debido a sus propiedades como edulcorante en la dieta del ser humano y útil en la dieta de los diabéticos pues su metabolismo es independiente de la insulina; igualmente la molécula de Xilitol ha sido empleada en la síntesis de diversos tipos de polímeros con el objetivo de inducir biodegradabilidad a los productos resultantes. Algunas de las propiedades más buscadas dentro de los polioles industriales son una baja viscosidad y alto contenido de hidroxilos. Introducir Xilitol a la estructura del Aceite de Linaza aportaría propiedades únicas a los polímeros resultantes.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros provenientes de fuentes renovables exhiben una gran cantidad de aplicaciones dentro de diversos campos industriales como espumas, elastómeros, termoplásticos, termofijos, adhesivos, recubrimientos, selladores, fibras, etc. Teniendo la ventaja de ser materiales amigables con el ambiente que no ocasionaran daños tóxicos en caso de fugas accidentales o desperdicios cuyo costo de eliminación sea alto.

En las últimas décadas se han desarrollado materiales a base de aceites naturales, sin embargo ya sea por el método de epoxidación o por el grupo sintético empleado en sus funcionalizaciones, los productos resultantes no son completamente de origen natural y los residuos generados en los pasos de reacción son tan tóxicos como los de cualquier otra reacción sintética en la química orgánica.

En el presente proyecto se llevó a cabo la búsqueda de las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización del Aceite de Linaza con Xilitol una vez que este fue epoxidado mediante el método quimioenzimático (reacción basada en la química verde), para en primer lugar la síntesis de los monómeros, mediante una reacción de funcionalización con Xilitol, posteriormente la obtención de los polímeros reticulados (resinas) inducidos térmicamente sin la adición de algún tipo de agente reticulante o de curado y finalmente la caracterización de los mismos y la evaluación de sus constantes dieléctricas; esto último dio evidencia de la obtención de un material que pudiera ser buen candidato a poseer propiedades de conducción una vez que se hayan adicionado partículas de carbono.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar resinas a base de Aceite de Linaza epoxidado funcionalizado con Xilitol mediante la búsqueda de las condiciones de reacción óptimas de Xilolatación para la evaluación de sus constantes dieléctricas.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar la epoxidación al 100% de las dobles ligaduras presentes en la estructura del aceite de linaza, así como la purificación y caracterización del compuesto obtenido por las técnicas de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
2. Identificar las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización parcial del aceite de Linaza epoxidado con un poliol, Xilitol, mediante una reacción de apertura del anillo epóxico.
3. Sintetizar y purificar el aceite de Linaza funcionalizado al 50% con Xilitol, así como llevar a cabo su caracterización por las técnicas de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
4. Obtención de reticulados y polímeros a base del aceite de linaza funcionalizado con Xilitol mediante alta temperatura y su caracterización por las técnicas de FT-IR y DSC.
5. Medición de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados (resinas) mediante un capacitor de placas paralelas.

HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN

HIPÓTESIS

1. “El catalizador de cloruro de zinc permitirá la obtención de monómeros a base de Aceite de Linaza epoxidado funcionalizado con Xilitol catalizando la reacción entre alcoholes primarios del Xilitol y los anillos epóxicos del Aceite de Linaza.”
2. “La introducción de la molécula de Xilitol a la cadena polimérica permitirá la obtención de polímeros reticulados con una constante dieléctrica superior a 3.”

JUSTIFICACIÓN

Los problemas ambientales causados por el uso indiscriminado de plásticos y la escasez de petróleo están impulsando investigaciones para la síntesis de polímeros a base de recursos renovables, como aquellos derivados de aceites vegetales; los cuales son considerados una de las fuentes naturales disponibles más baratas y abundantes que pueden ser empleadas para la generación de materiales poliméricos, pues además presentan las ventajas de biodegradabilidad y menor toxicidad al ambiente.

Los aceites naturales a lo largo del tiempo se han empleado como materiales de inicio en la obtención de materiales para recubrimientos, pinturas, lubricantes, jabones, tintas, etc., su uso como materiales de partida ofrece numerosas ventajas, tales como una baja toxicidad y biocompatibilidad, así como excelentes propiedades de fricción, buena lubricidad, baja volatilidad, alto índice de viscosidad, solvencia de aditivos para lubricantes y fácil miscibilidad con otros fluidos. Sin embargo, en los últimos años, la modificación química de estos aceites naturales ha generado un campo de aplicación industrial y científica más amplio; se ha comprobado que la modificación química de las cadenas del aceite tiene un gran efecto en las propiedades de los triglicéridos, estos cambios pueden incrementar la eficacia de estos aceites por ejemplo, como lubricantes (Sharma, Liu, Ahvaryu y Sevin, 2008); de manera general la modificación química de estos aceites naturales se emplea para la obtención de polímeros, copolímeros y sus compositos, dentro de las principales

HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN

modificaciones químicas se encuentra la reacción de epoxidación de las cadenas de triglicéridos, que consiste en la introducción del oxirano (anillo epóxico) en la estructura, este tipo de productos por si mismos cuentan con aplicaciones como diluyentes, recubrimientos y estabilizadores de PVC, etc, debido a sus características de plastificantes libres de ftalatos y no volátiles, de extracción y migración (Hernandez-López, 2009). Sin embargo, la modificación química mediante la reacción de epoxidación sirve para emplear estos como bloques de construcción en polímeros, para generar resinas de poliéster, mezclas, nanocompositos y compuestos estables al calor y oxidación que pueden ser empleados en medicina, cosméticos, alimentos, agroquímicos y muchas otras áreas.

En el presente trabajo se busca la síntesis de resinas a base de Aceite de Linaza epoxidado y Xilitol una vez que se hayan encontrado las condiciones de reacción óptimas, teniendo como variables la cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción. Además se analizará el efecto del catalizador en la reacción y se hará un seguimiento por calorimetría diferencial de barrido en la obtención de los polímeros reticulados. La contribución del presente trabajo es dentro de las áreas de la química orgánica y la ciencia de materiales; pues se basa en el uso de un aceite natural como material de inicio para la generación de materiales poliméricos, sintetizados mediante la funcionalización del Aceite de Linaza con un poliol también natural y renovable, Xilitol, para la obtención de un polímero que cumple con características de la química verde; las áreas de aplicación donde puede desarrollarse ya han sido comentadas con anterioridad, pero además se espera de acuerdo a su valor de constante dieléctrica, que sea un buen candidato a poseer propiedades de conducción eléctrica una vez que se le hayan incorporado partículas conductoras.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Aceites naturales

Desde la antigüedad los aceites naturales se han empleado por el ser humano de distintas maneras, sus usos van desde suplemento alimenticio, ya sea en forma de semillas o aceites, hasta como tratamiento para afecciones físicas o incluso de forma cosmética. En la actualidad los aceites naturales tienen una gran cantidad de aplicaciones en la vida diaria dentro del ámbito industrial, alimenticio, comercial y químico.

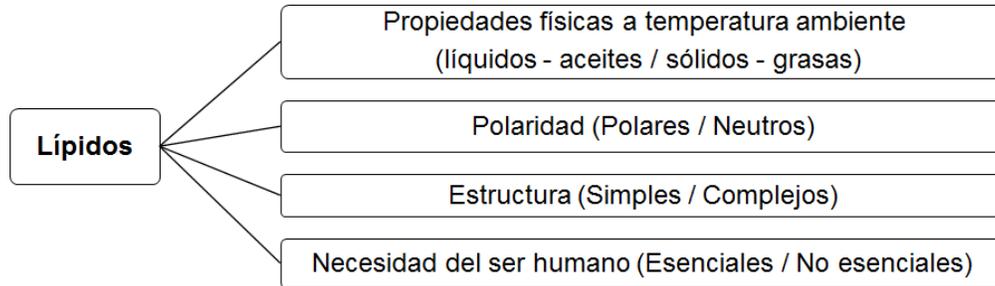
Los aceites naturales son compuestos que forman parte de la familia de los lípidos y en su mayoría están formados por triglicéridos; moléculas compuestas por un centro de glicerol, que representa aproximadamente el 10% de la molécula, y tres ácidos grasos cuyas cadenas pueden ser saturadas o insaturadas (de 0 a 3 dobles enlaces por ácido graso) y representan aproximadamente el 90% del triglicérido.

Lípidos

Los lípidos son compuestos abundantes en la naturaleza y se ha hecho uso de ellos desde tiempos prehistóricos; provienen de fuentes animales, vegetales y microbianas y están presentes como ingredientes en alimentos, cosméticos y medicinas. Los lípidos también se han empleado como aceites, lubricantes y materiales de inicio para diversas aplicaciones químicas; su amplia variedad y utilidad se debe a su estructura química y propiedades físicas características.

Existen diversas clasificaciones para los lípidos de acuerdo a sus propiedades físicas, su polaridad, estructura o la necesidad del ser humano [Zdzislaw Z.E. et al, 2010].

ANTECEDENTES



Esquema 1. Clasificaciones de los lípidos.

Sin embargo, de las clasificaciones anteriores la que se prefiere es la de la estructura. Las estructuras de los lípidos son complicadas debido a la combinación y permutaciones de los ácidos grasos, los cuales pueden esterificarse en los tres grupos hidroxilos del glicerol [Akoh C.C y Min D.B. et al, 2008].

Basados en su estructura, los lípidos pueden ser simples o complejos [Zdzislaw Z.E. et al, 2010], los lípidos simples son aquellos que no se hidrolizan tan fácilmente en solución acuosa ácida o básica, generalmente sus productos de hidrólisis son dos componentes diferentes, usualmente un alcohol y un ácido; hay tres importantes grupos dentro de los lípidos simples: los esteroides, las prostaglandinas y los terpenos. Los lípidos complejos son fáciles de hidrolizar a componentes más simples, generalmente se obtienen tres o más compuestos diferentes, la mayoría de los lípidos complejos son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga, denominados ácidos grasos. Los dos principales grupos de los ésteres de ácidos grasos son las ceras y los glicéridos. Los glicéridos son ésteres de ácidos grasos simples del triol conocido como glicerina. Los glicéridos más comunes son los triglicéridos, en los que los tres grupos $-OH$ de la glicerina han sido esterificados por ácidos grasos.

Ácidos grasos

Los ácidos grasos son compuestos que consisten en una larga cadena de átomos de carbono (generalmente de 12 a 22) y terminan en una funcionalidad carboxilo, en las cadenas pueden ocurrir sustituciones o variaciones generando una gran cantidad de ácidos grasos entre los cuales se encuentran los ramificados, los que contienen oxígeno y los saturados e insaturados; sin embargo, de la cantidad de ácidos grasos que se han encontrado, solo una pequeña cantidad de ellos son significantes. Se tiene que aproximadamente el 95% de los ácidos grasos de las plantas y aceites naturales consisten de solo siete componentes: ácido laúrico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linoléico; las propiedades físicas y químicas de los

ANTECEDENTES

triglicéridos resultan por la combinación de ácidos grasos esterificados con el glicerol [Wallace, 1978].

Ácidos grasos saturados

Son aquellos que contienen sólo enlaces simples entre átomos de carbono y por lo tanto la molécula es saturada o contiene el número máximo posible de hidrógenos. En la actualidad, el término se ha ampliado a clasificar también a aquellos ácidos grasos que no poseen alguna otra característica estructural o funcionalidad; por lo tanto, la fórmula general de los ácidos grasos saturados es $C_nH_{2n}O_2$ y consiste en una cadena lineal con un número par de átomos de carbono.

Algunos de los ácidos grasos saturados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Ácidos grasos saturados comunes.

Ácidos grasos saturados		
Nombre sistemático	Nombre común	Átomos de carbono
Metanoico	Fórmico	1
Etanoico	Acético	2
Propanoico	Propiónico	3
Butanoico	Butírico	4
Pentanoico	Valérico	5
Hexanoico	Caproico	6
Heptanoico	Enántico	7
Octanoico	Caprílico	8
Nonanoico	Pelargónico	9
Decanoico	Cáprico	10
Dodecanoico	Láurico	12
Tetradecanoico	Mirístico	14
Hexadecanoico	Palmítico	16
Heptadecanoico	Margárico	17
Octadecanoico	Esteárico	18

Ácidos grasos insaturados

Los ácidos grasos insaturados suelen clasificarse como monoenos si tienen un doble enlace, o polienos si presentan más de un doble enlace en su cadena. Como anteriormente se había mencionado, la estructura química de los ácidos grasos tiene relación directa con sus propiedades físicas y químicas; por ejemplo, el punto de fusión de los ácidos grasos saturados es alto y se incrementa conforme aumenta la masa molecular; sin embargo, el punto de fusión

ANTECEDENTES

puede disminuir si se presenta un doble enlace y más aún si este es *cis*; lo que se ha observado es que a mayor cantidad de dobles enlaces *cis*, menor es el punto de fusión de la estructura.

La mayoría de los triglicéridos saturados son grasas, siendo sólidos a temperatura ambiente, mientras que los triglicéridos con insaturaciones son aceites (líquidos) a temperatura ambiente. En la siguiente tabla se observan algunos de los ácidos grasos insaturados más comunes.

Tabla 2. Ácidos grasos insaturados comunes.

Ácidos grasos insaturados	
Nombre trivial	Estructura química
Ácido miristoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido palmitoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido sapiénico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Ácido oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido eláidico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido vaccénico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Ácido linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido linoeláidico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido α -Linolénico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ácido araquidónico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}$

Las insaturaciones de los ácidos grasos presentes en los triglicéridos son una funcionalidad de gran importancia en los aceites naturales, significan un sitio reactivo que pudiera permitir la modificación química de la estructura para la introducción de grupos funcionales fácilmente polimerizables. En el presente trabajo se empleó Aceite de Linaza para la síntesis de polímeros reticulados, partiendo de la modificación química de sus dobles ligaduras mediante una reacción de epoxidación quimioenzimática y una posterior funcionalización del compuesto epoxidado con Xilitol.

2.1.1 Aceite de Linaza, usos y aplicaciones

El Aceite de Linaza se extrae de la semilla de la planta del lino (*linum usitatissimum Linnaeus*) que tiene aproximadamente del 35-45% de aceite. El Aceite de Linaza tiene una gran cantidad de aplicaciones dentro de distintos sectores industriales y alimenticios; ha sido empleado como suplemento alimenticio así como para la cocción de alimentos junto con otros aceites vegetales, siendo India uno de los principales consumidores a nivel mundial [Bailey A.E, 1984], también se

ANTECEDENTES

ha empleado como tratamiento para afecciones físicas como el estreñimiento, la disminución del colesterol y para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares pues se ha comprobado que ayuda a disminuir los niveles de colesterol debido al alto contenido del ácido α -linolénico (Omega 3).

Dentro de las aplicaciones industriales, su principal uso es en la industria oleoquímica como aceite secante usado en pinturas, barnices y linóleo, igualmente debido a su alto contenido de ácido α -linolénico el cual presenta tres insaturaciones. Otras aplicaciones incluyen su uso para la fabricación de biodiesel mediante reacciones de transterificación, y al igual que con otros aceites vegetales, para la obtención de jabones y detergentes por medio de saponificaciones, como plastificante y en la síntesis de poliuretanos y poliésteres.

La producción del Aceite de Linaza no se encuentra dentro de los 10 primeros aceites a nivel mundial; sin embargo ha ido en aumento debido a las aplicaciones a las que se ha abierto camino debido a las modificaciones químicas de sus ácidos grasos desarrolladas en los últimos 15 años, siendo Canadá es uno de los principales productores. La composición química de los ácidos grasos del Aceite de Linaza varía con la temperatura y otras condiciones climáticas; se ha demostrado que climas fríos favorecen la producción de Aceite de Linaza con mayor cantidad de dobles ligaduras en sus ácidos grasos [Chow C.K, 2007].

De acuerdo al tipo de aceite, la composición de los ácidos grasos de la molécula y el número de insaturaciones varía; específicamente en el Aceite de Linaza, se encuentran presentes 5 tipos de ácidos grasos, de los cuales el mayor porcentaje corresponde a ácidos grasos insaturados (19.1% - ácido oleico, 15.3%- ácido linoleico y 56.6% - ácido linolénico) y un porcentaje muy bajo corresponde a ácidos grasos saturados (3.5% - ácido esteárico y 5.5% - ácido palmítico) [López Téllez, 2008: 7-8].

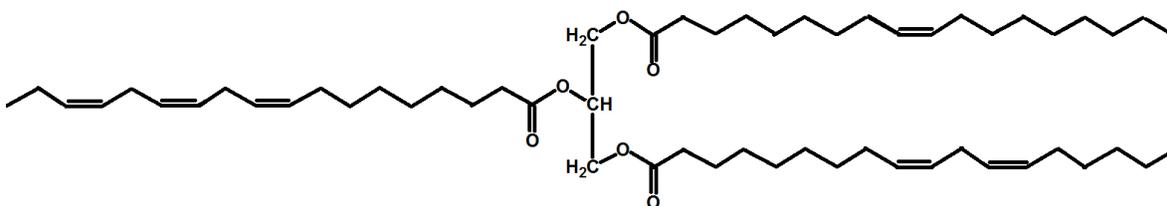


Figura 1. Estructura del Aceite de Linaza.

ANTECEDENTES

Debido a lo anterior, la molécula del Aceite de Linaza presenta varios grupos reactivos entre los cuales se observan: el grupo éster, los carbonos alílicos, el carbono alfa al grupo éster y las dobles ligaduras. Los dobles enlaces no se consideran tan reactivos al hablar de polimerizaciones por radicales libres, pues no hay un grupo funcional adyacente que favorezca su apertura homolítica; sin embargo, estos dobles enlaces pueden ser modificados químicamente para su utilización en la introducción de otros grupos funcionales.

2.1.2 Modificación química de aceites naturales.

En las últimas décadas se han desarrollado estrategias y metodologías para la modificación química de los aceites naturales, esto ha generado compuestos que pueden emplearse como recubrimientos, plásticos, detergentes y lubricantes; en donde las largas cadenas de ácidos grasos confieren plasticidad, actividad superficial o lubricidad. Lo anterior cobra gran importancia debido a la problemática medioambiental actual, la cual demanda el desarrollo de nuevos procesos dentro de la química verde, con procedimientos químicos más limpios que ocupen menos energía y empleen recursos naturales.

Los aceites naturales han cobrado importancia en los últimos años debido a que son biodegradables, renovables, no tóxicos y de costo relativamente bajo, además de que mediante su modificación química pueden sintetizarse una gran cantidad de derivados con aplicaciones potenciales al área de polímeros y biopolímeros.

Algunas de las características que los vuelven atractivos son:

- 1) A pesar de que los aceites naturales no son polímeros de manera natural, hay una cantidad de precursores para generar monómeros que pueden aplicarse a la generación de polímeros como los poliuretanos, poliésteres, poliéteres y poliolefinas.
- 2) Los aceites naturales pueden emplearse para producir monómeros con las características y estructuras similares a aquellos derivados a del petróleo. Por lo tanto los polímeros a base de aceites vegetales pueden eventualmente reemplazar a los actuales ayudando al medio ambiente, presentando un método alternativo a la escasez del petróleo.
- 3) Los aceites naturales pueden emplearse para generar polímeros que sirvan como biorecursos; por ejemplo, para la obtención de polímeros hidrofóbicos que se complementen con estructuras como los carbohidratos y las proteínas que son de naturaleza hidrofílica.

ANTECEDENTES

Los aceites naturales pueden modificarse químicamente mediante reacciones en el grupo éster (transterificaciones o transaminaciones), o mediante reacciones de las dobles ligaduras (epoxidación, hidroformilación, ozonólisis, metátesis, y reacciones tiol-eno). Aunque las dobles ligaduras por si mismas se usan como sitios reactivos en recubrimientos, no se pueden convertir fácilmente en productos de alto peso molecular sin la introducción de grupos más reactivos como hidroxilos, epóxidos o carboxilos. De las reacciones anteriormente mencionadas, la principal modificación a las dobles ligaduras se basa en la epoxidación de los dobles enlaces.

Los epóxidos tienen una gran importancia comercial debido a su alta reactividad química, presentada por la alta tensión del anillo que es liberada al introducir nuevos grupos funcionales. Los epóxidos de los ácidos grasos por si mismos pueden usarse como plastificantes y lubricantes; sin embargo, también pueden ser materiales de inicio para generar alcoholes, glicoles, alcanolaminas y compuestos carbonilos derivados entre otros [Mongroo et al, 2008].

La polimerización por apertura de ciclos de los anillos epóxicos presenta las siguientes ventajas sobre la polimerización en cadena:

- 1) El proceso puede ser termo o fotoactivado, catalizado o no por bases o ácidos en el caso del proceso termoactivado.
- 2) El grado y velocidad de reacción se controla con el incremento/decremento de la temperatura o exposición a la radiación UV.
- 3) Ocurre en presencia o usencia de agentes reticulantes o endurecedores.
- 4) No se liberan subproductos volátiles
- 5) No requiere del uso de disolventes orgánicos, que suelen ser contaminantes.
- 6) La contracción de volumen durante la polimerización es mínima, pudiendo obtener objetos de diferentes formas y hasta películas delgadas.

Una ventaja de los aceites naturales epoxidados, a comparación de los derivados del petróleo, es su nula evaporación a temperatura ambiente, su mayor estabilidad térmica y su viscosidad más alta que permite una mejor manipulación, la combinación con co-monómeros y/o agentes reforzantes, así como un mayor tiempo de almacenamiento.

2.2 Epoxidación de aceites naturales

Los epóxidos son grupos funcionales importantes en la síntesis orgánica y debido a su reactividad con una gran cantidad de nucleófilos, generalmente se usan como materiales de inicio e intermediarios. El principal uso de los aceites epoxidados es como plastificantes de PVC y estabilizadores, debido a capacidad de atrapar HCl libre y reducir la degradación, además los aceites naturales epoxidados se usan como diluyentes en pinturas y como intermediarios para la producción de poliuretanos.

De manera general, hay 4 metodologías para la síntesis de epóxidos a partir de moléculas olefínicas [Mungroo et al, 2008]:

- 1) El uso de ácidos percarboxílicos ya sea preformados, o generados *in situ* a partir de peróxido de hidrógeno, de un ácido carboxílico sencillo y en presencia de ácidos como catalizadores, el cual es un método industrial empleado ampliamente (Reacción Prileshajev).
- 2) Empleando peróxidos orgánicos e inorgánicos.
- 3) Mediante el uso de halohidrininas para la epoxidación de olefinas con dobles enlaces deficientes de electrones.
- 4) Empleando oxígeno molecular, el cual es un método barato y que está dentro de la química verde, pero que sólo es útil con moléculas simples.

De lo anterior podemos observar que la reacción de epoxidación se ha estudiado exhaustivamente empleando diversos métodos y reactivos distintos [Abdullah y Salimon, 2010]; la reacción de Prileshajev a lo largo del tiempo ha sido considerada como el método convencional para la epoxidación de dobles ligaduras, emplea ácidos carboxílicos en presencia de peróxido de hidrógeno para generar los perácidos correspondientes con los que se epoxidan los dobles enlaces; sin embargo este método tiene como desventaja el uso de un ácido inorgánico fuerte para catalizar la formación del perácido. Durante la epoxidación de aceites naturales por esta metodología, el ácido fuerte es considerado la principal razón de la presencia de reacciones laterales como la hidrólisis de los ésteres y la apertura del anillo del epóxido generando dioles, hidroxieésteres, estóridos y otros dímeros. Es por esto que la conversión de epoxidación en aceites naturales por este método raramente resulta arriba del 80% [Rüsh gen. M, Klass, Warwel. S, 1999]. Por otro lado, la presencia de ácidos fuertes causan problemas de corrosión, deben ser neutralizados y removidos del producto final. Otros métodos de

ANTECEDENTES

epoxidación aplicados a aceites naturales involucran el uso de dioxiranos, la generación de perácidos a partir de aldehídos, epoxidaciones catalizadas por metales de transición empleando alquilhidroperóxidos, epoxidaciones empleando halohidrinas en dobles enlaces deficientes de electrones (el cual es un método tóxico al medio ambiente), y el uso de oxígeno molecular, el cual es el método más barato y amigable al medio ambiente pero solo es efectivo en moléculas sencillas; con aceites naturales el oxígeno molecular comienza a degradarlos a compuestos más simples como aldehídos y cetonas y compuestos dicarboxílicos de cadena corta [Mongroo, 2008].

2.2.1 Métodos de epoxidación de dobles ligaduras.

2.2.1.1 Epoxidación con peroxiácidos orgánicos

Las dobles ligaduras pueden epoxidarse con una gran cantidad de peroxiácidos o ácidos percarboxílicos, para que no ocurra la transformación del epóxido a un glicol se requiere de un peroxiácido débil como el ácido meta-cloroperbenzoico (AMCPB), el cual es el más comúnmente empleado en la conocida reacción de Prilezhaev.

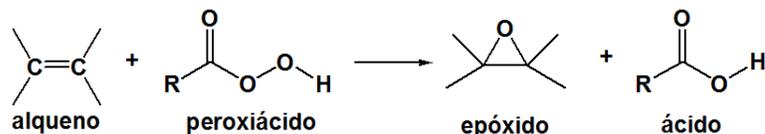
Reacción de Prilezhaev

La reacción de Prilezhaev es el método más empleado industrialmente para la epoxidación de dobles ligaduras, es una reacción de gran utilidad dado que pueden estar presentes grupos alquilo, arilo, hidroxilo y ésteres sin ningún problema; sin embargo, los grupos nitro si pueden ser afectados. Los grupos electro-donadores incrementan la velocidad de reacción y la reacción es particularmente rápida empleando tetra-alquil alquenos.

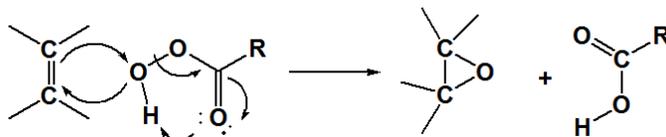
Además del AMCPB pueden emplearse otros peroxiácidos como el ácido trifluoroperoxiacético, el peroxiacético, peroxibenzoico, trifluoroperoxiacético y el 3,5-dinitroperoxibenzoico siendo los dos últimos particularmente reactivos.

A continuación se muestra la reacción general, y el mecanismo de la misma propuesto por Bartlett.

ANTECEDENTES



Mecanismo:



Esquema 2. Reacción de epoxidación con perácidos y su mecanismo de reacción.

Las evidencias observadas del mecanismo anterior son:

- 1) La reacción es de 2° orden.
- 2) La reacción fácilmente se lleva a cabo en disolventes no polares, en donde se evita la formación de iones.
- 3) Estudios de los estados de transición han demostrado que no se genera un carbocatión durante el mecanismo de reacción.
- 4) La adición ocurre de manera estereoespecífica (un alqueno trans da un epóxido trans y un alqueno cis dará un epóxido cis). En caso de que haya un grupo OH en posición alílica u homoalílica, la estereoespecificidad disminuye o desaparece dando predominantemente o exclusivamente el producto donde el oxígeno entrante este en syn al grupo OH. Lo anterior puede indicar un probable estado de transición en donde se presente un enlace de hidrógeno entre el OH y el peroxiácido.

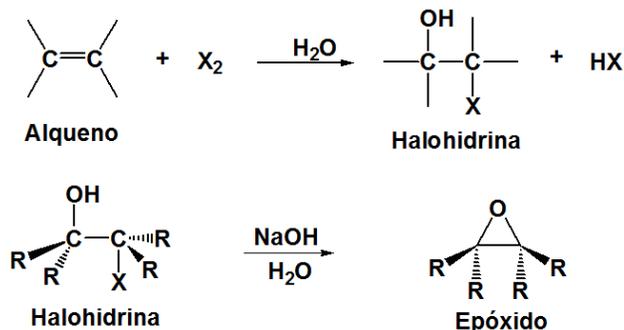
2.2.1.2 Epoxidación de halohidrinas

Si en una molécula se tiene un OH y un halógeno en el carbono adyacente, un ion alcóxido puede desplazar al átomo de halógeno y generar un anillo; se tiene entonces que el tratamiento de una halohidrina con una base, como el hidróxido de sodio acuoso, genera un epóxido mediante un mecanismo SN_2 (SN_i , sustitución nucleofílica intramolecular).

Las halohidrinas pueden sintetizarse mediante la reacción de un alqueno con una solución acuosa de halógeno (agua de bromo o cloro), la cual si se añade a una estructura con un doble enlace generan una halohidrina siguiendo la orientación de Markovnikov. La ventaja de esta

ANTECEDENTES

reacción es que puede emplearse para sintetizar ciclos más grandes, éteres de 4 a 7 miembros; sin embargo debe cuidarse que la base empleada no desplace al haluro, para esto generalmente se emplea la 2,6-lutidina, una base voluminosa que no puede atacar fácilmente a un átomo de carbono.



Esquema 3. Reacción de epoxidación con halohidrinas a partir de dobles ligaduras.

2.2.1.3 Epoxidación inducida por peróxidos.

La reacción de peróxidos con alquenos es una de las reacciones más comunes para la generación de epóxidos dado que el peróxido es una fuente de oxígeno electrofílico al reaccionar con el enlace π nucleofílico de un alqueno. De manera general se emplean tres tipos de peróxidos: H₂O₂, alquilhidroperóxidos y peroxiácidos.

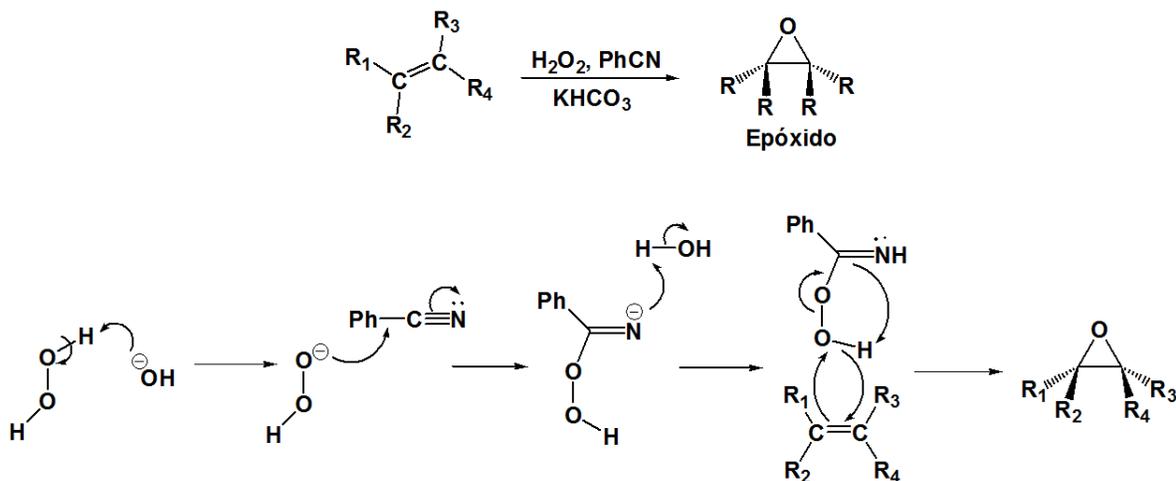
El alqueno reacciona como una base de Lewis y se coordina con el oxígeno electrofílico de un peróxido para generar un oxígeno con carga positiva, la ruptura heterolítica transfiere ese oxígeno al alqueno y el subsecuente protón transferido libera los subproductos (agua del H₂O₂, un alcohol del alquil hidroperóxido y un ácido carboxílico del peroxiácido). La reacción se trata de un ataque posterior al oxígeno de naturaleza S_N2.

Peróxido de Hidrógeno.

La reacción de epoxidación que emplea H₂O₂ generalmente emplea agua o disolventes miscibles en agua y es relativamente lenta, a menos que se emplee como catalizador un ion metálico. Algunos catalizadores comunes son: el pentóxido de vanadio, trióxido de tungsteno y trióxido de molibdeno. Si el alqueno posee alcoholes alílicos la oxidación de los hidróxilos se da más rápido que la epoxidación de la estructura. Una excepción a la reactividad pobre del peróxido

ANTECEDENTES

es la reacción de Payne, la cual emplea peróxido de hidrógeno al 30% en presencia de benzonitrilo y bicarbonato de potasio, la reacción es conocida por dar una diastereoespecificidad facial preferente, la cual se caracteriza por ser opuesta a la que normalmente se obtiene con los peroxiácidos.



Esquema 4. Epoxidación de Payne y su mecanismo de reacción.

Alquilhidroperóxidos

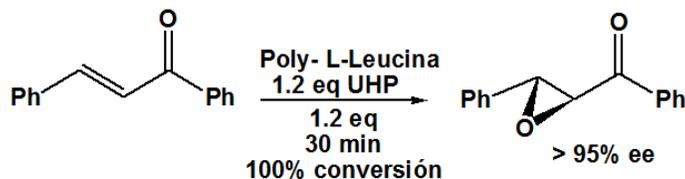
Los alquilhidroperóxidos se obtienen de la reacción de alcoholes terciarios o alquenos con peróxido de hidrógeno en presencia de ácido sulfúrico, también pueden obtenerse de la auto-oxidación de alcanos con oxígeno. Los alquilhidroperóxidos terciarios son los más empleados, debido a que los primarios y secundarios son susceptibles a arreglos o descomposición. Los alquilhidroperóxidos son relativamente solubles en disolventes orgánicos, más estables y más fáciles de manejar que el peróxido de hidrógeno, aunque igualmente requieren de un metal de transición como catalizador para la generación del epóxido. La mayoría de las veces se obtienen productos racémicos.

Epoxidación de Julia-Colonna

La epoxidación de Julia-Colonna se lleva a cabo en cetonas α , β – insaturadas en presencia de un ácido poliamínico como la poli-L-alanina y la poli-L-leucina. Originalmente la reacción se llevaba a cabo en disolventes inmiscibles en agua como el tolueno, en el cual se trata al sustrato

ANTECEDENTES

con una solución acuosa NaOH – H₂O₂ conteniendo el ácido poliamínico; en un principio se requerían de condiciones de reacción severas y tiempos de reacción largos siendo casi siempre difícil de recuperar el producto del catalizador el cual presentaba una consistencia de gel, los problemas se han disminuido empleando un sistema bifásico que hace uso de un complejo de urea – peróxido de hidrógeno (UHP) en un disolvente orgánico como el THF que contenga DBU, también se usa silica gel como soporte del ácido poliamínico.



Esquema 5. Ejemplo de la epoxidación de Julia - Colonna.

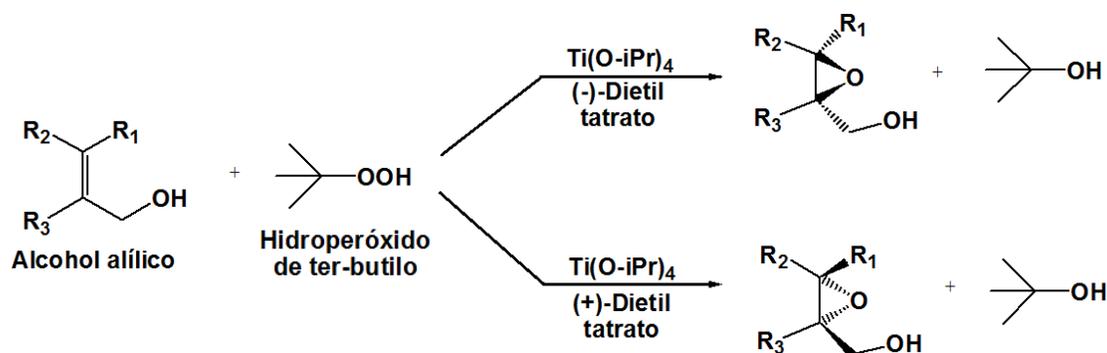
2.2.1.4 Reacciones de epoxidación asimétrica.

Hay dos grandes reacciones de epoxidación asimétrica, una de ellas puede ser aplicada a alcoholes alílicos y la otra a alquenos simples. Ambos procedimientos emplean catalizadores metálicos así como alquilhidroperóxidos. Dentro de las epoxidaciones asimétricas también se encuentran las epoxidaciones con dioxiranos.

Epoxidación asimétrica de Sharpless

En 1980 Sharpless reportó que la epoxidación de alcoholes alílicos con DBU hidroperóxido de *ter*-butilo catalizado con tetraisopropóxido de titanio (IV) [Ti (Oi-Pr)₄] da el epoxialcohol con una alta enantioselectividad cuando se agrega (+) o (-) dietiltartrato al medio de reacción.

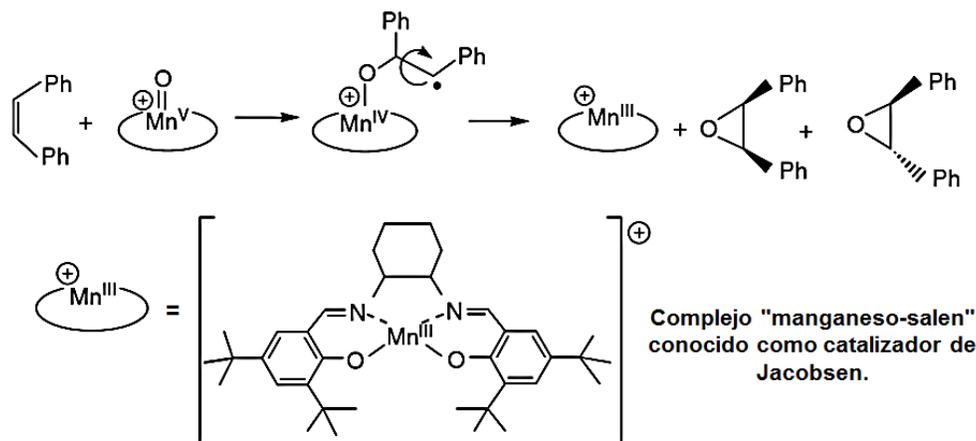
ANTECEDENTES



Esquema 6. Epoxidación asimétrica de Sharpless.

Epoxidación asimétrica de Jacobsen – Katsuki

La epoxidación asimétrica de Sharpless solo se aplica a alcoholes alílicos, si se cambia el catalizador es posible convertir alquenos simples al correspondiente epóxido con una alta inducción asimétrica. Katsuki y Jacobsen encontraron que el complejo “manganeso-salen” cataliza la epoxidación de dobles ligaduras en presencia de hidropéroxido de ter-butilo. La característica más interesante de esta reacción es que alquenos simples se oxidan con una inducción altamente asimétrica.

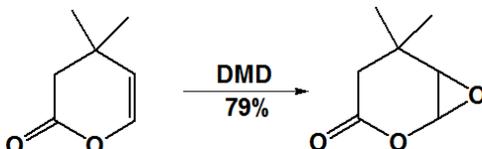


Esquema 7. Epoxidación asimétrica de Jacobsen – Katsuki.

ANTECEDENTES

Epoxidación con dioxiranos

Los dialquildioxiranos son agentes oxidantes versátiles que pueden generarse a partir del Oxono (peroximonosulfato de potasio) y cetonas. Cuando se genera en presencia de un alqueno lo que resulta es un epóxido y si se hace en presencia de una cetona quiral, se obtiene un epóxido quiral. Se trata de un método para epóxidos inestables como aquellos derivados de los enol-eteres.



Esquema 8. Ejemplo de epoxidación con dioxiranos. DMD = dimetildioxirano.

2.2.2 Métodos de epoxidación en aceites naturales

Los métodos de epoxidación de aceites naturales incluyen a la conocida reacción de Prilezhaev (ya anteriormente mencionada) con diversos catalizadores ácidos; sin embargo, debido a la cantidad de reacciones laterales presentadas por el uso de un ácido mineral [B, Rangarajan et al, 1995], se han llevado a cabo modificaciones a la reacción empleando catalizadores ácidos heterogéneos como las resinas de intercambio iónico [Petrovic S.Z et al, 2001], y alúmina [Schuchardt U et al, 2007] de tal manera que puedan evitarse reacciones laterales y sea más sencillo eliminar el catalizador sin generar tantos residuos. Adicionalmente, la epoxidación de aceites naturales incluye reacciones que emplean complejos de metales de transición (catalizadores a base de renio, titanio y tungsteno) [Abdullah et al, 2010] y también se ha llevado a cabo con enzimas, específicamente a la reacción que involucra a la Novozima 435 se le conoce como método Quimioenzimático, el cual se empleara en el presente proyecto dentro de la etapa de epoxidación del Aceite de Linaza.

2.2.3 Método Quimioenzimático

En los últimos años el uso de lipasas en el área de la química orgánica ha ido en aumento, se han estudiado y desarrollado diferentes metodologías y tecnologías para su producción y aplicación; debido a esto, actualmente las lipasas ya son reconocidas como catalizadores

ANTECEDENTES

eficientes para la modificación de grasas y aceites [Björkling, 1990]; algunos ejemplos de su uso en reacciones químicas con aceites naturales son la acidólisis de triglicéridos y la hidrólisis de ésteres de ácidos carboxílicos. El interés por el uso de las lipasas se debe a que casi siempre exhiben una regio y estereo selectividad la cual podría emplearse para la síntesis de compuestos ópticamente activos, además se deben usar condiciones de reacción suaves, los porcentajes de conversión y selectividad son altos y usualmente no se generan residuos tóxicos como en las reacciones tradicionales.

En una publicación de 1990 por Björkling, Gotfredsen y Kirk [Björkling, 1990] se dio evidencia del uso de lipasas inmovilizadas para la síntesis orgánica de ácidos peroxicarboxílicos generados a partir de un ácido carboxílico y peróxido de hidrógeno, en donde se encuentra la superior actividad de la *Cándida antártica* con respecto a otras especies de enzimas, y además se verifica la aplicación de los ácidos peroxicarboxílicos para la epoxidación de dobles ligaduras de diversos alquenos. Posterior a este estudio, el procedimiento se ajustó a productos naturales y en presencia de otras moléculas como ácidos carboxílicos insaturados, en donde se verifica la autoepoxidación de los ácidos peroxicarboxílicos.

La epoxidación quimioenzimática es una reacción selectiva y benigna al medio ambiente, constituye una alternativa a la reacción convencional de Prileshajev para convertir compuestos insaturados en sus respectivos epóxidos. En contraste a la reacción de Prileshajev, la cual usa un ácido fuerte como catalizador, el enfoque quimioenzimático ocupa una enzima para catalizar la formación de ácidos percarboxílicos a partir del ácido carboxílico correspondiente y peróxido de hidrógeno [Törnvall, 2007]. Este método fue explorado en el LIDMA para epoxidar Aceite de Linaza para su posterior funcionalización y obtención de polímeros procesables [López Téllez, 2008 y 2009], se encontró que el método quimioenzimático da excelentes rendimientos de reacción sin reacciones laterales, en comparación con las reacciones de epoxidación más comunes mencionadas anteriormente; además de que se pueden obtener diferentes grados de epoxidación (8-100%).

El método quimioenzimático plantea usarse en el presente trabajo para la epoxidación del Aceite de Linaza, esta alternativa fue propuesta por Rüşh Glen Klaas y S. Warwel Wool [Subhamoy Bhattacharya, 2012], quienes demostraron que algunas lipasas catalizan la conversión de las dobles ligaduras de los ácidos grasos con peróxido de hidrógeno a perácidos, a partir de los cuales se obtienen posteriormente los epóxidos; la Novozima 435 es una lipasa de la *Cándida antártica*, y se vende comercialmente inmovilizada en la resina poliacrílica

ANTECEDENTES

Lewitat; además ha resultado ser el biocatalizador más estable y activo para este propósito [Björkling, 1990].

En la epoxidación quimioenzimática, la enzima lipasa cataliza solo la formación de perácido con el cual posteriormente se lleva a cabo la epoxidación autocatalizada del compuesto insaturado añadido al sistema de reacción; debido a la mayor selectividad de la conversión que se observa, se reduce el consumo total de energía y se mejoran los rendimientos al evitarse reacciones indeseables de apertura del anillo epóxico [Subhamoy Bhattacharya, 2012], además de que la enzima puede ser empleada hasta 15 veces sin perder su actividad, de tal forma que resulta más barato que comprar el ácido MCPB o ácido peracético para la epoxidación a gran escala [Rüsh gen. M, Klass y Warwel. S, 1997]. Empleando las condiciones de reacción adecuadas puede llegarse a obtener un 100% de epoxidación de los diferentes ácidos grasos insaturados y aceites.

Las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación mediante el método quimioenzimático en el presente trabajo, se han seleccionado de acuerdo a lo reportado previamente por el grupo de trabajo y lo encontrado en la bibliografía; se emplea tolueno como disolvente pues de entre distintos disolventes ensayados para la generación de perácidos empleando enzimas, los más altos rendimientos han sido observados en disolventes no polares; estos resultados concuerdan con lo observado de que las lipasas se desempeñan mejor para propósitos de síntesis en disolventes inmiscibles en agua [Björkling, 1990].

La mezcla de reacción resultante son los triglicéridos epoxidados deseados, una pequeña cantidad de ácidos grasos libres epoxidados y desafortunadamente mono y di glicéridos epoxidados, la separación de éstos de los triglicéridos epoxidados es difícil. Esta reacción de perhidrólisis, se soluciona agregando un exceso de ácidos grasos libres debido a que los grupos hidroxilo del centro de glicerol inmediatamente se reesterifican y el producto ya solo consiste de triglicéridos y ácidos grasos libres epoxidados, los cuales pueden ser removidos por lavados con soluciones acuosas básicas [Rüsh gen. M, Klass, Warwel. S, 1999]. Finalmente se propone el peróxido de hidrógeno como agente oxidante porque es amigable al medio ambiente al generar agua como subproducto, además de ser barato y disponible [Schuchardt, 2007]. Cabe mencionar que el intervalo de temperatura propuesto se basa en los mejores desempeños de la enzima sin llegar a la desactivación.

ANTECEDENTES

Comparación Método Quimioenzimático y Reacción de Prilezhaev en aceites naturales.

Tabla 3. Comparación métodos de epoxidación quimioenzimático y Prilezhaev.

Característica	Método Quimioenzimático	Reacción de Prilezhaev
Porcentaje de conversión	> 90%	≈ 80%
Rendimiento	> 90%	> 90%
Reacciones laterales	Perhidrólisis subsanada por la adición de ácido graso libre	Apertura de anillo epóxico e hidrólisis de ésteres
Condiciones de reacción	Suaves	Moderadas
Disponibilidad de reactivos	Fuente renovable y reusable	Buena
Biodegradabilidad del producto de reacción.	Alta	-----
Costo	Más barata (Enzima reutilizable hasta 15 veces)	Moderado
Desactivación de residuos	----	Neutralización
Corrosión de equipo	----	Sí

De acuerdo a las características anteriormente mencionadas, se puede observar porque es preferible emplear el método quimioenzimático en la reacción de epoxidación de aceites naturales, la reacción cumple con ciertos parámetros de la química verde al no emplear tantos pasos en la reacción (neutralización de residuos) y emplear un recurso de origen natural y renovable que tiene la posibilidad de ser reutilizable; el método quimioenzimático presenta mayor selectividad con mayores porcentajes de conversión en buenos rendimientos sin presentar reacciones laterales.

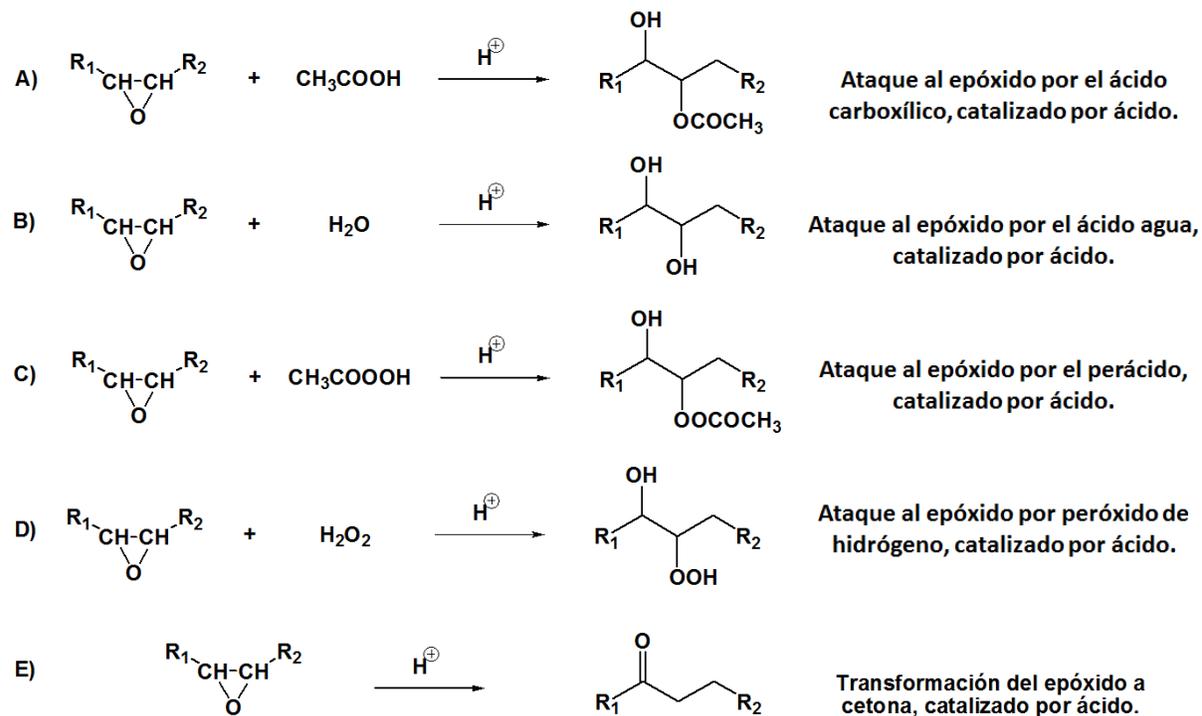
Reacciones laterales de la reacción de Prilezhaev en aceites naturales.

La presencia de un ácido mineral fuerte es la principal causa de la formación de reacciones laterales en el aceite natural debido a que facilita las reacciones de apertura del anillo epóxico

ANTECEDENTES

generando como subproductos: dioles, hidroxísteres, estóridos y otros dímeros; lo anterior disminuye los rendimientos de reacción y es evidencia de una pobre selectividad en la reacción.

A continuación se muestran las reacciones laterales más comunes que suelen ocurrir en la epoxidación de aceites naturales [Petrovic Z.S et al, 2001]:



Esquema 9. Reacciones laterales en aceites naturales, catalizadas por ácido.

2.2.3.1 Novozima 435[®]

Las enzimas son los catalizadores que ocupan los organismos vivos para acelerar sus procesos bioquímicos, su actividad catalítica no se limita al medio natural dentro del organismo vivo sino que han sido aisladas y colocadas en medios acuosos y orgánicos para promover reacciones específicas.

Actualmente las enzimas se emplean en diversos procesos tecnológicos a escala industrial, se aprovecha su quimioselectividad y regioselectividad, de tal forma que se reducen los pasos de reacción de las síntesis orgánicas. Dentro del área de polímeros la aplicación de las enzimas

ANTECEDENTES

aporta diversas ventajas como condiciones de reacción suaves de presión, temperatura y pH, siendo reacciones eficientemente energéticas. Las enzimas además entran dentro del área de la química verde por considerarse catalizadores no tóxicos, que pueden tener altas demandas comerciales, ecológicas y biomédicas.

Las enzimas se clasifican en seis grupos, tres de los cuales se han reportado útiles dentro del área de la síntesis de polímeros: oxireductasas, transferasas e hidrolasas; entre estas últimas se encuentran las lipasas, su papel natural es la hidrólisis de los ésteres de los ácidos grasos en interfaces agua – lípido. Todas las lipasas muestran similitudes estructurales y funcionales sin importar el organismo a partir del cual fueron aisladas presentando así una estructura α - β hidrolasa plegable con una triada catalítica.

Candida Antarctica Lipasa B (CALB)

La levadura basidomicetos de la *Candida Antarctica* fue aislada por primera vez en Antartica, produce dos tipos de lipasas, la A y la B, ambas han sido purificadas y caracterizadas siendo una muy diferente de la otra. La lipasa B es menos termoestable pero es activa a una gran cantidad de ésteres, incluidas las aminas y tioésteres; consiste de 317 aminoácidos y se trata de una enzima globular de 33kD, sus dimensiones son 30 Å x 40 Å x 50 Å y su triada catalítica está conformada por Ser105 – His224 – Asp187, el sitio catalítico de la enzima es profundo y angosto, características a las que se le atribuye la especificidad del sustrato y la pronunciada estéreo-especificidad en la lipasa. Es producida industrialmente mediante una fermentación sumergida de un microorganismo de *Aspergillus* genéticamente modificado, es comercializada en una formulación líquida así como de manera inmovilizada con el nombre de Novozima 435.

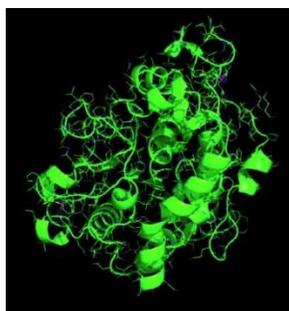


Imagen 1. Estructura 3D de la Lipasa B de la *Candida antarctica*.

ANTECEDENTES

Estudios de su forma cristalina han indicado que su sitio activo está formado por dos canales, uno largo que acepta la parte del acilo y otro angosto que ancla la porción del alcohol de la estructura.

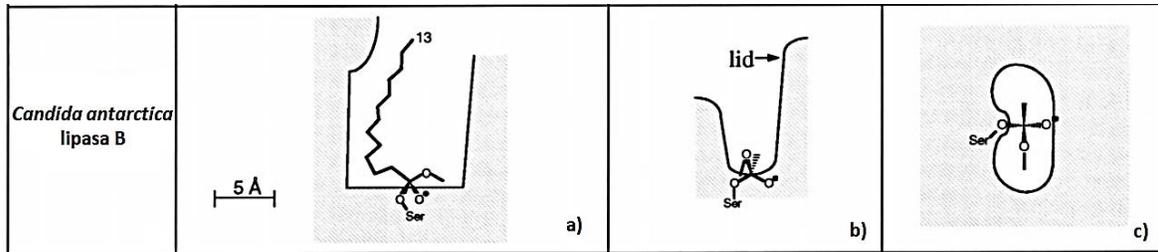


Figura 2. Representación del sitio activo de la enzima lipasa B de la *Candida antarctica*. a) Vista de lado, b) Vista frontal y c) Vista desde arriba [Schmid et al, 1998].

Inmovilización de Enzimas

Mediante la inmovilización, las enzimas se sujetan a cierto tipo de soportes sin perder su actividad catalítica; una enzima es inmovilizada por distintas razones ya sea para estabilizarla, para mejorar su desempeño incrementando el área de contacto de la enzima y el sustrato, o para hacer posible su recuperación y reúso en otras reacciones.

La unión entre la enzima y el soporte o matriz puede llevarse a cabo mediante distintos métodos dependiendo de las características físicas y mecánicas del soporte y la naturaleza de la enzima. Algunas de las características más buscadas en soportes para enzimas son: fuerza mecánica, gran área superficial, hinchamiento controlado y un balance ideal entre hidrofilia e hidrofobicidad. Dentro de las técnicas para la colocación de la enzima en la matriz o soporte se tienen: adsorción física, enlace covalente, enlace iónico y el atrapamiento. Para las lipasas, debido a su alta hidrofobicidad superficial, el método más comúnmente empleado es la adsorción física en soportes hidrofóbicos [Loos, 2011].

La Novozima 435 es un ejemplo de adsorción física de la enzima sobre una superficie porosa, Lewitat VP OC 1600, una resina de polimetilmetacrilato entrecruzada con divinilbenceno, el tamaño del poro del soporte es de 140-170 Å así que se espera que la enzima quede atrapada en los poros del soporte [Loos, 2011]. Una desventaja que se tiene de este tipo de adsorción es que el proceso de fijación es reversible y pueden separarse ambos componentes.

ANTECEDENTES

Reacciones de apertura de anillo epóxico

En general las reacciones de apertura de anillo epóxico pueden llevarse a cabo en condiciones ácidas o básicas, el producto generado se obtiene mediante una reacción SN_2 en donde el ataque del nucleófilo generalmente se da en el carbono menos impedido. Bajo condiciones ácidas la reacción de apertura de anillo epóxico se asemeja más a una reacción SN_1 y el nucleófilo tiende a atacar al carbono más sustituido del anillo epóxico [Williams et al, 2005], de forma que puede favorecerse la formación de un solo producto.

Como anteriormente se mencionó, los epóxidos en la química orgánica son moléculas importantes debido a su alta reactividad y su posibilidad de ser usados como materiales de inicio; su importancia en los aceites naturales radica en la obtención de productos polimerizables a partir de sus estructuras epoxidadas; las principales reacciones de funcionalización de aceites naturales epoxidados consisten en la introducción de aminas y alcoholes a la estructura de los aceites naturales, con el fin de mejorar sus propiedades térmicas y oxidativas así como para la obtención de polioles y su posterior transformación a poliuretanos. Sin embargo, las reacciones de apertura de anillo epóxico no se limitan a alcoholes y aminas, en la actualidad se han obtenido productos de apertura de anillo epóxico en aceites naturales con grupos acilos, tioéteres y anhídridos [Erhan et al, 2006]; la funcionalización de aceites naturales con diversos nucleófilos es un tema que ha tomado relevancia en los últimos años, el estudio de sus productos y aplicaciones recién empieza a cobrar importancia en la química de los polímeros y la ciencia de materiales. En el presente trabajo se planteó la funcionalización del Aceite de Linaza epoxidado con Xilitol.

2.3 Funcionalización con Xilitol.

El Xilitol es un poliol natural de cinco átomos de carbono, se encuentra distribuido naturalmente en una gran variedad de hongos, vegetales y frutas e incluso es producido por el ser humano en pequeñas cantidades. En los últimos veinte años el estudio del Xilitol ha permitido entender su acción y metabolismo en el ser humano. El Xilitol tiene dos importantes usos para el ser humano [da Silva S.S y Chandel A.K., 2012], una es la alimentación parenteral para la que es recomendado debido a que presenta una acción anticatabólica, y la segunda es como endulzante en la dieta normal del ser humano e incluso en la de los diabéticos, debido a sus propiedades anticariogénicas y a que algunas pasos de sus metabolismos son independientes de la insulina. Se han encontrado estudios sobre el efecto del Xilitol en la disminución de la

ANTECEDENTES

caries dental, inhibe el crecimiento de la bacteria cariogénica *Streptococcus mutans* y algunas otras bacterias relacionadas con la cavidad bucal. También se sabe que aporta menos calorías y no eleva los niveles de azúcar en la sangre, aumenta la absorción de calcio en el sistema digestivo, aumenta la producción de saliva ayudando a la remineralización y reduce la acidez de la saliva ayudando a disminuir la degradación del esmalte de los dientes.

La obtención a gran escala del Xilitol proviene principalmente de la madera de abedul, de mazorcas de maíz y de paja, así como de algunas plantas con alto contenido de xilano. El xilano es el polímero de la xilosa, este es hidrolizado con ácidos a xilosa una vez que ha sido aislado del material de inicio. Después de aislar y purificar la xilosa, esta se hidrogena a Xilitol, cabe mencionar que el Xilitol también puede obtenerse a partir de la glucosa mediante una transformación enzimática.

En la última década el estudio de la molécula de Xilitol ha ido más allá de los beneficios que otorga al cuerpo humano; ha generado un nuevo campo de investigación en el área de la síntesis de polímeros cuya principal justificante es la necesidad de la búsqueda de materiales (que puedan remplazar a los derivados de recursos fósiles) útiles en aplicaciones industriales y médicas con cierto grado de biodegradabilidad y biocompatibilidad al organismo respectivamente [Galbis y Muñoz-Guerra, 2006]. Lo anterior es de suma importancia para el área de los materiales poliméricos, pues la propiedad de biodegradabilidad es una característica buscada en la generación de nuevos productos, con el objetivo de seguir contribuyendo a la comunidad científica en la creación de nuevos materiales no dañinos al medio ambiente.

Es bien sabido que los polímeros con porciones hidrofílicas en sus unidades repetitivas poseen cierto grado de biodegradabilidad, considerar moléculas de origen natural representa un beneficio adicional al polímero en cuestión debido a los bajos costos de las materias primas, su disponibilidad y las propiedades impartidas a los productos, como una estereoquímica definida [Galbis et al, 2006].

La molécula de Xilitol ha sido empleada en la síntesis de diversos tipos de polímeros con el objetivo de inducir biodegradabilidad a los productos resultantes; se han obtenido policarbonatos a base de carbohidratos [Galbis y Muñoz-Guerra, 2005], en donde se observó la mayor biodegradabilidad de los productos a base de Xilitol con respecto a los del L-arabinitol; ha sido empleada en la síntesis de poliamidas [Galbis y Muñoz-Guerra, 2004] y poliésteres [Galbis et al, 2004], siendo los productos susceptibles a degradación hidrolítica y se han

ANTECEDENTES

obtenido polioles a base de ácido sebácico y Xilitol [Bruggeman et al, 2008] con pruebas de alta biodegradabilidad y biocompatibilidad in vivo. En los trabajos mencionados en este apartado, la manipulación química comienza con la xilosa, en la cual mediante una serie de reacciones, los grupos hidroxilos secundarios son protegidos y posteriormente es reducido el grupo aldehído, para convertirlo en Xilitol con hidroxilos secundarios protegidos. Esta es la manera en la que posteriormente se utiliza para incorporarlo a las estructuras anteriormente mencionadas.

En el presente trabajo se propone utilizar a la molécula de Xilitol sin alguna modificación química previa, dentro del área de la química de los polímeros y la ciencia de los materiales, al emplearlo como nucleófilo para adicionarlo a las cadenas de ácidos grasos del Aceite de Linaza mediante una reacción de apertura de anillo epóxico, aprovechando la mayor reactividad de sus hidroxilos primarios. La propuesta es que en una primera etapa, que llamaremos funcionalización, el Xilitol se una al triglicérido vía apertura nucleofílica de los anillos epóxicos, utilizando como catalizador al $ZnCl_2$. Éste, al coordinarse con el oxígeno de los epóxidos aumentará el carácter electrofílico de los carbonos del anillo permitiendo que los hidroxilos primarios de la estructura del Xilitol actúen como nucleófilos adicionándose al anillo epóxico [Reedijk J. et al, 2003]. La reacción de funcionalización generará un producto estable y homogéneo, completamente natural a partir de productos renovables el cual tendrá características importantes para el área de la ciencia de los polímeros, como son un alto contenido de hidroxilos y alta polaridad de la estructura. Además se trata de una reacción de funcionalización novedosa, puesto que hay un número muy limitado de trabajos que estudien la funcionalización de aceites naturales con nucleófilos de origen natural como la cisteamina [Stemmelen et al, 2011] y recientemente el tetrahidrofurano [Clark et al, 2014]; abundan los trabajos en los que se usan agentes nucleofílicos reticulantes o funcionalizantes sintéticos. De aquí la importancia de la reacción de funcionalización propuesta y las posibles aplicaciones del producto reticulado obtenido en una segunda etapa. Se espera que los productos obtenidos presenten cierto grado de biodegradabilidad por lo anteriormente mencionado, sin embargo no se evaluara esta propiedad en los productos obtenidos del presente estudio.

Catalizador de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) empleado en las reacciones de funcionalización.

Dentro de las reacciones de funcionalización de los aceites naturales epoxidados, hay una diversa cantidad de catalizadores empleados para llevar a cabo la introducción de distintos grupos funcionales mediante la apertura de los anillos epóxicos. Generalmente se emplean ácidos de Lewis (duros y blandos) para su coordinación con el oxígeno del epóxido, lo que hace

ANTECEDENTES

más nucleofílicos a los carbonos del mismo, siendo éstos susceptibles a ataques nucleofílicos por diversos grupos funcionales.

Dentro de los catalizadores mayormente empleados se encuentran el ácido tetrafluorobórico (HBF_4), el cual se ha empleado para la introducción de diversos alcoholes a la estructura del aceite de soya epoxidado [Dai, et al, 2009] así como en la síntesis de poliuretanos a base de trioleína [Zlatanovic et al, 2002]. Otro catalizador es el eterato de fluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), el cual se ha empleado para polimerizaciones mediante la apertura de anillo epóxico del aceite de soya epoxidado [Erhan y Liu, 2010], así como para la obtención de poliuretanos a base de aceites naturales epoxidados [Clark y Hoong, 2014] y en la introducción de anhídridos al aceite de soya epoxidado [Sharma et al, 2008]. El triflato de aluminio [$\text{Al}(\text{OTf})_3$] ha sido empleado para propósitos similares en la introducción de alcoholes a anillos epóxicos [Williams y Lawton, 2006], sin embargo la mayoría de sus usos han sido en moléculas distintas a los aceites naturales epoxidados [Pizzo y Vaccaro, 2004]. Finalmente como era de esperarse, el uso de ácidos como el perclórico (HClO_4) [Sharma et al, 2006] y el sulfúrico (H_2SO_4) [Kong et al, 2012] han dado evidencia de ser buenos catalizadores para la funcionalización de epóxicos sintéticos y de aceites naturales.

El catalizador de cloruro de Zinc (ZnCl_2) es un reactivo accesible y de bajo costo a comparación de los catalizadores anteriormente mencionados; se ha comprobado que es un catalizador eficiente en la introducción de grupos amino e hidroxilos a la molécula del aceites naturales epoxidados, siendo el más efectivo a comparación de aquellos ácidos de Lewis más duros como el BF_3 [Biswas et al., 2005].

Aquellos catalizadores que son ácidos de Lewis de mayor dureza que el ZnCl_2 se coordinan con los oxígenos de los anillos epóxicos muy fuertemente, y por lo tanto activan al grupo epóxico más de lo deseado generando reacciones de entrecruzamiento debido a la mayor reactividad de los átomos de carbono del anillo. En cambio el ZnCl_2 se coordina con la fuerza necesaria para permitir solo la apertura de los anillos epóxicos.

El ZnCl_2 ha sido empleado también para la introducción de alcoholes a la estructura de aceites naturales [L. Durán Pachón et al, 2003] al igual que otras sales de Zinc (II) como el bromuro de zinc ZnBr_2 y el perclorato de zinc $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ siendo todos eficientes y generando productos en altos rendimientos. En el grupo de trabajo del LIDMA, se estudió el ataque nucleofílico controlado del grupo amino al ALE empleando ZnCl_2 como catalizador con excelentes

ANTECEDENTES

rendimientos. Debido a esta experiencia se planteó usar el $ZnCl_2$ como catalizador en el presente proyecto para la funcionalización del ALE con Xilitol.

2.4 Polimerización de aceites naturales funcionalizados.

Dentro de las diversas técnicas de polimerización el método para la obtención de resinas epóxicas, se basa en el curado o entrecruzamiento por calor. Los monómeros a temperatura ambiente son líquidos viscosos y una vez sometidos a temperaturas específicas, estos se endurecen generando polímeros reticulados o resinas, que consisten en redes tridimensionales entrecruzadas. Los tipos de polímeros reticulados mediante esta técnica son los poliésteres, fenólicos y epóxicos.

Resinas epóxicas.

Los grupos epóxicos e hidroxilos son los puntos de reticulación en las resinas epóxicas. El grupo epóxico es susceptible a ataques de apertura de anillo que son favorecidos a altas temperaturas. Una resina epóxica contiene al menos un grupo epóxico en la molécula situado en los extremos, como parte de un ciclo o en el centro de sus cadenas. La polimerización por apertura de anillo y el entrecruzamiento de las resinas epóxicas pueden ser de dos tipos: 1) mediante la homopolimerización catalizada y activada térmica o fotoquímicamente; y 2) mediante reacciones puente en donde se agrega un agente de entrecruzamiento co-reactivo, o endurecedor, que usualmente se adiciona para regular las propiedades de la resina, como pueden ser las mecánicas, hidrofóbias o hidrofílicas, ópticas, entre otras. En la reacción de homopolimerización se llevan a cabo reacciones de eliminación del átomo de oxígeno del anillo epóxico empleándose o no catalizadores ácidos o básicos, o la reacción puede ser fotoiniciada [Hamerton I., 1996]. Para el caso de la reacción de incorporación de agentes reticulantes, o reacciones puente, lo que ocurre es un ataque nucleofílico a uno de los carbonos del anillo epóxico por algún grupo reactivo del agente reticulante, como aminas, alcoholes o anhídridos; se obtienen diferentes productos de ambos tipos de reacciones de polimerización, la principal diferencia es que la red obtenida por homopolimerización solo involucra a los monómeros epóxicos entrecruzados, mientras que la obtenida por incorporación está en función de dos componentes, lo que le permite incorporar modificaciones a la cadena. Generalmente para el proceso en el que se usan agentes reticulantes, se hace una mezcla de este agente con el monómero epóxico en proporciones definidas, y con solo calentamiento, con o sin catalizadores, se forma la resina. Sin embargo, hay ocasiones en que los agentes reticulantes poseen temperaturas de ebullición o de descomposición cercanas a la temperatura de curado [López-Téllez et al, 2008]. Por lo que se suele acudir primero a la funcionalización del aceite

ANTECEDENTES

epoxidado con el agente reticulante, permitiendo obtener una estructura intermedia estable (monómero) que posee a ambos componentes unidos covalentemente. Generalmente este monómero permite previo a ser curado, poder ser mezclado con distintos agentes reforzantes para preparar compuestos poliméricos, si fuera el caso.

En el presente trabajo se propone llevar a cabo el segundo tipo de polimerización, con la diferencia de que no se agregará un agente de entrecruzamiento de la manera tradicional en la que se hace una mezcla homogénea entre el monómero epóxico y el agente entrecruzante y por posterior calentamiento se obtiene la resina; en el presente caso, como existe una inmiscibilidad entre el aceite epoxidado y el Xilitol, no es posible usar este método tradicional. Por lo que se planteó primero funcionalizar el Aceite de Linaza epoxidado vía uno de los hidroxilos primarios del Xilitol para obtener de esta manera un intermediario estable (monómero), que contuviera a las dos moléculas sin problemas de separación de fases. El objetivo de la funcionalización al 50% en la estructura es para inducir una reticulación intramolecular con los anillos epóxicos remanentes en la estructura del Aceite de Linaza y el ataque de apertura por parte de los hidroxilos primarios del Xilitol el cual ya se encuentre presente en la molécula.

Durante la etapa del proceso de curado, la polimerización se favorece por los sitios reactivos presentes en la estructura, el peso molecular del polímero en crecimiento incrementa hasta que todos los monómeros están conectados mediante al menos un enlace y se forma una red; en este punto, conocido como punto de gel, el polímero posee un peso molecular alto y unos cuantos entrecruzamientos y por lo tanto se comporta como un termoplástico de alto peso molecular. A partir del punto de gel, el entrecruzamiento comienza a ser el proceso dominante debido a la falta de monómeros libres; el entrecruzamiento involucra enlaces de intercambio de sitios reactivos entre cadenas ya sea de los epóxidos o de sitios reactivos secundarios y se produce una red en crecimiento que disminuye la movilidad de los segmentos de cadena. El crecimiento de cadena resulta en una estabilidad térmica y mecánica de la estructura resultando en un incremento en el módulo, temperatura de transición vítrea y temperaturas de degradación. A un determinado grado de entrecruzamiento, el peso molecular de la estructura excede el peso molecular al cual la estructura es estable como goma y la materia se transforma a un vítreo, conocida como etapa de vitrificación; en el estado vítreo la movilidad de los reactantes está completamente restringida, cuando la reacción de entrecruzamiento consume todos los sitios reactivos disponibles la estructura se vuelve dura e insoluble debido al alto grado de enlaces interconectados.

ANTECEDENTES

Los polímeros reticulados tienen una gran cantidad de aplicaciones en diversos sectores industriales y de la construcción, desde la obtención de las primeras resinas epóxicas en 1891 [Clayton M., 1988] a la actualidad, la cantidad de aplicaciones y su producción ha ido en aumento. Dentro de las principales aplicaciones de las resinas epóxicas se tienen su uso para recubrimientos de superficies, su aplicación en electrónica y dispositivos eléctricos, para la formación de composites como adhesivos, dentro la construcción en suelos así como en las áreas de utillaje y colada. Específicamente los de alta constante dieléctrica, suelen ser requeridos para generar composites de baja constante crítica con partículas de carbono.

Los productos obtenidos dentro del presente proyecto tienen la ventaja de poder ser utilizados en las aplicaciones anteriormente mencionadas, siendo un producto que proviene de compuestos naturales, mediante un proceso de química verde y con la ventaja de ser biodegradable y de baja toxicidad al ser humano y al ambiente; además puede llegar a ser un candidato a poseer propiedades de conducción una vez que haya sido mezclados con partículas conductoras, abriendo una nueva gama de aplicaciones dentro del área de la ciencia de los materiales.

2.5 Técnicas de caracterización

En el presente apartado se discutirá el fundamento de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo así como su uso en el proyecto.

2.5.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

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 proyecto se hizo uso de la Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno y carbono-13 (^1H y ^{13}C RMN).

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (^1H RMN)

Un átomo de hidrógeno puede visualizarse como una esfera de carga positiva que gira sobre su propio eje, al girar su carga se comporta como una corriente eléctrica generando un campo

ANTECEDENTES

magnético en forma de espira de alambre alrededor de él, a esto se le conoce como momento magnético.

Los momentos magnéticos en el átomo de hidrógeno están orientados al azar, cuando este se somete a un campo magnético externo pueden orientarse ya sea en el sentido del campo externo (espín alfa, α - estado de energía más bajo) o en sentido contrario a este (espín beta, β - estado de energía más alto). Cuando un hidrógeno interacciona con un fotón de la cantidad de energía electromagnética adecuada, el espín puede cambiar de α a β o viceversa, cuando esto sucede se dice que el núcleo está en resonancia. Mientras están bajo la influencia del campo magnético, los hidrógenos se irradian con una frecuencia de radio que les permite cambiar la orientación relativa de su espín, la absorción de energía requerida es registrada por un espectrómetro de RMN para la obtención del gráfico correspondiente.

Los hidrógenos de un compuesto orgánico no se encuentran aislados, están rodeados de una nube electrónica que apantalla al campo magnético externo, los electrones que se encuentran girando alrededor del núcleo generan un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo, apantallando al núcleo. Lo anterior genera que el campo magnético en el núcleo sea más débil y deba aumentarse la intensidad de campo magnético externo para obtener la resonancia deseada a una frecuencia dada. Sin embargo esta característica es la que permite que la RMN sea un éxito al identificar sustancias, pues los hidrógenos con entornos químicos diferentes están apantallados de manera desigual y absorben la radiación a intensidades de campo magnético diferentes, así las estructuras diversas y complejas de las moléculas orgánicas pueden ser diferenciadas.

En el presente trabajo la ^1H RMN se empleó además de para la caracterización de los compuestos obtenidos, para el cálculo de los porcentajes de epoxidación y funcionalización del ALE, y los monómeros obtenidos.

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

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

ANTECEDENTES

En la espectroscopia de transformada de Fourier se irradia a los núcleos con pulsos de radiofrecuencia 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" o FID por sus siglas en inglés, la espectroscopia de transformada de Fourier computa el espectro a partir del FID.

La interpretación de un espectro de ^{13}C RMN es más sencilla que la de ^1H RMN, en este caso se identifica el número de señales presentes, pues indica la cantidad de tipos de carbonos diferentes en la molécula. Los desplazamientos químicos ya que sugieren el tipo de grupo funcional al que pertenecen y el área de los picos, cuando se tiene la fórmula integrada, para saber la cantidad de carbonos de cada tipo.

2.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Los fotones en el infrarrojo no tienen la energía suficiente para producir transiciones electrónicas, pero generan que los átomos vibren respecto a los enlaces que los unen. Las moléculas están formadas por átomos, los cuales se unen mediante enlaces químicos y el sistema en general puede verse como conjunto de esferas y resortes que se encuentran en constante movimiento, este movimiento tiene dos componentes, las vibraciones de flexión y las de estiramiento, ambas dependen no solo de la naturaleza de los enlaces sino del ambiente general de la molécula.

No todas las vibraciones necesariamente generan una banda de absorción en el Infrarrojo, esto ocurre cuando la vibración causa un cambio en la distribución de la carga dentro de la molécula, y esto ocurre solamente cuando ésta presenta un momento dipolar.

Una molécula no lineal con n átomos generalmente tiene $3n-6$ modos de vibración fundamental, sin embargo un espectro de infrarrojo también presenta las combinaciones y múltiplos de estos modos fundamentales de vibración, por lo que incluso en los compuestos más sencillos, un espectro de infrarrojo presenta muchas absorciones diferentes y no solo una por cada enlace. Cuando un sistema de 3 átomos es parte de una molécula mayor, es posible

ANTECEDENTES

tener vibraciones que implican movimientos de los átomos fuera del eje de enlace, se distinguen 4 tipos específicamente:

- Tijera (Cizalleo): Los dos átomos unidos a un átomo central se acercan y alejan uno del otro deformando el ángulo de valencia.
- Balanceo (Mecimiento): La unidad estructural se balancea en el plano de simetría de la molécula.
- Abanico (Alabeo): La unidad estructural se balancea en el plano perpendicular al de simetría de la molécula.
- Torsión: La unidad estructural gira en vaivén alrededor del enlace que la une con el resto de la molécula.

La espectroscopia de infrarrojo es una espectroscopia de absorción, mide la cantidad de radiación absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz e involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales, de torsión y flexión de los átomos en una molécula, debido a que estos son característicos para conjuntos de átomos establecidos, es posible determinar los grupos funcionales presentes en un compuesto determinado.

En el presente proyecto se hizo uso de la Espectroscopia de Infrarrojo para la caracterización de los productos de reacción (ALE, ALE-Xil-50%, ALE-Xil-98%, PALE-Xil-50% y PALE-Xil-98%), así como para el cálculo de los porcentajes de funcionalización, el seguimiento de las reacciones de funcionalización y el seguimiento de las reticulaciones de los monómeros.

2.5.3 Análisis Térmicos (DSC-TGA)

Los análisis térmicos implican una serie de técnicas que miden las propiedades físicas de una muestra en función de la temperatura. De manera general en todas ellas la muestra se calienta a una velocidad determinada en un ambiente controlado y los cambios en las propiedades específicas de la muestra se monitorean en respuesta a los cambios de temperatura.

En el presente trabajo se hizo uso de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la Termogravimetría (TGA) para la caracterización del ALE, el seguimiento de la reticulación de los monómeros y la caracterización de los productos de reticulación.

ANTECEDENTES

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El DSC es la técnica calorimétrica más empleada, en ésta la muestra y su referencia se someten a cambios de temperatura programados con precisión; los cambios físicos y químicos de la muestra son considerados transiciones térmicas debido a la liberación o absorción de calor. Cuando lo anterior sucede se adiciona energía térmica a la muestra o a la referencia para mantenerlas en equilibrio a una misma temperatura y la transferencia de energía requerida es registrada de tal forma que los cambios físicos y químicos de la muestra se observan en un termograma en forma de picos exotérmicos u endotérmicos, o como cambios de pendiente de la línea base.

El DSC puede medir tanto la temperatura como la entalpía de una transición o calor de reacción, también es útil para el seguimiento de reacciones inducidas térmicamente y para determinar constantes térmicas o cinéticas de reacción, ya que las áreas de los picos de los termogramas están relacionados directamente con los cambios en la entalpía de reacción.

Termogravimetría (TGA)

La TGA proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas, también pueden registrarse cambios de peso con respecto al tiempo en el caso de deshidrataciones o descomposiciones.

Los cambios de peso se deben al rompimiento de enlaces físicos o químicos propiciados al someter a la muestra a altas temperaturas, las curvas termo gravimétricas son características de un compuesto debido a la secuencia única de sus transiciones físicas en intervalos definidos de temperatura. En el presente proyecto la técnica fue útil para verificar la estabilidad de los productos obtenidos en cada de las etapas y seguimientos de reacción.

2.5.4 Constante Dieléctrica

La espectroscopia dieléctrica mide la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia y/o temperatura, es sensible a especies que presentan un dipolo o cargadas localizadas y la información que puede dar está relacionada a la cinética de reticulación y a las interacciones

ANTECEDENTES

internas de los movimientos moleculares y de relajación de un compuesto. En el intervalo de frecuencias que va de 10^6 MHz a 10^3 GHz la información obtenida por la técnica es la relajación de momentos dipolares, que es lo que se piensa medir en el presente trabajo para cada uno de los polímeros obtenidos.

La materia presenta cargas internas que se encuentran dispuestas de acuerdo a su tipo de átomos y enlaces; cuando la muestra se somete a un campo eléctrico externo, las cargas en la materia se perturban, ya sea que se encuentren libres o ligadas a los átomos presentes, se orientan en dirección del campo externo y una vez alineadas estas presentan un campo eléctrico interno; se dice entonces que el material está polarizado y la respuesta dependerá del tipo de cargas y el intervalo temporal de la perturbación externa.

La polarización por orientación de dipolos es evidente en materiales que en ausencia de un campo aplicado y debido a su estructura, poseen momentos dipolo permanentes que se encuentran orientados al azar, y cuando un campo eléctrico se aplica a la muestra, sus dipolos tienen a alinearse con el campo externo aplicado. Los polímeros sintetizados en el presente trabajo pueden presentar este tipo de polarización, siendo así posible la medición de sus constantes dieléctricas al colocar la muestra en un sistema de placas paralelas al cual se le aplica un voltaje manteniéndose una intensidad de campo eléctrico.

La constante dieléctrica puede verse como un parámetro que indica la capacidad de almacenamiento de carga en un material dieléctrico, entre mayor sea su valor, mayor la capacidad de almacenamiento de carga (energía).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPITULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Equipos utilizados

Los productos obtenidos se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas de RMN ^1H y ^{13}C , las cuales se llevaron a cabo en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM, así como por FT-IR llevada a cabo en los Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) campus el Rosedal de la Facultad de Química de la UAEM junto con las técnicas térmicas DSC-TGA al igual que la medición de la constante dieléctrica de los polímeros reticulados (resinas). Los DSC a bajas temperaturas y las mediciones de viscosidad, se realizaron en el CIMAV, Chihuahua y en la Facultad de Ciencias, UAEM, respectivamente.

- **Espectroscopia Infrarroja**

Se utilizó un espectrómetro FT-IR SHMADZU, modelo IRPrestige-21, con una ventana espectral de $4500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, a una resolución de 8 cm^{-1} con 32 barridos para el caso de Transmitancia; y de 4 cm^{-1} de resolución para el caso de Absorbancia.

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

Se utilizó un espectrómetro Varian de 300 MHz, empelando TMS como estándar interno.

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

Esta técnica fue empleada para 1) establecer las condiciones de reticulación de los monómeros funcionalizados, 2) dar seguimiento a la formación de los polímeros obtenidos hasta el máximo grado de reticulación; 3) obtener sus transiciones térmicas. Para los dos primeros puntos los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno (100 ml/min) con un intervalo de temperatura de $25\text{ - }550\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$. El equipo empleado fue un módulo

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

TGA acoplado a DSC, SDT Q600 de T.A Instruments. Para el tercer punto se utilizó un equipo DSC modelo Q 200 de TA Instruments, con crisoles sellados de aluminio, atmósfera de argón, de -30 a 150 °C y 10°/min.

- Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica se empleó para determinar la temperatura de descomposición de los polímeros (T_{10}), las condiciones y equipo empleado, fue lo mismo descrito para los análisis DSC de los puntos 1) y 2).

- Medición de la constante dieléctrica

Para la medición de la constante dieléctrica de ambos polímeros, se utilizó un equipo Agilent E4991A. 1MHz-3GHz RF Impedance, a temperatura ambiente y calibrado con Teflón y Poliestireno.

- Medición de las Viscosidades

Se empleó un equipo Modular Advanced Rheometer System, HAAKE MARS. Thermo Scientific. Las mediciones se realizaron a 20°C por 180 segundos para las muestras ALC y ALE y por 300 segundos para las muestras ALE-Xil-50% y ALE-Xil-98%.

3.2 Disolventes y Reactivos

Los reactivos y disolventes empleados en el presente trabajo fueron adquiridos de distintos proveedores de acuerdo a la siguiente tabla, en su mayoría fueron empleados sin previa purificación o tratamiento alguno.

Tabla 4. Disolventes y reactivos empleados en el presente trabajo.

No.	Nombre del Reactivo o disolvente.	Grado de pureza (%)	Compañía de Adquisición.
1	Aceite de Linaza*	99.9	Sigma Aldrich

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2	Acetato de Etilo.	99.8	JK Baker.
3	Acetona.	99.9	Sigma Aldrich.
4	Ácido Clorhídrico.	99	JK Baker.
5	Ácido Oleico.	≥99	Sigma Aldrich.
6	Alcohol Isopropílico	99.9	Fermont.
7	Alúmina	Grado 1, pH 4.2-4.6, Tamaño de partícula 50-200 µm	Sigma Aldrich.
8	Bicarbonato de Sodio.	99.7	JK Baker.
9	Cloruro de Sodio (NaCl)	99.5	Productos Monterrey.
10	Cloruro de Zinc (ZnCl), anhidro.	99.9	Sigma Aldrich
11	Diclorometano.	99.8	Merk.
12	Novozima 435 ®	99.9	Sigma Aldrich
13	N- Metilpirrolidona*	99.5	Sigma Aldrich
14	Peróxido de Hidrógeno	30 % en agua	Sigma Aldrich
15	Sulfato de Magnesio Anhidro.	99.5	Fermont.
16	Tolueno.	99.9	Sigma Aldrich.
17	Xilitol	99	Sigma Aldrich

*El aceite de linaza se hizo pasar por una columna de alúmina para eliminar el estabilizante (naftenato de plomo) con el que es envasado, la N-Metilpirrolidona se secó con cloruro de calcio antes de emplearse como disolvente en la reacción de funcionalización.

3.3 Cálculo de peso molecular y dobles enlaces del aceite.

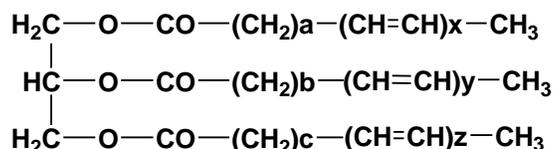
Como se ha mencionado en los antecedentes, el aceite de linaza presenta en su mayoría ácidos grasos insaturados unidos al glicerol, el cálculo de insaturaciones en la estructura es de suma importancia para la reacción de epoxidación, pues junto con el peso molecular del mismo, permitirá conocer la cantidad de reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción; además el peso molecular de la estructura final dará evidencia de la obtención del producto deseado.

El cálculo del peso molecular y la cantidad de dobles enlaces del aceite de linaza se obtiene del espectro de ¹H RMN mediante un método desarrollado por el Dr. Joseph Nathan y el Dr. Díaz [Nathan J. y Díaz E., 1980] en el cual se consideran las señales correspondientes a los hidrógenos de la estructura del aceite de linaza y sus respectivas integraciones para conocer la información necesaria.

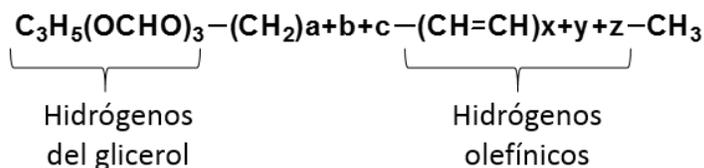
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En primer lugar se hará el desglose de la fórmula para el cálculo del peso molecular y dobles enlaces de la estructura y posteriormente se hará uso del espectro de ^1H RMN del aceite de linaza para obtener los datos correspondientes.

Para el cálculo del peso molecular es necesario considerar la siguiente estructura general de un triglicérido:



De la estructura anterior se pueden identificar fácilmente los hidrógenos del glicerol, los olefínicos y los del resto de la estructura, teniendo de manera condensada lo siguiente:



Hidrógenos totales (T):

$$T = 5 + 2(a+b+c) + 2(x+y+z) + 9 \dots\dots\dots [1]$$

Hidrógenos olefínicos (V):

$$V = 2(x+y+z) \dots\dots\dots [2]$$

Si se quisiera calcular el peso molecular de la estructura se tendría de manera general lo siguiente:

$$P.M = 173.1 + 14.072(a+b+c) + 26.038(x+y+z) + 45.1 \dots\dots\dots [3]$$

Para obtener el peso molecular real, sustituyendo [2] en [1] y despejando (a + b + c) se tendría:

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

$$\frac{T - V - 14}{2} = (a+b+c) \text{ ----- [4]}$$

Considerando lo anterior, sustituyendo [4] en [3] y realizando los cálculos correspondientes se tiene lo siguiente:

$$P.M = 173.1 + 14.072 \left(\frac{T - V - 14}{2} \right) + 13.019 + 45.1$$

$$P.M = 120 + 7.036 T + 5.983 V \text{ ----- [5]}$$

Una vez teniendo la fórmula del peso molecular es necesario considerar las integrales de las señales del aceite para el cálculo del mismo.

A continuación se presenta el espectro de ^1H RMN del aceite de linaza (Figura 1).

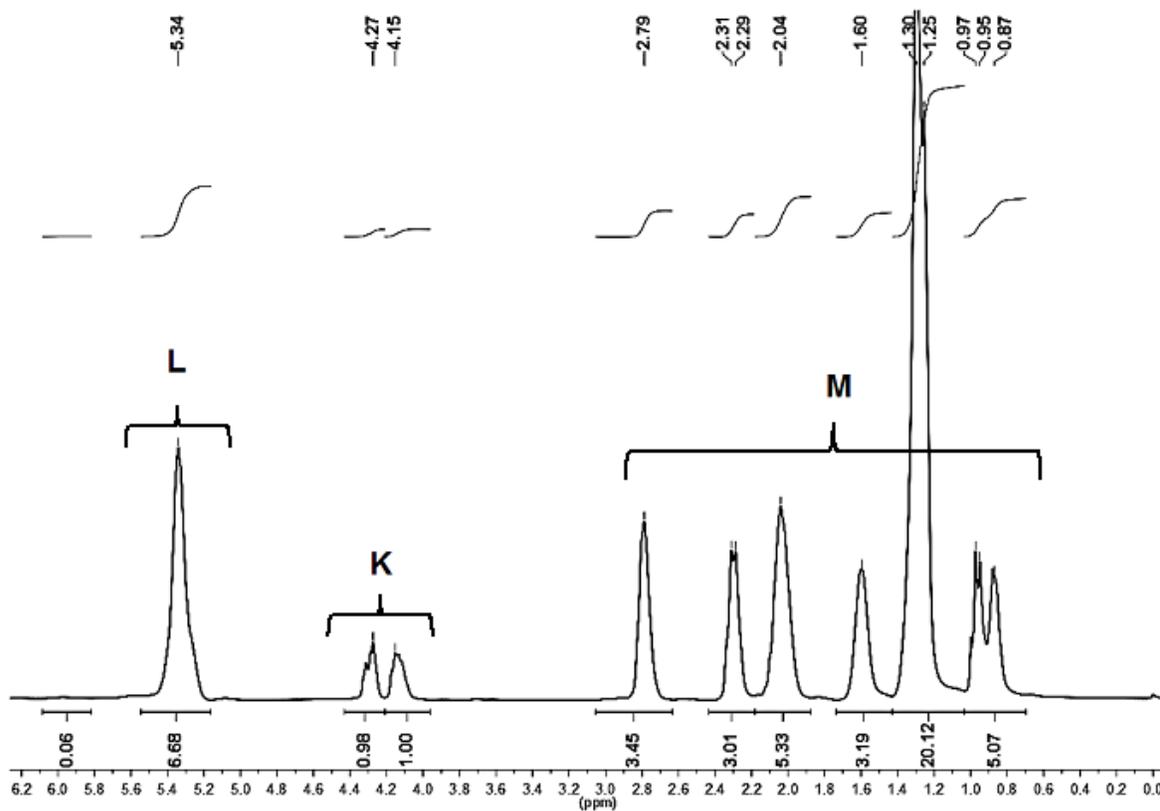


Figura 3. Espectro de ^1H RMN del aceite de linaza puro.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el espectro pueden observarse un par de señales en la región de 4.0 - 4.4 ppm correspondientes a los metilenos del centro del glicerol, el área por hidrógeno puede obtenerse de la suma de la integración de las señales (K), divididas entre 4.

Área por hidrógeno (A):

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

Considerando lo anterior es posible conocer la cantidad de hidrógenos olefínicos tomando en cuenta la integración de la señal en 5.3 ppm (L), correspondiente a este tipo de hidrógenos en la estructura, mediante la siguiente fórmula:

Hidrógenos Olefínicos (V):

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

De la misma manera puede calcularse la cantidad de hidrógenos totales de la suma de las integrales de las señales a campos más altos de 4.2 ppm (M):

Hidrógenos Totales (T):

$$T = \frac{L + K + M}{K / 4}$$

De la información anterior es posible conocer el peso molecular y la cantidad de dobles enlaces del aceite de linaza puro, teniéndose lo siguiente:

Tabla 5. Cálculos obtenidos para el Aceite de Linaza a partir de su espectro de ^1H RMN.

Aceite de Linaza	
Peso molecular	888.86 g/mol
Número de hidrógenos olefínicos	12.5
Numero de dobles ligaduras	6
Número total de hidrógenos	98.65

3.4 Metodología Experimental

El presente trabajo tiene como objetivo la búsqueda de las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización del aceite de linaza epoxidado con Xilitol al 50% para la obtención de los monómeros correspondientes, posteriormente la obtención de los polímeros reticulados (resinas) y finalmente la evaluación de sus constantes dieléctricas. A continuación se presentan los procedimientos y condiciones de reacción empleados para la obtención de los productos correspondientes.

La metodología experimental se conforma de cuatro etapas fundamentales:

1. **Primera etapa:** Epoxidación del aceite de linaza.
2. **Segunda etapa:** Funcionalización del aceite de linaza epoxidado, con Xilitol.
3. **Tercera etapa:** Obtención de los polímeros reticulados (resinas) del aceite de linaza epoxidado funcionalizado con Xilitol.
4. **Cuarta etapa:** Medición de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados (resinas).

En el siguiente capítulo se discutirán los resultados obtenidos de cada una de las etapas de reacción, los cálculos correspondientes al grado de epoxidación y funcionalización de cada producto y las caracterizaciones de los productos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C RMN) e Infrarrojo (FT-IR).

3.4.1 Primera etapa: Epoxidación del aceite de linaza

El aceite de linaza adquirido de Sigma Aldrich, en primer lugar se hizo pasar por una columna de alúmina para eliminar el estabilizante con el que es envasado. Se agregaron a la columna 250 mL y se obtuvieron 120 mL de aceite de linaza sin estabilizantes el cual fue almacenado a bajas temperaturas. A continuación se describe la metodología llevada a cabo para la reacción de epoxidación.

En un vaso de precipitados de un litro se colocaron 100 mL el Aceite de Linaza (0.1 mol), tolueno como disolvente (1.1 mol) y el ácido de cadena larga; 5.71 mL (0.018 mol) de ácido oleico y se colocó en agitación mecánica a aproximadamente 450 rpm. Posteriormente se adicionaron 7 g

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

de Novozima al vaso de precipitados y se fueron agregando gota a gota (una gota cada 2-3 segundos) 80 mL (2.6 mol) de peróxido de hidrógeno al 30% manteniendo la agitación mecánica a un intervalo de temperatura de 42-44°C; la reacción se mantuvo bajo estas condiciones por 24 horas. Una vez terminada la reacción se dejó enfriar el producto a temperatura ambiente y se filtró la enzima con un embudo de fibra de vidrio y papel filtro para su recuperación y reuso; las aguas madres se diluyeron con acetato de etilo y se extrajeron en un embudo de separación con una solución de bicarbonato de sodio al 5% para eliminar el catalizador y los ácidos grasos libres. La fase orgánica se recuperó y se colocó en agitación con sulfato de magnesio anhidro por una hora para eliminar cualquier traza de agua presente, el sulfato de magnesio anhidro se filtró con un embudo de fibra de vidrio y se recuperó y concentró la fase orgánica eliminando el disolvente a presión reducida, finalmente se guardó el producto de reacción en un desecador a vacío a completa sequedad para posterior caracterización.

El producto obtenido fue de consistencia aceitosa y de un color ligeramente amarillo, el rendimiento de la reacción fue cuantitativo. En el siguiente capítulo se analizarán y discutirán los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización anteriormente mencionadas, las cuales dan evidencia de la obtención del producto deseado.

3.4.2 Segunda etapa: Funcionalización del aceite de linaza epoxidado con Xilitol.

La parte medular del proyecto se basó en la búsqueda de las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización del ALE con Xilitol en un 50%; las condiciones propuestas en un inicio se basaron en un trabajo previo donde se introdujo un grupo amino a la estructura del ALE bajo las mismas características.

Tabla 6. Condiciones de reacción originales para la reacción de funcionalización.

Condición	Variables
Cantidad de catalizador:	3.7×10^{-4} y 5.1×10^{-4} mol.
Temperatura de reacción:	65°C y 75°C
Tiempo de reacción:	7, 9, 16 y 24 horas.

Previo a la funcionalización formal del ALE con el Xilitol se llevaron a cabo una serie de reacciones testigo con el fin de identificar y/o descartar reacciones alternas no deseables entre el catalizador y el ALE y/o el catalizador y el Xilitol.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.4.2.1 Reacciones Testigo

Se llevaron a cabo tres tipos de reacciones testigo por separado en base a las condiciones de reacción más altas de las que anteriormente se mencionaron (5.1×10^{-4} mol de catalizador (ZnCl_2), 75°C y 24 horas). Las reacciones testigo fueron: Aceite de linaza epoxidado con el catalizador sin Xilitol (ALE + catalizador), Xilitol con el catalizador sin aceite de linaza (Xilitol + catalizador) y aceite de linaza con Xilitol sin catalizador (ALE + Xilitol).

Tabla 7. Reacciones testigo y sus condiciones de reacción.

Reacción testigo	Condiciones
ALE + catalizador (ZnCl_2)	Catalizador: 0.07g (5.1×10^{-4} mol) Temperatura: 75°C Tiempo: 24 Horas Xilitol: ----- ALE: 0.5 g (5.8×10^{-4} mol) Disolvente: 0.5 mL NMP
Xilitol + catalizador	Catalizador: 0.07g (5.1×10^{-4} mol) Temperatura: 75°C Tiempo: 24 Horas. Xilitol: 0.5 g (3.3×10^{-3} mol) ALE: ----- Disolvente: 0.5 mL NMP
ALE + Xilitol	Catalizador: ----- Temperatura: 75°C Tiempo: 24 Horas. Xilitol: 0.5 g (3.3×10^{-3} mol) ALE: 0.5 g (5.8×10^{-4} mol) Disolvente: 0.5 mL NMP

Las reacciones testigo se llevaron a cabo bajo una metodología similar, en un matraz bola de 50 mL se adicionó el catalizador y el ALE o Xilitol; o bien el ALE y Xilitol sin catalizador, y se adicionó el disolvente, el matraz bola se colocó con refrigerante provisto de un desecador en un baño de aceite a agitación en un parrilla a 75°C y las reacciones se llevaron a cabo por 24 horas. Una vez concluido el tiempo de reacción el matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió al tratamiento correspondiente. Para las reacciones que tenían ALE se adicionó diclorometano a la mezcla de reacción y se disolvió el producto, posteriormente se colocó en un embudo de separación y se extrajo tres veces con una solución de ácido clorhídrico al 10%, la fase orgánica se recuperó en un vaso de precipitados de 250 mL y se dejó en agitación con sulfato de magnesio anhidro durante una hora, se filtró en un embudo de fibra de vidrio y se concentró la fase orgánica eliminando el disolvente a presión reducida, finalmente se almacenó el producto

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

a vacío en un desecador. Para la reacción del Xilitol con el catalizador el producto de reacción se lavó con acetato de etilo y 2 gotas de ácido clorhídrico en un papel filtro y el producto se dejó secando y almacenado al vacío. Los productos de las reacciones testigo con ALE + catalizador ($ZnCl_2$) y el ALE + Xilitol fueron aceites de color amarillo. Rendimientos del 90 y 98% respectivamente. Para la reacción del Xilitol con el catalizador el producto fue un polvo blanco. p.f 91-92°C. Rendimiento 85%.

Es importante mencionar que paralela a la reacción testigo del ALE + catalizador, se utilizó un catalizador no anhidro, el resultado mostró evidencia de apertura de los anillos epóxicos por el agua, resaltando la importancia de utilizar condiciones anhidras para evitar competencia entre reacciones de apertura de anillo entre el Xilitol y el agua.

3.4.2.2 Reacciones de Funcionalización

Las reacciones de funcionalización en un principio se planearon en base a las condiciones de reacción de la Tabla 6; sin embargo, los resultados de caracterización mostraron que la funcionalización no se estaba llevando a cabo (los resultados obtenidos se discutirán en el siguiente capítulo), de tal forma que se decidió llevar a cabo una serie de reacciones prueba en base a lo originalmente planeado.

En total se llevaron a cabo 8 reacciones prueba a las cuales se les hizo cambios en las condiciones de reacción consecutivamente conforme se iban realizando. Se comenzó con las condiciones originalmente propuestas: 75°C, 0.07g de catalizador, 24 horas y una relación molar Xil:ALE de 1:1.

Tabla 8. Reacciones prueba y cambios en las condiciones de reacción.

Reacción Prueba	Condiciones previas	Cambio de condición	% de Func.
1	T = 75°C Cat. = 0.07g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 1:1	Agitación por 15 minutos del ALE + catalizador previo al agregado del Xilitol. (Originalmente se adicionaba todo al mismo tiempo a la reacción).	48
2	T = 75°C Cat. = 0.07g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 1:1	Aumento de la relación Xil:ALE de 1:1 a 2:1.	50

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3	T = 75°C Cat. = 0.07g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 2:1	Aumento de la cantidad de catalizador de 0.07g a 0.1g	70
4	T = 75°C Cat. = 0.1g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 2:1	Aumento de la temperatura de reacción de 75°C a 85°C.	76
5	T = 85°C Cat. = 0.1g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 2:1	Diminución del tiempo de reacción de 24 Hs a 7 Hs.	64
6	T = 75°C Cat. = 0.1g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 2:1	Como la prueba 3 pero con mayor cantidad de catalizador de 0.1g a 0.2g	98
7	T = 75°C Cat. = 0.2g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 2:1	Como la reacción prueba 6 pero a mayor temperatura. De 75°C a 85°C.	95
8	T = 85°C Cat. = 0.2g Tiempo = 24 Hs Xil:ALE = 2:1	Como la reacción prueba 7 pero a mayor temperatura. De 85°C a 95°C.	90

Las reacciones prueba se llevaron a cabo bajo un procedimiento similar en base al primer cambio de reacción de la prueba uno; se montó un dispositivo de reacción basado en un matraz bola de 50 mL provisto de un refrigerante con desecador colocado en un baño de aceite sobre una parrilla de agitación a la temperatura correspondiente, en el matraz bola se colocó la cantidad de ALE, catalizador y el disolvente y se mantuvo en agitación por 15 minutos, posteriormente se agregó la cantidad de Xilitol respectiva y se mantuvo la reacción bajo esas condiciones por el tiempo establecido. La funcionalización de los productos se evidenció por las caracterizaciones espectroscópicas de FT-IR y ¹H RMN de los cuales fueron obtenidos los porcentajes de Xilolación. Una vez terminada la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente el matraz de reacción y se adicionó acetato de etilo al producto para disolverlo; se trasvasó a un embudo de separación y se extrajo tres veces con una solución saturada de bicarbonato de sodio y cloruro de sodio, la fase orgánica se recuperó en un vaso de precipitados de 250 mL y se mantuvo en agitación por una hora con sulfato de magnesio anhidro hasta completa sequedad, se filtró y se trasvasó a un matraz bola de 100 mL, el producto se concentró a presión reducida y se almacenó a vacío en un desecador. Los productos obtenidos fueron aceites viscosos de color amarillo, a mayor porcentaje de funcionalización se observó un color más oscuro y el producto era más viscoso. Más adelante se discutirán las evidencias y obtención

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

de los porcentajes de funcionalización correspondientes. Los rendimientos de reacción obtenidos se encontraron entre el 90-97%.

3.4.2.3 Análisis de las condiciones de reacción

Debido a los resultados obtenidos en base a las reacciones prueba anteriormente reportadas, se decidió llevar a cabo una serie de reacciones para el análisis de las variables por separando. Se evaluó la cantidad de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción.

3.4.2.3.1 Efecto del Catalizador

Para el análisis del efecto del catalizador se llevaron a cabo cinco reacciones con diferentes cantidades de catalizador dejando los demás parámetros de reacción fijos (75°C, 24 horas de reacción, relación molar 1:2 de ALE:Xil).

Tabla 9. Efecto del catalizador en la funcionalización del ALE con Xilitol.

Cantidad de catalizador	Funcionalización ± 0.3
0.05 g (3.6×10^{-4} mol)	45 %
0.07 g (5.1×10^{-4} mol)	52 %
0.1 g (7.3×10^{-4} mol)	69 %
0.15 g (1.1×10^{-3} mol)	82 %
0.2 g (1.5×10^{-3} mol)	97 %

Las reacciones se llevaron a cabo mediante un procedimiento análogo al empleado en las reacciones prueba, en un matraz bola de 50 mL se pesó la cantidad de ALE (0.001 mol) y la cantidad de catalizador correspondiente junto con 1.5 mL (0.016 mol) de N-Metilpirrolidona, el matraz se colocó en agitación a 75°C por 15 minutos en un baño de aceite sobre una parrilla de agitación y calentamiento, al matraz bola se le colocó un refrigerante provisto de desecador para asegurar un sistema anhidro, una vez transcurridos los 15 minutos se adicionaron 1.8136 g (0.002 mol) de Xilitol y se mantuvo la reacción en agitación durante veinticuatro horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se trató el producto en acetato de etilo extrayéndolo tres veces con una solución saturada de bicarbonato de sodio y cloruro de sodio, posteriormente se recuperó la fase orgánica y se mantuvo una hora en agitación con sulfato de magnesio anhidro para eliminar las trazas de agua que pudieran estar presentes, finalmente se filtró el sulfato y el producto se concentró a presión reducida; para cada una de las reacciones

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

se varió solo la cantidad de catalizador y la caracterización de los productos de reacción se obtuvo una vez que la reacción había sido tratada; puede observarse un aumento de funcionalización conforme se aumenta la cantidad de catalizador. En el siguiente capítulo se discutirán los espectros de ^1H RMN así como los de FT-IR y el efecto observado en las presentes reacciones.

3.4.2.3.2 Efecto del Tiempo de reacción

Para el análisis del efecto del tiempo de reacción en la funcionalización del ALE con Xilitol se llevaron a cabo, de manera análoga a la serie anterior, cinco reacciones a tiempos distintos dejando los demás parámetros de reacción fijos (75°C , 1.5×10^{-3} mol de ZnCl_2 y una relación molar 1:2 de ALE: Xil).

Tabla 10. Efecto del tiempo de reacción en la funcionalización del ALE con Xilitol.

Tiempo de reacción	Funcionalización ± 0.3
4 horas	61 %
8 horas	65 %
16 horas	80 %
20 horas	88 %
24 horas	96 %

En base a los resultados puede observarse un aumento de funcionalización conforme se aumenta el tiempo de reacción; las reacciones se llevaron a cabo bajo un procedimiento análogo a lo descrito en las reacciones prueba y la serie anterior, variando únicamente el tiempo de reacción. Los productos obtenidos se caracterizaron y los porcentajes de funcionalización fueron obtenidos en base a los resultados de las técnicas de FT-IR y ^1H RMN, más adelante se mostrarán los espectros respectivos y se discutirá el efecto observado del tiempo de reacción sobre la funcionalización.

3.4.2.3.3 Efecto de la Temperatura

El efecto de la temperatura sobre la reacción de Funcionalización del ALE con Xilitol se evaluó de forma similar a las series anteriores, se tomaron cinco temperaturas de reacción distintas y se dejaron los demás parámetros fijos (1.5×10^{-3} mol de ZnCl_2 y una relación molar 1:2 de ALE:

Xil por 24 horas de reacción), lo que se obtuvo fue lo siguiente en base a las caracterización de los productos por las técnicas de FT-IR y ^1H RMN:

Tabla 11. Efecto de la temperatura de reacción en la funcionalización del ALE con Xilitol.

Temperatura de reacción	Funcionalización ± 0.3
55°C	46 %
65°C	72 %
75°C	98 %
85°C	92 %
95°C	86 %

Los productos se caracterizaron después del tratamiento de los mismos; puede observarse que conforme se aumenta la temperatura de reacción aumenta la funcionalización hasta los 75°C pero posteriormente la caracterización comienza a disminuir poco a poco a mayores temperaturas; más adelante se discutirán los resultados obtenidos y los espectros de las técnicas ya mencionadas.

3.4.2.4 Reacción de Funcionalización al 50% y 100%.

Funcionalización al 50%

En base a los resultados obtenidos para la funcionalización del ALE con Xilitol en las reacciones prueba, se optimizaron las condiciones de reacción para la obtención de una funcionalización al 50%, lo cual es el objetivo y parte medular del trabajo. Las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización deseada fueron **75°C, una relación molar 1:2 de ALE: Xil, 1.5×10^{-3} mol de ZnCl_2 y un tiempo de reacción de 3.5 Hs.** La reacción de funcionalización se llevó a cabo de manera análoga a las reacciones de funcionalización previas; en un matraz bola se pesó la cantidad de ALE (0.001 mol) y 0.2 g (1.5×10^{-3} mol) de catalizador junto con 1.5 mL (0.016 mol) de N-Metilpirrolidona como disolvente y se colocó en agitación a 75°C por 15 minutos en un baño de aceite, al matraz bola se le colocó un refrigerante provisto de desecador para asegurar un sistema sin humedad, una vez transcurridos los 15 minutos se adicionaron 1.8136 g (0.002 mol) de Xilitol y se mantuvo la reacción en agitación durante tres y media horas bajo las condiciones descritas. Una vez terminada la reacción el producto de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, se disolvió con acetato de etilo y se extrajo tres veces con una solución saturada de bicarbonato de sodio y cloruro de sodio; se recuperó la fase orgánica y se dejó en agitación con sulfato de magnesio anhidro por una hora, posteriormente se filtró el sulfato de magnesio con un embudo de fibra de vidrio y el producto de reacción se concentró en un matraz

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

bola de 100 mL a presión reducida, el producto se almaceno a vacío en un desecador. El producto obtenido (ALE-Xil-50%) fue un aceite viscoso de color amarillo claro. Rendimiento de reacción del $95\% \pm 2\%$. La reproducibilidad de la reacción de funcionalización posterior a realizar y caracterizar 5 productos de reacciones distintas, fue de tan solo ± 0.3 .

Funcionalización al 100%

Para la reacción de funcionalización al 100% se llevó a cabo un procedimiento análogo a la reacción de funcionalización del 50%, excepto que la reacción requirió de 24 horas y no 3.5 horas. El producto obtenido (ALE-Xil-98%) fue un aceite más viscoso que el del 50% y de una coloración más oscura que el primero, el rendimiento de reacción fue del $90\% \pm 3\%$. El mayor porcentaje de funcionalización fue del 98%; la variación de los porcentajes de funcionalización en la reproducibilidad de la reacción es del ± 0.3 .

En el siguiente capítulo se mostraran y discutirán los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización ya mencionadas las cuales dan evidencia de la obtención del producto deseado.

3.4.3 Tercera etapa: Obtención de los polímeros reticulados (resinas) del aceite de linaza epoxidado funcionalizado con Xilitol.

Una vez funcionalizado el ALE con Xilitol al 50% y al 98%, se procedió a la obtención de los reticulados mediante inducción térmica. En primer lugar se llevaron a cabo barridos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para detectar la exoterma de reticulación del ALE-Xil-50% y establecer la temperatura de curado del mismo. De la exoterma de reticulación se eligió una temperatura arbitraria cercana al inicio del proceso de curado; y por subsecuentes programas isotérmicos y pos-isotérmicos (rampas) y con apoyo del IR, se determinó el tiempo de reticulación total a esa temperatura. Posteriormente estas condiciones se ajustaron a una estufa eléctrica programable para llevar a cabo las reticulaciones en placas de latón y vidrio. Para el caso de la muestra funcionalizada al 98%, era de esperarse no detectar una curva exotérmica de reticulación, dada la baja cantidad de anillos reactivos. No obstante, el mismo procedimiento descrito para ALE-Xil-50% se utilizó para la mezcla estequiométrica de ALE-Xil-98% + ALE.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Preparación de muestras

Funcionalizado al 50%

El objetivo de la funcionalización del ALE con Xilitol al 50% fue para que la reticulación se llevara a cabo entre los grupos funcionales de la misma molécula; esto es, entre el hidroxilo primario del Xilitol colgante con los anillos epóxicos restantes de la misma, ya fuera inter y/o intra molecularmente; por lo que para esta muestra no se requirió preparación previa alguna.

Funcionalizado al 98%

Para la muestra con un porcentaje de funcionalización del 98% se realizó una mezcla equimolar con ALE sin funcionalizar, considerando la cantidad de moléculas de Xilitol y anillos epóxicos en ambas estructuras para mantener la relación anillo epóxico:Xilitol 1:1, de tal forma que pudiera llevarse a cabo la reticulación intramolecular para la obtención del polímero deseado (resina). En un vidrio de reloj se colocaron ambas cantidades de ALE y ALE funcionalizado al 98% y se mezclaron homogéneamente a una temperatura de aproximadamente 60°C.

Procedimiento general

El calorímetro se utilizó bajo atmósfera de nitrógeno; en un porta muestras de cerámico se colocaron aproximadamente 15 mg de la muestra correspondiente, en primer lugar empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min de 30 a 550°C se identificaron simultáneamente las exotermas de apertura de anillos epóxicos así como la estabilidad térmica del monómero. Se seleccionó una temperatura cercana al inicio de la exoterma del compuesto para llevar a cabo los experimentos isotérmicos; para estos se colocaba una muestra de aproximadamente 15 mg y se llevaba a cabo la isoterma a una temperatura seleccionada por un tiempo específico y finalmente se corría un post-barrido de DSC a la muestra para verificar la presencia de energía residual correspondiente a la apertura de anillos epóxicos. Lo anterior se repitió a diferentes tiempos hasta dejar de observar la exoterma correspondiente a los anillos epóxicos, evidencia del curado completo de los productos (obtención de los polímeros reticulados). Cada experimento se siguió igualmente por FT-IR. En base a lo anterior se obtuvo la exoterma de ambos productos de funcionalización, se estableció la temperatura de polimerización y se determinó el tiempo de curado.

Una vez encontradas las condiciones óptimas de reticulación estas se extrapolaron a una estufa eléctrica programable en donde se reprodujo el curado de los monómeros para la obtención de

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

los polímeros correspondientes. Para ello, se utilizaron como sustratos placas de latón y vidrio previamente lavados y de dimensiones aproximadas de 2 x 2cm. Se extendió una película del monómero funcionalizado al 50% (ALE-Xil-50%) y en su caso, de la mezcla ALE:ALE-Xil-98%, tratando de formar películas lisas de milímetros de espesor, las cuales se sometieron a las condiciones de reticulación obtenidas de los análisis térmicos. Finalizados los experimentos de curado las muestras se desprendieron para realizar su caracterización por DSC-TGA, FT-IR.

Los resultados obtenidos de cada muestra fueron los siguientes:

Tabla 12. Condiciones óptimas de reticulación de los monómeros funcionalizados

Muestra	Condiciones de reticulación.
ALE funcionalizado al 50% (ALE-Xil-50%)	180°C / 60 min
ALE + ALE-Xil-98% (mezcla equimolar)	200°C / 90 min.

Cabe mencionar que ambos productos polimerizaron en placas de vidrio, lo que facilitó el procedimiento para la medición de las constantes dieléctricas.

3.4.4 Cuarta etapa: Medición de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados (resinas).

Para la medición de las constantes dieléctricas, las muestras se reticularon en placas de vidrio en un sistema en forma de sándwich. Se tenía una placa de vidrio, una capa de polímero y nuevamente una placa de vidrio, de tal forma que el sistema pudiera medirse en el equipo, mediante un capacitor de placas paralelas.

Preparación de muestras

Se cortaron placas de vidrio de 1.5 x 1.5 cm de área y de aproximadamente 1.1 mm de grosor; debido a que el equipo de medición es muy sensible al grosor de la muestra se reticularon de 2 a 4 capas de cada polímero sobre el vidrio. Para el ALE-Xil-50% se colocó sobre 2 superficies de vidrio una capa de producto y se metieron a reticular por media hora a 180°C, una vez terminado el tiempo de reticulación se juntaron las placas formando un sándwich y se metieron a reticular media hora más. Para la mezcla equimolar de ALE-Xil-98% + ALE se preparó la muestra de manera similar; en 2 placas de vidrio se colocó una capa de muestra, y se reticula en un horno eléctrico a 200°C por una hora, las placas se sacaron, se agregó una capa más de

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

producto a los sustratos de vidrio y se metieron a reticular nuevamente por una hora a 200°C, finalmente las placas se juntaron en forma de sándwich y se metieron a reticular media hora más a la misma temperatura.

A continuación se muestran ejemplos de las placas preparadas:

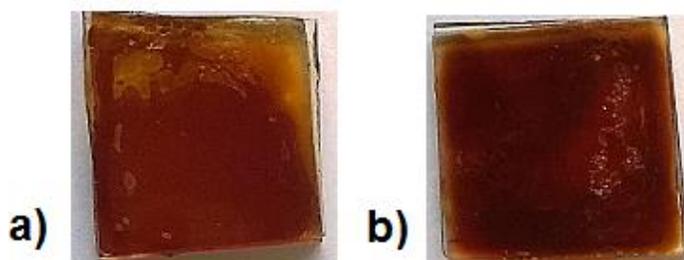


Imagen 2. Placas de muestras a) ALE funcionalizado al 50% y b) ALE + ALE funcionalizado al 98% (mezcla equimolar).

Las características físicas de cada producto fueron distintas de acuerdo al grado de funcionalización, el polímero obtenido del ALE funcionalizado al 50% (PALE-Xil-50%) fue un producto viscoso color amarillo oscuro, mientras que el producto de la mezcla equimolar ALE + ALE al 98% (PALE-Xil-98%) fue un sólido de color café oscuro, que podía ser despegado en forma de película. Cabe mencionar que la reticulación de los productos fue verificada por DSC-TGA y FT-IR.

A las muestras una vez preparadas se les midió el grosor de todo el sistema multicapa con un micrómetro y su constante dieléctrica fue medida a 2 GHz. Los resultados obtenidos en primera instancia, fueron las constantes dieléctricas del sistema incluyendo al vidrio, de manera que para obtener la constante dieléctrica de cada polímero se planteó un modelo matemático equivalente al sistema físico usado y a partir de los cálculos respectivos se obtuvieron las constantes dieléctricas de cada compuesto, la Tabla 13 resume los resultados obtenidos:

Tabla 13. Constantes dieléctricas de los polímeros reticulados obtenidos.

Muestra	Constantes dieléctricas (ϵ)
PALE-Xil-50%	6.6
PALE-Xil-98%	3.5

En el siguiente capítulo se discutirán los resultados presentados y los cálculos realizados para su obtención.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 4.

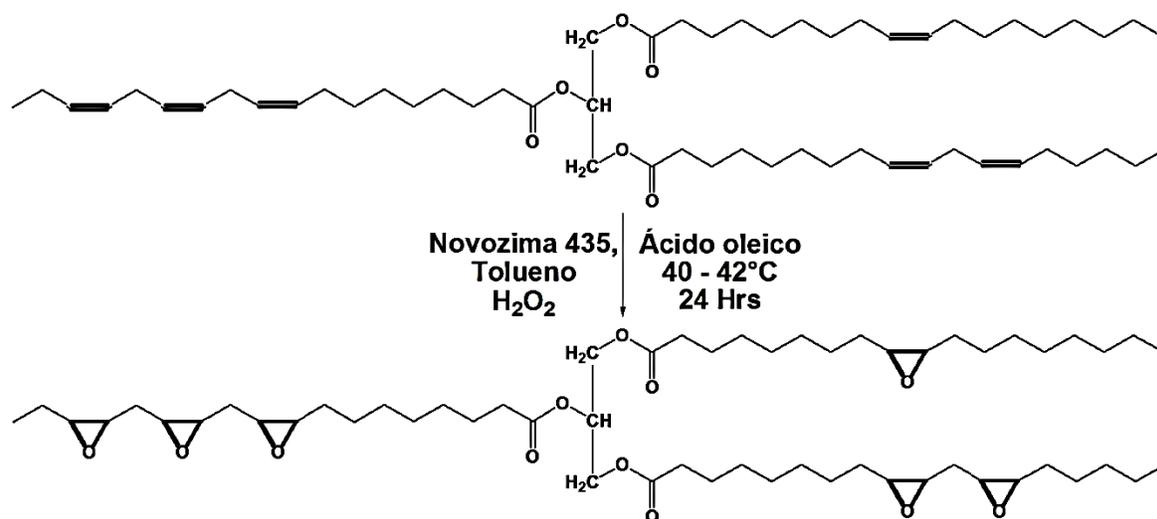
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se llevó a cabo el análisis de los resultados obtenidos en cada una de las etapas del proyecto 1) Epoxidación del AL, 2) Funcionalización del ALE con Xilitol, 3) Obtención de los polímeros reticulados (resinas) y 4) Medición de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados obtenidos. Se analizan los mecanismos de reacción y los espectros obtenidos por las técnicas de caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (^1H) y Carbono (^{13}C), Infrarrojo (FT-IR), así como la información obtenida por las técnicas térmicas de Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. 1 Primera parte: Epoxidación del Aceite de Linaza.

El Aceite de Linaza fue pasado en primer lugar por una columna de alúmina para eliminar el estabilizante con el que es envasado, esto debido a que en un trabajo previo del grupo de investigación donde se probaron cuatro diferentes métodos de epoxidación el máximo porcentaje obtenido fue del 53% para el método quimioenzimático [López-Téllez, 2008], siendo este el mejor de los cuatro métodos probados. Al hacer pasar el Aceite de Linaza por una columna de alúmina se purificó y el porcentaje de epoxidación máximo alcanzado fue del 99%, teniendo una conversión ideal en comparación con lo reportado en la bibliografía para otros métodos de epoxidación.



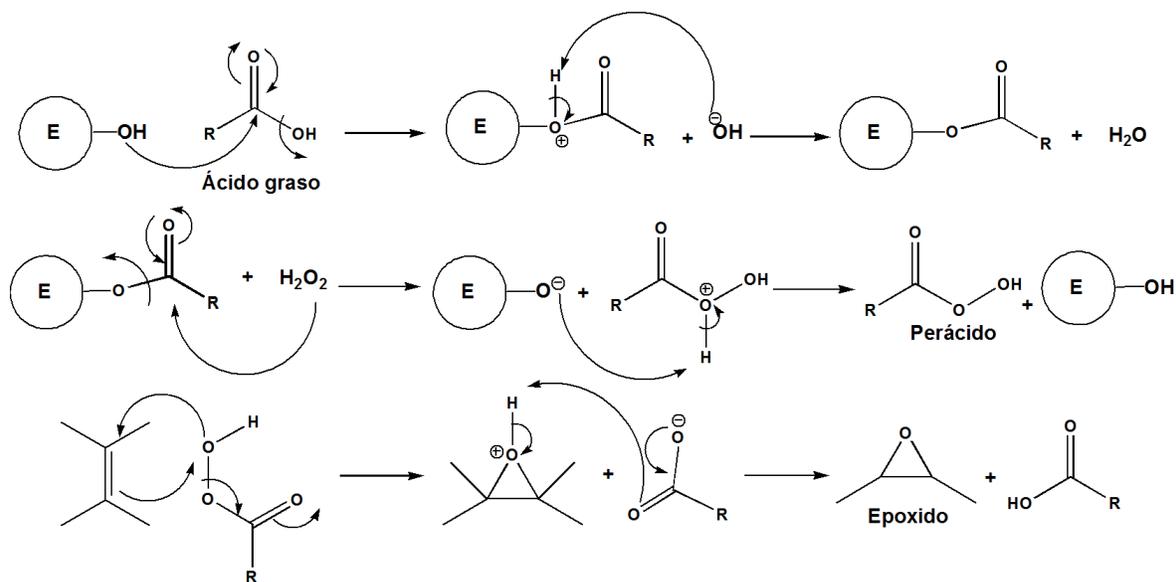
Esquema 10. Reacción de epoxidación del Aceite de Linaza mediante el método quimioenzimático.

En el Esquema 10 se observa la reacción general de la epoxidación del AL mediante el método quimioenzimático, se emplea la Novozima 435 como catalizador, tolueno como disolvente y peróxido de hidrógeno para la formación del perácido en presencia de un ácido de cadena larga que es el ácido oleico; la reacción se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 40-42°C por 24 horas a 450 rpm. Las condiciones descritas anteriormente se establecieron en base a trabajos previos y bibliografía consultada sobre el método quimioenzimático; para la reacción se han evaluado una gran cantidad de disolventes, en tolueno la enzima no se desactiva tan fácilmente a altas temperaturas [Blörkling F., 1990] y se obtienen los mejores rendimientos debido a que las lipasas funcionan mejor para propósitos sintéticos en disolventes orgánicos inmiscibles en agua. Se ocupa peróxido de hidrógeno pues con este se han obtenido buenos rendimientos de conversión si se controla adecuadamente su adición a la reacción, además es

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

un reactivo barato, disponible y es amigable con el medio ambiente debido a que se descompone generando como subproducto agua. El ácido de cadena larga se emplea en primer lugar para la generación del perácido necesario que lleve a cabo la transferencia de oxígeno de manera intermolecular a las dobles ligaduras y también es utilizado debido a que la mezcla de reacción que se obtiene consiste en el aceite epoxidado y desafortunadamente una pequeña cantidad (menor al 2%) de ácidos grasos libres epoxidados y mono y diglicéridos, estos últimos son particularmente difíciles de eliminar; el ácido graso de cadena larga ayuda a la re-esterificación de los grupos hidroxilos de las cadenas generando como subproductos solo ácidos libres epoxidados los cuales se remueven fácilmente mediante extracciones básicas. El intervalo de temperatura debe cuidarse con atención, pues a mayores temperaturas la enzima se desactiva y debido a que se trata de una reacción exotérmica es durante las dos primeras horas que debe controlarse la adición del peróxido de hidrógeno pues no hay suficiente agua en el medio que lo diluya y esto puede generar un aumento en la temperatura de reacción obteniéndose así bajos porcentajes de conversión. La reacción se llevó a cabo con agitación mecánica de 450 rpm debido a la sensibilidad de la lipasa, una agitación menor tendría repercusiones en el porcentaje de conversión y una agitación más rápida podría destruir la enzima.

Mecanismo de la reacción de epoxidación mediante el método quimioenzimático



Esquema 11. Mecanismo de la reacción de epoxidación del ALC mediante el método quimioenzimático.

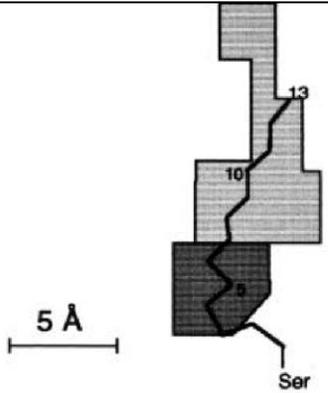
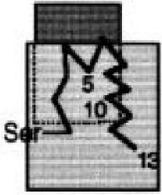
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El mecanismo de la reacción de epoxidación mediante el método quimioenzimático es parecido al del método convencional de Prilezhaev en donde en primer lugar se lleva a cabo la formación de un perácido, a partir del cual se lleva a cabo la epoxidación de las doble ligaduras. En el método quimioenzimático es la enzima la que cataliza la formación del perácido sin necesidad de un ácido mineral fuerte, haciendo que la reacción se lleve a cabo en condiciones suaves y sin reacciones laterales de apertura del anillo epóxico. La síntesis de ácidos percarboxílicos catalizada por lipasas se lleva a cabo en dos fases, la enzima cataliza la reacción en la interfase agua-disolvente, posteriormente el perácido se transfiere de la fase acuosa a la orgánica en donde se lleva a cabo la formación del epóxido a partir de las dobles ligaduras.

Características de le enzima

La lipasa B de la *Cándida Antártica* (CALB) pertenece a la familia de las hidrolasas de acil-triacilglicerol, su sitio activo lo determina su geometría estructural y las interacciones electrostáticas del mismo. El sitio de unión de esta lipasa tiene forma de embudo y está compuesto por dos canales, uno para anclar la parte ácida y otra para anclar la parte alcohólica de la estructura, el canal que ancla la parte del acilo es más grande que la que ancla el sitio del alcohol, es por esto que puede catalizar la formación de perácidos a partir de ácidos grasos libres. La CALB es una enzima que no necesita de activación previa; hay lipasas que presentan una cubierta sobre el sitio activo que necesita ser retirado para llevar a cabo la catálisis. Los grupos hidroxilos de la prolina son los que participan en la catálisis de la formación del perácido mediante una SN acílica al ácido carboxílico, desplazando un hidroxilo, generándose una unión éster entre el acilo y la enzima (Esquema 11).

Tabla 14. Estructura y modo de anclaje de la Lipasa B de la *Candida antarctica*. [Schmid et al, 1998]

	Vista lateral	Vista de arriba
Lipasa B de la <i>Candida antarctica</i>		

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.1 Caracterización del Aceite de Linaza Epoxidado

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ($^1\text{H-RMN}$)

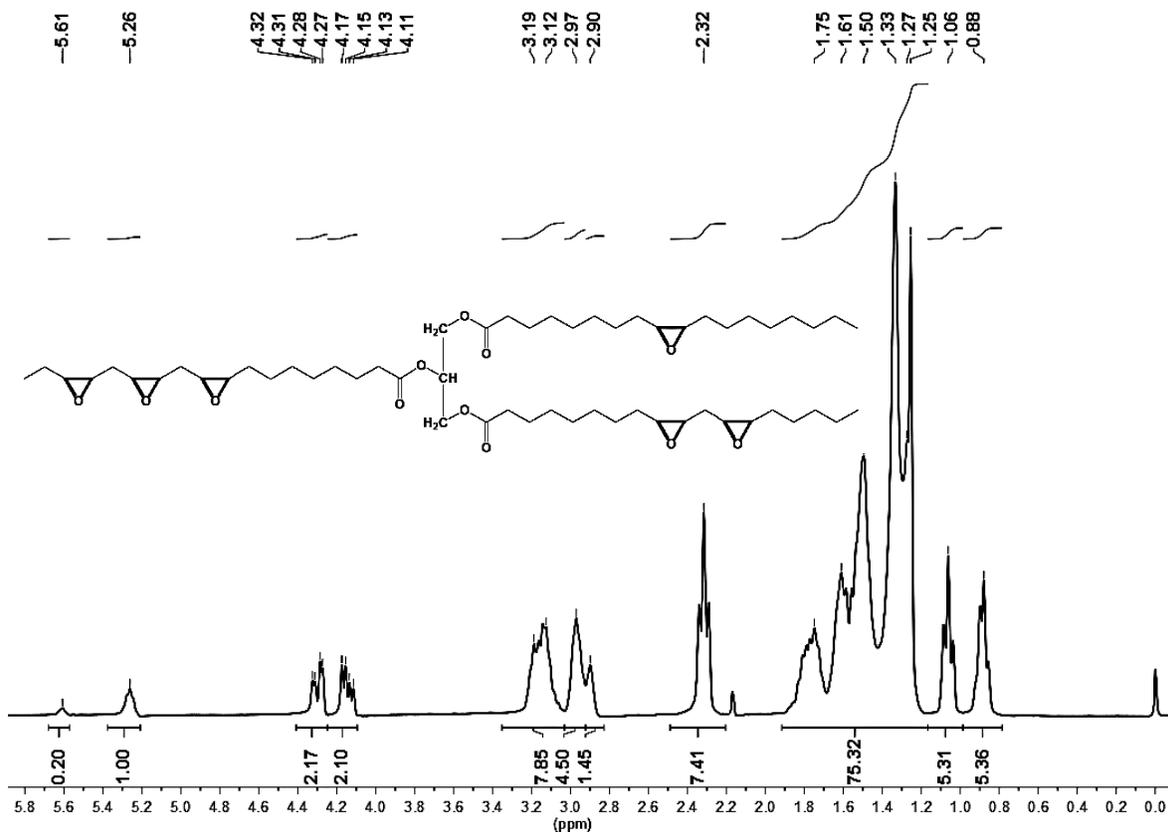


Figura 4. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 300 MHz del Aceite de Linaza epoxidado (ALE).

La Figura 4 muestra el espectro de ^1H RMN del ALE en donde se observa en δ 0.88 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos de metilos ($-\text{CH}_3$) del extremo de la cadena del ácido oleico y en δ 1.06 ppm la señal de los correspondientes a metilos ($-\text{CH}_3$) del ácido linoleico y linolénico. Las señales de δ 1.25 – 1.65 ppm corresponden a los hidrógenos de los metilenos de las cadenas de los ácidos grasos ($-\text{CH}_2-$), en δ 1.75 ppm se observa una señal correspondiente a los hidrógenos del metileno β al carbonilo del éster ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$); la pequeña señal en δ 2.90 ppm corresponde a los hidrógenos alílicos entre dobles ligaduras, en δ 2.32 ppm se observa una señal correspondiente a los hidrógenos del metilo α al carbonilo del éster ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$); las señales amplias observadas de δ 2.9 – 3.2 ppm corresponden a los hidrógenos de los carbonos que forman los anillos epóxicos ($-\text{CHOCH}-$), las señales observadas de δ 4.1–4.4 ppm corresponden a los 4 protones de los metilenos del centro del glicerol ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$), la señal simple en δ 5.26 ppm corresponde al metino del centro del glicerol ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$) y finalmente

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

se observa una señal a δ 5.61 ppm correspondiente a los hidrógenos de dobles ligaduras que no fueron epoxidadas. Lo anterior da evidencia de la obtención del producto deseado en donde la mayoría de las dobles ligaduras fueron epoxidadas conservándose la estructura del aceite con el centro del glicerol, el cual es importante conservar para la biodegradabilidad del producto. A continuación se muestra la comparación de los espectros del ALE y el AL sin funcionalizar y se explica la forma en la que se calculó el peso molecular del producto y su porcentaje de epoxidación.

Cálculo de peso molecular y porcentaje de epoxidación.

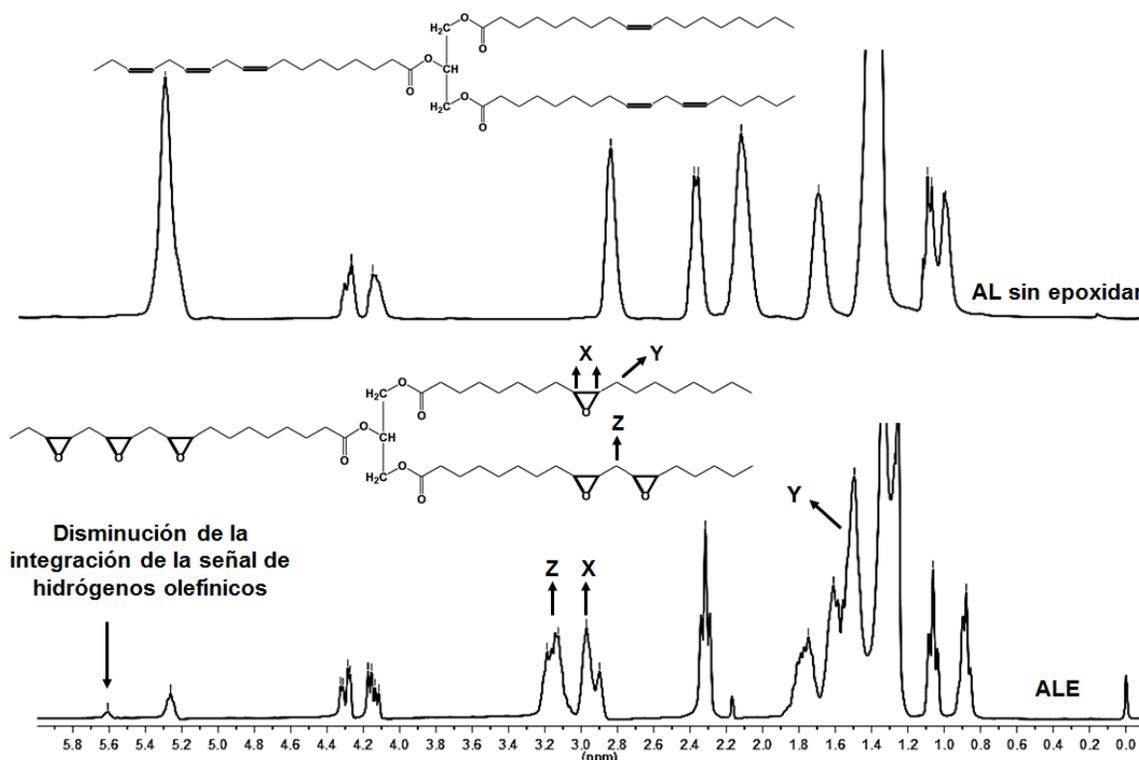


Figura 5. Comparación del espectro de ^1H RMN del Aceite de Linaza sin epoxidar y el epoxidado.

Como puede observarse en la Figura 5, los espectros de ^1H RMN del Aceite de Linaza sin epoxidar y el epoxidado presentan ciertas diferencias, en primer lugar la señal correspondiente a hidrógenos olefinicos que se encontraba en δ 5.34 ppm en el caso de AL, se ha recorrido para el ALE a campos bajos y ha disminuido su integración de 6.68 a 0.20, así también la señal en δ 2.90 ppm correspondiente a hidrógenos alílicos entre dobles ligaduras disminuye su integración en el espectro del ALE de 3.45 a 1.45; adicional a lo anterior se observa la aparición de las señales en 3.1(Z) ppm, 2.9(X) ppm y 1.5(Y) ppm correspondientes a hidrógenos de metilenos entre dos anillos epóxicos, hidrógenos en los carbonos que forman un anillo epóxico e

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

hidrógenos de metilenos adyacentes a anillos epóxicos respectivamente. Lo anterior da evidencia de la obtención del producto epoxidado deseado en un alto porcentaje de conversión.

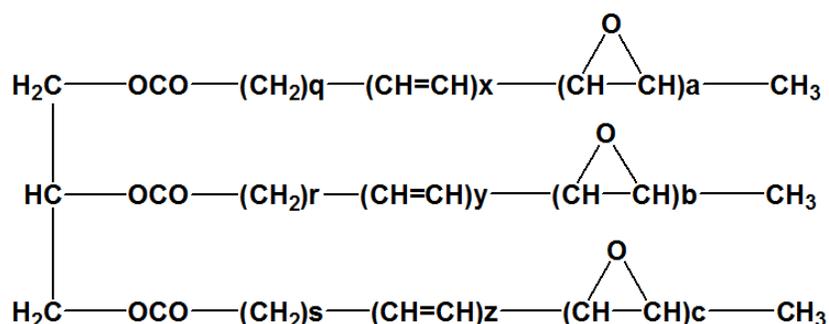
Para el cálculo del porcentaje de epoxidación se considera la integración de las señales correspondientes a hidrógenos olefínicos y las señales de los hidrógenos de metilenos del centro del glicerol que aparecen en 4.4 – 4.1 ppm como referencia para ambos espectros, de tal forma que pueden calcularse la cantidad de hidrógenos olefínicos presentes en cada estructura aplicando la fórmula anteriormente deducida y descrita en el capítulo 3:

Hidrógenos Olefínicos (V):

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

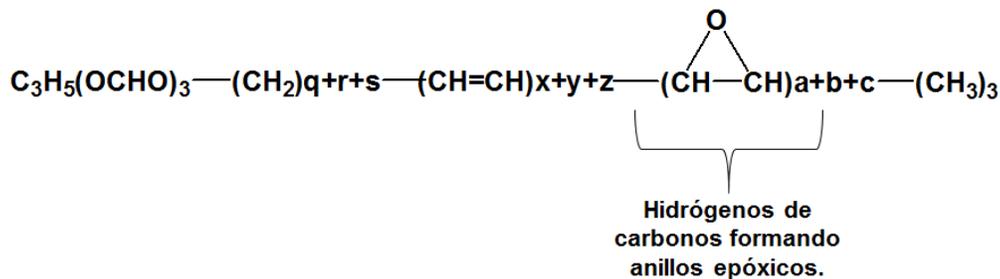
Para el AL sin epoxidar la cantidad de hidrógenos olefínicos (V) fue de 12.5, para el ALE el valor de V resultó de 0.12; el cálculo del porcentaje de funcionalización es la relación porcentual de la cantidad de protones olefínicos del ALE con respecto a lo que se tenía en un principio en el AL sin epoxidar. De acuerdo a lo anterior se observa que en un inicio había una cantidad de 6 dobles enlaces y en el ALE esta cantidad se ha reducido a 0.06 dobles enlaces por estructura teniendo así un porcentaje de epoxidación de aproximadamente el 99%.

Para el cálculo del peso molecular del ALE debe considerarse el oxígeno presente en la estructura de tal forma que se tiene de manera general lo siguiente:



De manera condensada quedaría de la siguiente manera:

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



El área por hidrógeno no se altera, se introducirá una nueva variable que corresponde a los hidrógenos de los carbonos que forman los anillos epóxicos (N) y de esta forma el peso molecular estará dado por:

$$\text{PM} = 173.1 + 14.072 (q+r+s) + 26.038 (x+y+z) + 42 (a+b+c) + 45.1$$

Hidrógenos totales (T):

$$T = 5 + 2(q+r+s) + 2(x+y+z) + \underbrace{2(a+b+c)}_N + 9$$

Hidrógenos olefínicos (V):

$$V = 2 (x+y+z)$$

Considerando lo anterior; que $N = 2(a+b+c)$ es la integración de los hidrógenos correspondientes a los carbonos que forman los anillos epóxicos y que $E = N/(K/4)$ es el número de hidrógenos de anillos epóxicos se tiene lo siguiente después de realizar las sustituciones y simplificaciones correspondientes:

$$\text{P.M} = 120 + 7.036 T + 6 V + 13.964 N$$

De acuerdo a la fórmula anterior y en base al espectro de ^1H RMN del Aceite de Linaza epoxidado (Figura 4) se tiene lo siguiente:

Tabla 15. Cálculos obtenidos para el ALE a partir de su espectro de ^1H RMN.

Aceite de Linaza Epoxidado	
Peso molecular	1,015.4 g/mol

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Número de hidrógenos olefinicos	0.1241
Numero de dobles ligaduras	0.0621
Número total de hidrógenos	104.19

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (¹³C-RMN)

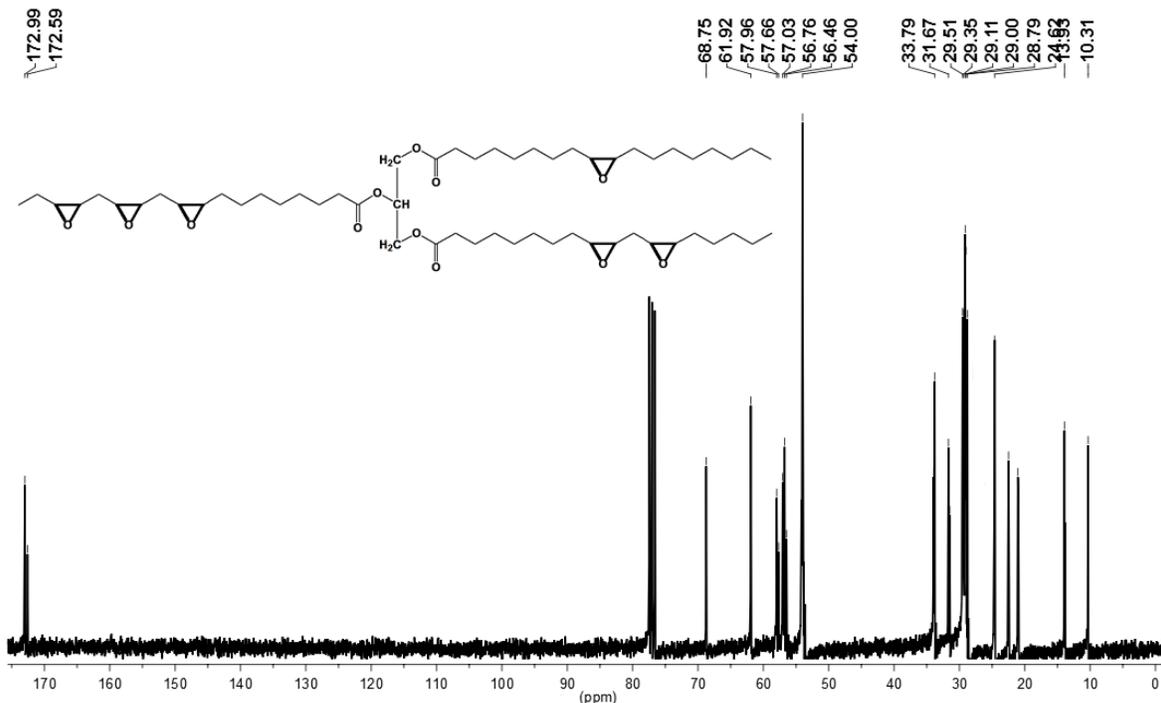


Figura 6. Espectro de ¹³C RMN del Aceite de Linaza Epoxidado.

La Figura 6 muestra el espectro de ¹³C RMN del Aceite de Linaza Epoxidado en donde puede observarse en δ 10.31 ppm y en δ 13.93 ppm la señal del carbono de los metilos (-CH₃) del ácido linolénico y de los ácidos oleico y linoleico respectivamente, en δ 20.97 ppm se observa la señal correspondiente al carbono del metileno adyacente al metilo de la cadena del ácido linolénico y en δ 21.05 ppm la señal de los metilenos adyacente a los metilos de las otras dos cadenas de ácidos grasos (-CH₂-CH₃); la señal en δ 24.62 ppm corresponde a los carbonos de los metilenos β al carbonilo de los ésteres (-CH₂-CH₂-COO-), en δ 28.79 ppm se encuentra la señal de metilenos entre dos anillos epóxicos, y las señales que van de δ 28.92 ppm a δ 31.67 ppm corresponden al resto de los metilenos de las cadenas de ácidos grasos. Las señales en δ 33.79 ppm y δ 33.951 ppm correspondientes a los metilenos α al carbonilo del éster del ácido linolénico y a los carbonilos de las otras dos cadenas respectivamente (-CH₂-COO-). El conjunto de señales de δ 54.00 ppm – δ 57.96 ppm corresponden a los carbonos que están formando anillos epóxicos en la estructura (-CHOCH-). Es importante hacer notar la presencia de las

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

señales en δ 61.92 ppm y en δ 68.75 ppm que corresponden a los carbonos de metilenos ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$), y del metino del centro de glicerol respectivamente ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$). Finalmente en δ 172.59 ppm se observa la señal de los carbonos de los carbonilos del éster de la cadena del ácido oleico y linoleico y en δ 172.99 ppm la del carbonilo del ácido linolénico; lo anterior da evidencia de la obtención del producto deseado con una epoxidación completa de las dobles ligaduras.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

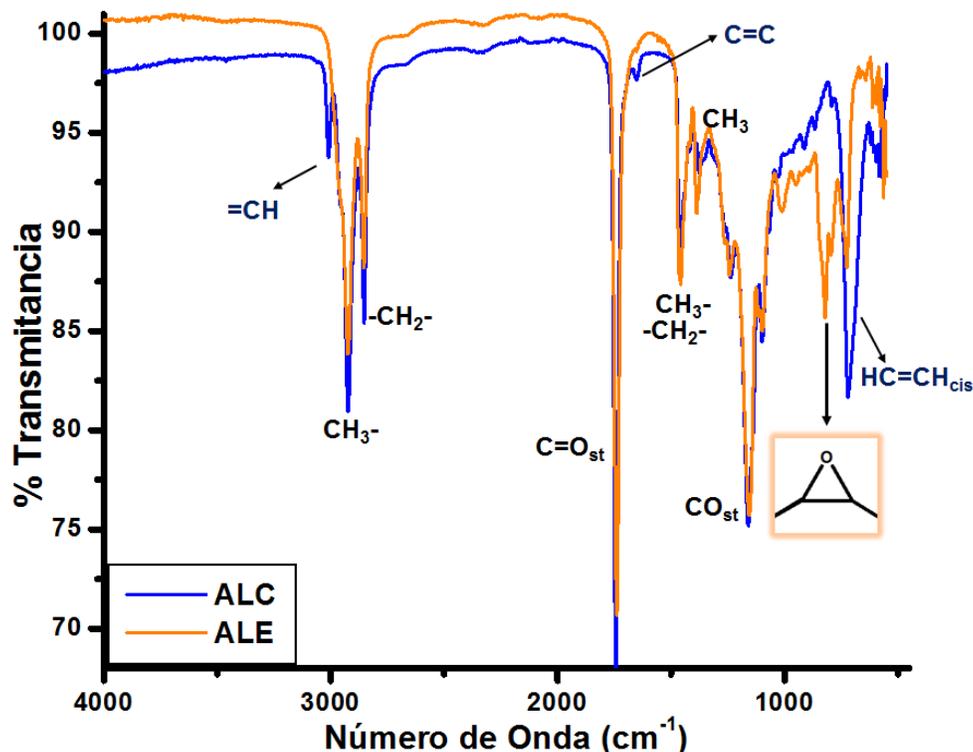


Figura 7. Espectro de Infrarrojo del Aceite de Linaza sin epoxidar (azul) y del Aceite de Linaza epoxidado (amarillo).

La Figura 7 muestra la comparación entre el espectro de infrarrojo del Aceite de Linaza sin epoxidar (ALC) y del Aceite de Linaza epoxidado (ALE), puede observarse que desaparecen las señales correspondientes a las vibraciones de dobles ligaduras en 3009 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}_{\text{st}}$), 1693.5 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}_{\text{st}}$) y 717.5 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{H}_{\delta\text{oop}}$) del ALC en el producto ya epoxidado, en donde además se observa una señal correspondiente a las vibraciones del anillo epóxico en 821 cm^{-1} . Es importante observar que ambos espectros comparten las señales correspondientes a metilos y metilenos en 2922.2 cm^{-1} (CH_3_{st}), 2852.7 cm^{-1} (CH_2_{st}), 1456.3 cm^{-1} (CH_2_{δ} y $\text{CH}_3_{\delta\text{as}}$) y 1386.8 cm^{-1} ($\text{CH}_3_{\delta\text{sy}}$); además de la señal correspondiente a las vibraciones del carbonilo de un éster en 1743.6 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$) y 1155.4 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}_{\text{st}}$). Esta técnica de caracterización da evidencia de

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

los grupos funcionales presentes en el producto obtenido; es clara la transformación de las dobles ligaduras a anillos epóxicos sin alterar la estructura del Aceite de Linaza ni el centro del glicerol.

Termogravimetría (TGA)

En la Figura 8 se hace una comparación de las termogravimetrías del Aceite de Linaza sin epoxidar (ALC) y del Aceite de Linaza epoxidado (ALE); lo que se observa es la T_{10} de ambos compuestos, es decir; la temperatura a la que ambos compuestos han perdido el 10% de su masa siendo ésta de 386.26°C para el ALC y de 360.83°C para el ALE, la diferencia de temperaturas es evidencia de que se trata de compuestos diferentes. También puede observarse que la descomposición del ALE ocurre a menores temperaturas que la del ALC, debido a la mayor reactividad y menor estabilidad de los anillos epóxicos con respecto a las dobles ligaduras.

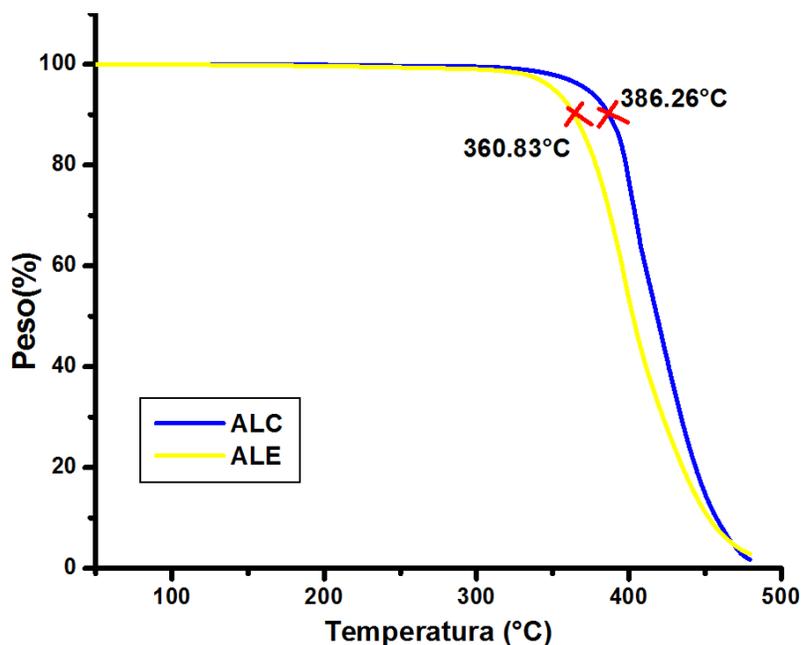


Figura 8. Termogravimetría del Aceite de Linaza sin epoxidar (en azul) y el Aceite de Linaza Epoxidado (en amarillo).

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Figura 9 muestra la calorimetría diferencial de barrido del Aceite de Linaza sin epoxidar (ALC) y del Aceite de Linaza epoxidado (ALE), lo que puede observarse por comparación de ambos termogramas es la presencia de una curva exotérmica entre los 214.30°C – 252.74°C, con una energía de 10.25 J/g correspondiente a la apertura de los anillos epóxicos del ALE.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

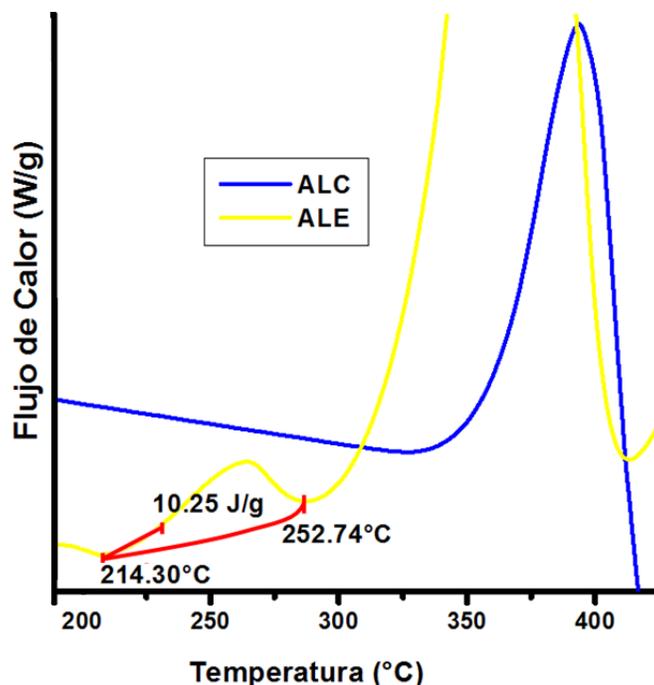
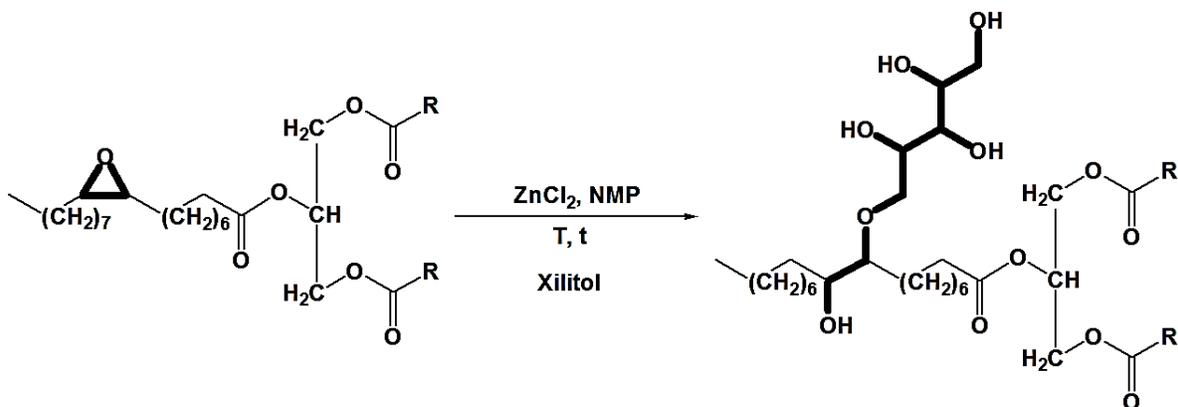


Figura 9. Calorimetría Diferencial de Barrido del Aceite de Linaza sin epoxidar (azul) y Aceite de Linaza epoxidado (amarillo).

4.2 Segunda parte: Funcionalización del Aceite de Linaza epoxidado con Xilitol.

Una vez epoxidado el Aceite de Linaza, pueden emplearse estos nuevos sitios reactivos para generar resinas poliméricas induciendo reticulaciones térmicas, o bien pueden introducirse nuevas funcionalidades a la estructura tales como grupos hidroxilos, aminas, anhídridos, etc. mediante reacciones de apertura de anillo epóxico.

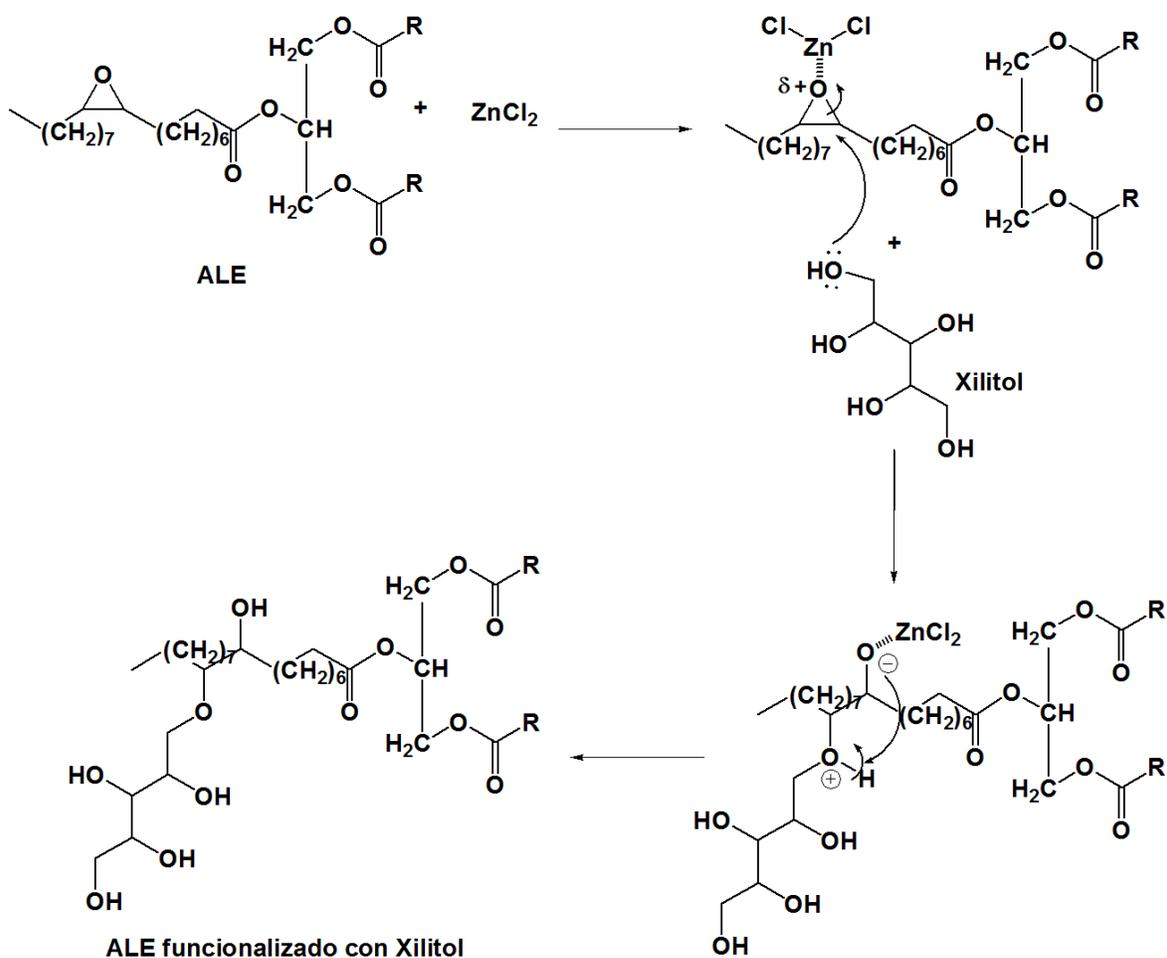


Esquema 12. Ejemplificación de la reacción de funcionalización del ALE con Xilitol en una de las cadenas de ácido graso.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente trabajo se llevó a cabo una reacción de funcionalización que consistió en una reacción de apertura de anillo epóxico debido a un ataque nucleofílico de los alcoholes primarios de la molécula del Xilitol al anillo epóxico del Aceite de Linaza. Las condiciones de reacción se proponen en base a estudios previos sobre la introducción de un grupo amino a la molécula de ALE; el cloruro de zinc ha probado ser el catalizador más efectivo para la funcionalización de aceites naturales sin reacciones laterales debido a su alta afinidad con el oxígeno del anillo epóxico, se emplea N-Metilpirrolidona como disolvente debido a que en éste son solubles en caliente ambos reactivos de naturaleza diferente, el Aceite de Linaza no polar y el Xilitol polar; la temperatura y el tiempo de reacción así como la cantidad de catalizador se variaron para encontrar las condiciones óptimas a las que se funcionaliza el Aceite de Linaza con Xilitol en un 50%. En el capítulo anterior en la tabla 6 se presentan las condiciones de reacción que en un principio se pensaban emplear en la funcionalización.

A continuación se muestra el mecanismo de la reacción de funcionalización del ALE:



Esquema 13. Mecanismo de la reacción de funcionalización catalizada por ZnCl₂.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Previo a las reacciones de funcionalización se llevaron a cabo una serie de reacciones testigo con el objetivo de descartar y/o identificar reacciones alternas en la funcionalización, a continuación se describen los resultados obtenidos.

4.2.1 Reacciones Testigo

Las reacciones testigo se basaron en las condiciones de reacción originales, se tomaron en cuenta las condiciones de reacción más altas de cada variable, esto debido a que si a estas condiciones no se observaban reacciones secundarias, sería menos probable que a condiciones más suaves se observara cambio alguno.

Tabla 16. Condiciones de reacción para las reacciones testigo.

Condición	Variables
Cantidad de catalizador:	3.7×10^{-4} mol
Temperatura de reacción:	75°C
Tiempo de reacción:	24 horas

Se llevaron a cabo tres tipos de reacciones testigo: 1) ALE + catalizador, 2) Xilitol + catalizador y 3) ALE + Xilitol. Para las reacciones testigo 2 y 3 no se presentó algún tipo de reacción pues los espectros obtenidos por las caracterizaciones de FT-IR y ^1H -RMN de los productos fueron los mismos que los de las materias primas; sin embargo, para la reacción testigo 1 si se observaron diferencias de acuerdo a sus caracterizaciones por FT-IR y ^1H RMN.

En la Figura 10 se observa el espectro de Infrarrojo de la reacción testigo ALE + catalizador en comparación con el espectro de Infrarrojo del ALE como materia prima, lo que puede observarse es la presencia de las señales correspondiente a alcoholes en el intervalo de 3626 a 2986 cm^{-1} para la vibración (OHst) y en 990 cm^{-1} para la señal correspondiente a las vibraciones del enlace C-OH. Lo que puede observarse es que ha desaparecido por completo la señal de epóxidos en 821 cm^{-1} . Lo anterior es evidencia de la apertura del anillo epóxico de la estructura y dado que esta reacción testigo no incluía Xilitol, algo más en el medio debió actuar como nucleófilo en el proceso; inmediatamente se pensó que posible humedad en el medio podría generar una cadena hidroxilada y se envió la muestra a ^1H RMN para tener una certeza sobre el producto obtenido, el espectro obtenido se observa en la Figura 11.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

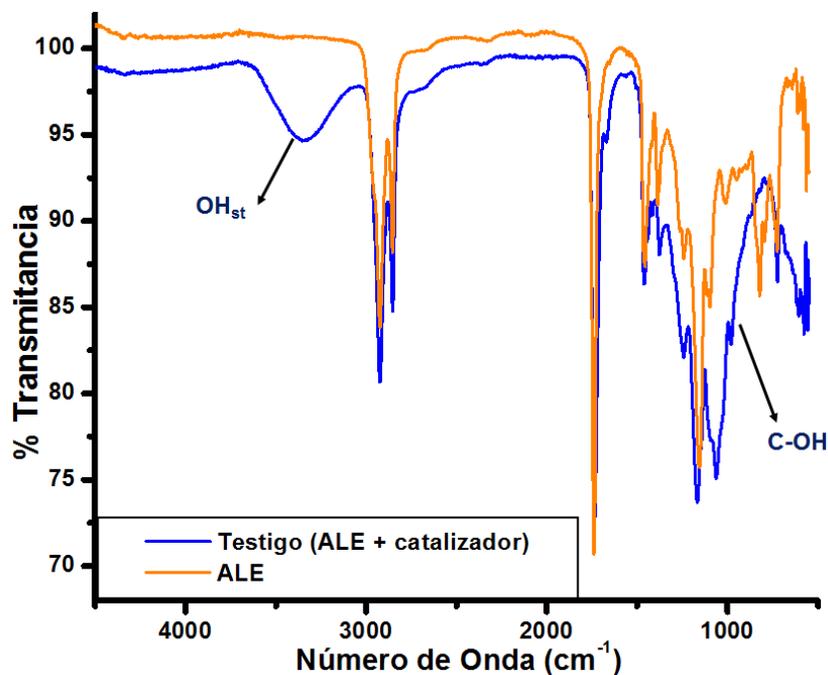


Figura 10. Espectro de Infrarrojo de la reacción testigo ALE + Catalizador (azul) y el ALE (amarillo).

La Figura 11 muestra el espectro de ¹H RMN del producto de la reacción testigo ALE + catalizador, lo que puede observarse adicional a las señales anteriormente ya descritas, es que hay un conjunto de señales que va de 3.2 a 4.0 ppm correspondientes a alcoholes en la estructura, lo cual es indicativo de una cadena hidroxilada de Aceite de Linaza [Erhan S. Z et al, 2006].

La reacción de hidroxilación de la cadena se dio debió a presencia de humedad en la reacción proveniente principalmente del catalizador que no era grado anhidro y ya tenía tiempo de uso. Para solucionar el problema se adquirió un reactivo nuevo, grado anhidro; que se mantuvo en un desecador a vacío posterior a cada uso. Adicional a esto se tuvo cuidado en el manejo del mismo al momento de ser pesado y empleado en las reacciones, lo cual dio los resultados esperados en las reacciones posteriores.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

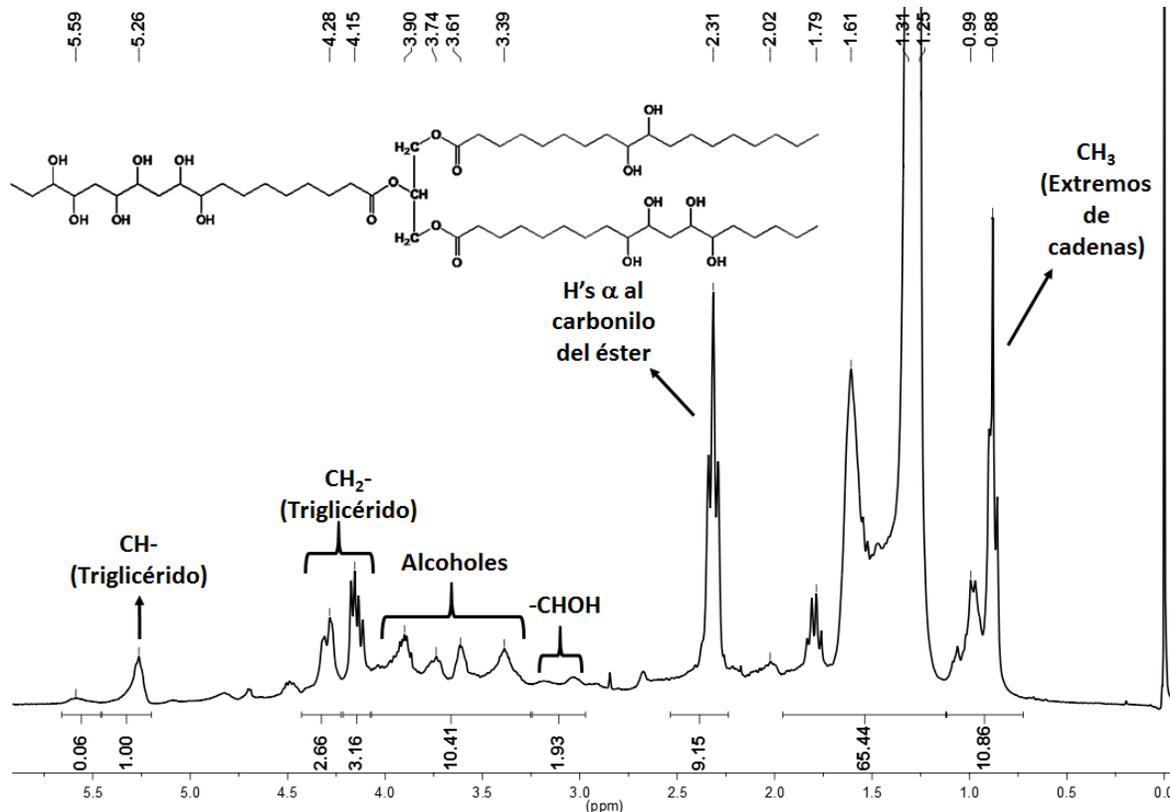


Figura 11. Espectro de ^1H RMN de la reacción testigo ALE + catalizador.

4.2.2 Reacciones de Funcionalización del ALE con Xilitol.

Una vez habiendo descartado reacciones alternas no deseadas, se procedió a las reacciones de funcionalización del ALE con base en las condiciones ya anteriormente descritas en la Tabla 6 del capítulo anterior. Se comenzaron las reacciones de funcionalización empleando igualmente las condiciones más altas. En un matraz de bola de 50 mL se pesó la cantidad de catalizador, Aceite de Linaza y Xilitol y se colocó en un baño de aceite a 75°C con agitación constante, el sistema estaba provisto de un refrigerante y una trampa de humedad, se llevaron a cabo las reacciones por 24 horas y el tratamiento consistió en dejar enfriar el producto de reacción, disolver el producto con acetato de etilo y llevar a cabo extracciones con una solución saturada de NaCl y NaHCO_3 , posteriormente el producto se dejó en agitación con MgSO_4 anhidro y se filtró para finalmente concentrarse en un matraz bola a presión reducida eliminándose el disolvente. Los productos se guardaron a vacío en un desecador para su posterior caracterización.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados que las caracterizaciones mostraron fue que no se estaba llevando a cabo funcionalización alguna pues por FT-IR lo que se observaba es que la señal correspondiente a los anillos epóxicos en 821 cm^{-1} no desaparecía y por $^1\text{H RMN}$ se verificó que no se llevaba a cabo la funcionalización pues el espectro era bastante similar al de la materia prima.

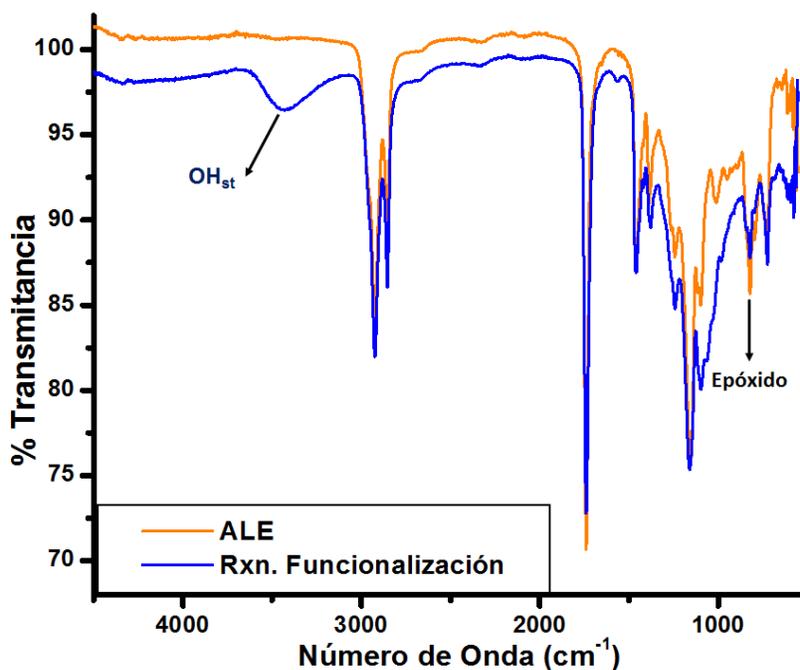


Figura 12. Espectro de FT-IR de la reacción de funcionalización (azul) y el ALE (amarillo).

En la Figura 12 podemos observar la comparación de los espectros del ALE con el del producto obtenido de la reacción de funcionalización, se observa claramente que la señal del epóxido aún está presente y además se observa la señal de la vibración OH_{st} correspondiente a la posible presencia de hidroxilos en la estructura.

La Figura 13 muestra el espectro de $^1\text{H RMN}$ del producto de la reacción de funcionalización y se observa que aún están presentes las señales $\delta\ 2.9 - 3.2\text{ ppm}$ que corresponden a los hidrógenos de los carbonos que forman los anillos epóxicos ($-\text{CHOCH}-$), así como las señales restantes de la estructura del ALE y debido a las señales que van de 3.2 a 4.0 ppm posiblemente se tenga un porcentaje bajo de hidroxilación de la cadena.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

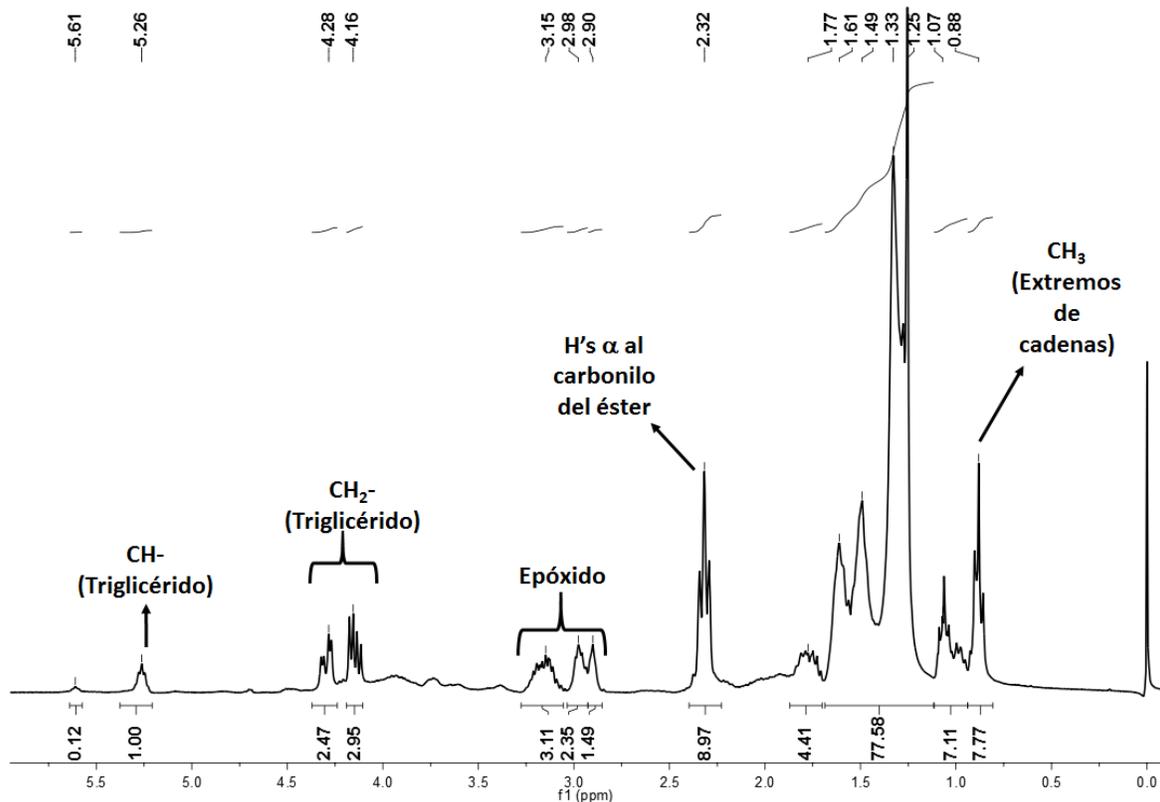


Figura 13. Espectro de ^1H RMN de la reacción de funcionalización.

Reacciones Prueba

Con base en los resultados anteriores se procedió a realizar una serie de reacciones prueba, que consistieron en cambios consecutivos con respecto al procedimiento y condiciones originales. En primer lugar decidió cambiarse el orden de agregado de los reactivos, anteriormente se adicionaban todos los reactivos al mismo tiempo en el matraz bola para llevar a cabo la reacción de funcionalización, en la primera reacción prueba se decidió colocar en primer lugar el catalizador y el ALE junto con el disolvente (NMP) en el matraz de reacción y mantenerlos en agitación constante a 75°C previo a la adición del Xilitol, esto con el objetivo de favorecer la coordinación entre el catalizador y los anillos epóxicos del Aceite de Linaza, lo que se obtuvo por infrarrojo fue un resultado favorable observándose ya un porcentaje de epoxidación del 48% el cual se verificó por ^1H RMN. Se procedió a realizar la segunda reacción prueba manteniendo el cambio anterior y en esta ocasión se aumentó la cantidad de Xilitol, pasó de ser 1:1 a 2:1 Xil:ALE, las caracterizaciones mostraron un aumento de funcionalización al 50%, así que se mantuvieron esas condiciones. Para la tercer reacción prueba se aumentó la cantidad de catalizador de 0.07 g ($5.1 \times 10^{-4}\text{ mol}$) a 1.0 g ($7.3 \times 10^{-3}\text{ mol}$) debido a que se observó nuevamente un aumento en la funcionalización siendo en esta ocasión del 70% se procedió a realizar la

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

siguiente reacción prueba elevando ahora la temperatura de 75°C a 85°C y el porcentaje de funcionalización fue del 76%, con base a los resultados obtenidos hasta el momento para las reacciones se decidió modificar el tiempo de reacción, de 24 hs se probó la reacción ahora con 5 hs, obteniéndose un porcentaje de funcionalización en esta ocasión del 64%, debido a que la funcionalización disminuyó se mantuvo el tiempo de reacción de 24 horas para las ultimas reacciones prueba. La reacción prueba 6 se llevó a 75°C nuevamente debido a que es mejor trabajar a condiciones suaves y ésta es la temperatura que se ha empleado en otros trabajos para la funcionalización de aceites naturales con otros grupos funcionales [Mungroo R et al, 2008]. En esta reacción además se aumentó la cantidad de catalizador de 0.1g (7.3×10^{-3} mol) a 0.2g (1.5×10^{-2} mol) y el porcentaje de funcionalización obtenido fue del 98%, considerando el buen resultado anterior decidió volverse a aumentar la temperatura para las siguientes reacciones prueba dejando las demás condiciones fijas para ver si se podía incrementar el porcentaje de funcionalización, así la temperatura para la reacción prueba 7 fue de 85°C y la de la prueba 8 fue de 95°C, desafortunadamente el porcentaje de funcionalización no solo no aumento si no que se ve una aparente disminución conforme se aumenta la temperatura después de los 75°C, siendo los porcentajes de funcionalización de 95% y 90% respectivamente.

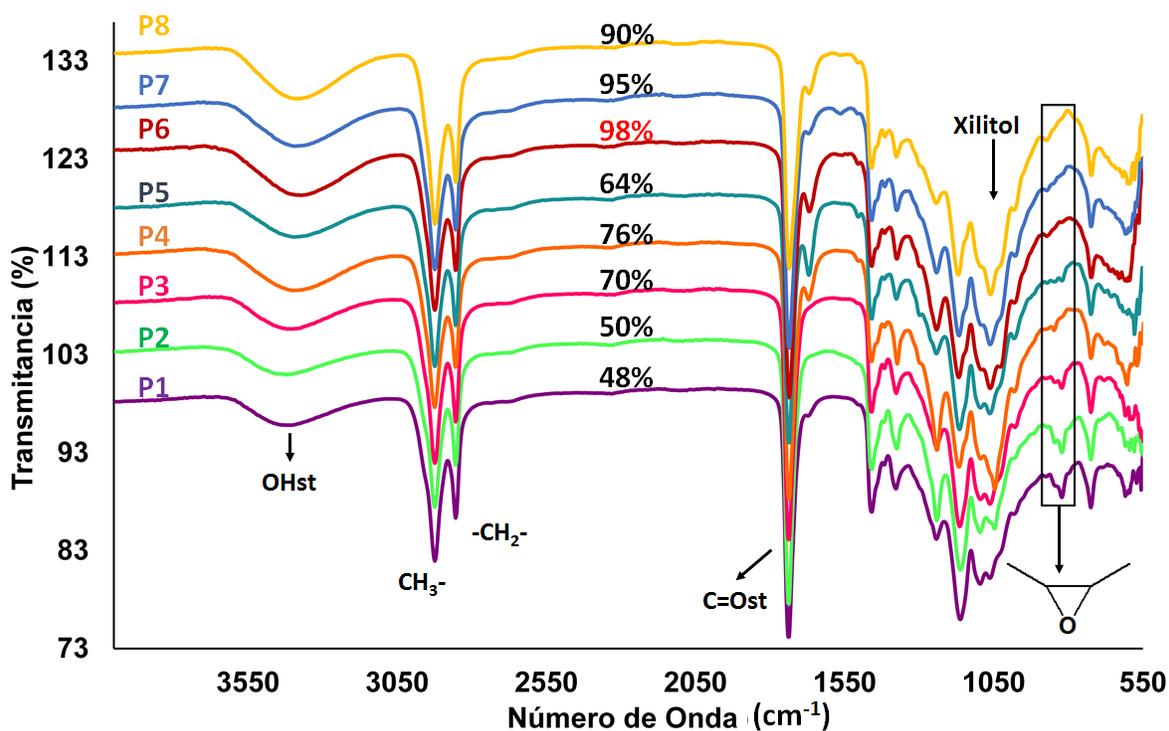


Figura 14. Espectros de Infrarrojo de las reacciones prueba.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 14 muestra los espectros de Infrarrojo de las reacciones prueba indicando el porcentaje de funcionalización, del cual su obtención se discutirá más adelante; lo que puede apreciarse es la presencia de la señal que va de 3591 a 2997 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de alcoholes en la estructura (OHst), las cuales son debidas a la presencia del Xilitol cuya señal característica aparece en 1060 cm^{-1} , esta señal anteriormente no se observaba en los espectros de infrarrojo de las reacciones testigo ni en las de funcionalización dando evidencia de la obtención del producto esperado. Además se observa como la señal correspondiente al anillo epóxico en 821 cm^{-1} va cambiando conforme aumenta o disminuye el porcentaje de funcionalización, lo que es claro es que a partir de la reacción prueba 6 ya no es perceptible señal alguna de epóxido en el espectro. Finalmente en ambos espectros se observan las señales correspondientes a metilos, metilenos y el carbonilo del éster indicando que se mantiene la estructura del Aceite de Linaza.

La Figura 15 muestra los espectros de ^1H RMN de las reacciones prueba junto con sus porcentajes de funcionalización, lo que puede apreciarse es que las señales que se encuentran en δ 2.9 – 3.2 ppm correspondientes a los hidrógenos de los carbonos que forman los anillos epóxicos, van disminuyendo conforme aumenta el porcentaje de funcionalización, y van apareciendo las señales que corresponden a la presencia del Xilitol en la estructura; las señales presentes en el intervalo de δ 3.5 – 4.1 ppm así como el conjunto de señales en δ 4.4 – 4.8 ppm corresponden al Xilitol formando parte de la estructura del aceite. La señal en δ 3.61 ppm corresponde a los hidrógenos de los carbonos marcados como 3 y 5, la señal presente en δ 3.74 ppm es la de mayor relevancia en la estructura de Xilitol; corresponde a los hidrógenos de los átomos 2a, 6a y 4 y esta fue la señal empleada para realizar los cálculos en el porcentaje de funcionalización, la señal en δ 3.93 ppm corresponde a los hidrógenos restantes de los átomos 2b y 6b y finalmente la señales en δ 4.03, 4.6, 4.7 y 4.8 ppm corresponden a los hidrógenos de los hidroxilos 9, 10, 8 y 1. Cabe mencionar que las señales en δ 3.38, 2.84 y 2.04 ppm corresponden a la NMP como disolvente residual en los productos de reacción.

Lo que puede observarse es que el mayor porcentaje de funcionalización obtenido fue del 98%, lo cual es un excelente resultado pues el grado de funcionalización para aceites naturales por otros grupos funcionales en aceites naturales no va más allá del 80% de acuerdo a la bibliografía consultada. Con base en los resultados obtenidos en las reacciones prueba, se decidió llevar a cabo el análisis para cada una de las variables mediante un conjunto de reacciones en donde se analizó el tiempo, la temperatura o la cantidad de catalizador dejando fijos los demás parámetros, en la siguiente sección se describen y analizan los resultados obtenidos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

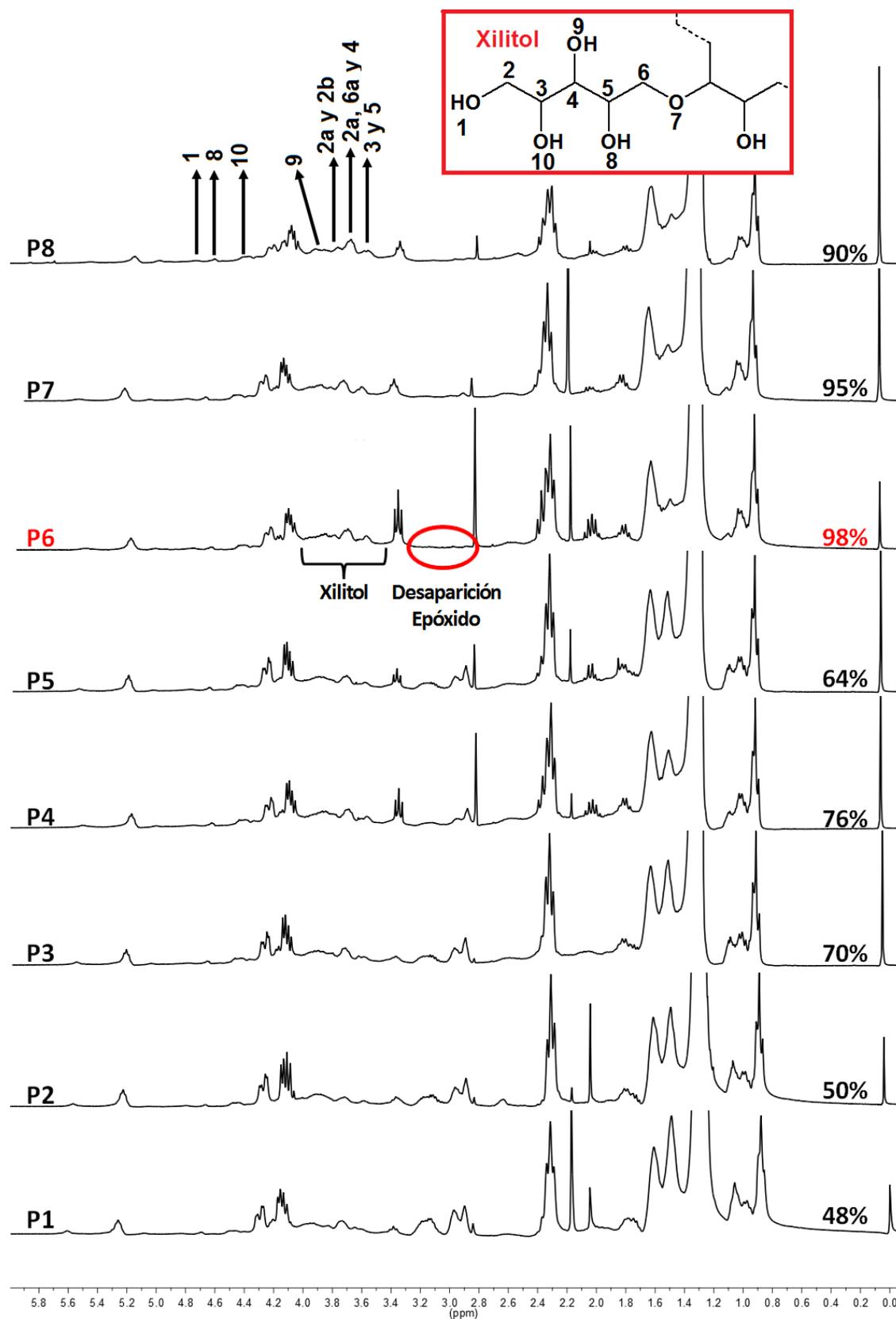


Figura 15. Espectros de ^1H RMN de las reacciones prueba.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Cálculo del porcentaje de Funcionalización

El porcentaje de funcionalización se obtuvo en base a los espectros obtenidos por las técnicas espectroscópicas de FT-IR y ^1H RMN, se consideraron señales claves correspondientes a los anillos epóxicos y al Xilitol, así como señales referencia de la estructura del Aceite de Linaza.

En base al espectro de Infrarrojo

Para el cálculo del porcentaje de funcionalización de los productos se tomó la señal correspondiente a los anillos epóxicos en 821 cm^{-1} y la señal del carbonilo en 1740 cm^{-1} del espectro de del ALE como referencia; se tomaron los datos de este espectro considerando el 99% de epoxidación y en base a la relación de las áreas de ambas señales se pudo obtener el porcentaje de funcionalización en los demás productos; las áreas de las señales fueron obtenidas mediante el programa Origin 6.0 Professional en base a los espectros de FT-IR en modo absorbancia con 4 cm^{-1} de resolución.

A continuación se muestra el procedimiento mediante el cual se obtuvieron los datos del porcentaje de funcionalización:

En base a lo obtenido en el espectro del FT-IR del ALE se obtuvo lo siguiente:

Grupo Funcional	Señal	Área de la señal	Relación entre señales	Porcentaje de epóxido	Porcentaje de Xilitol
Epóxido	821 cm^{-1}	9002.9749	$\frac{6669.8}{9003} = 0.7408$	99%	0%
Carbonilo (Éster)	1744 cm^{-1}	6669.8441			

En base a lo obtenido en el espectro de FT-IR del producto de la reacción prueba 1 (ejemplo):

Grupo Funcional	Señal	Área de la señal	Relación entre señales	Porcentaje de epóxido	Porcentaje de Xilitol
Epóxido	821 cm^{-1}	6615.5504	$\frac{6615.6}{17299} = 0.3824$	51.6%	48.4% (% de funcionalización)
Carbonilo (Éster)	1744 cm^{-1}	17299.0329			

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se llevó a cabo el procedimiento anterior con cada uno de los espectros obtenidos de los productos de reacción, satisfactoriamente se corroboraron con lo obtenido por los espectros de ^1H RMN.

En base al espectro de ^1H RMN

Para el caso del cálculo del porcentaje de funcionalización mediante ^1H RMN se llevó a cabo un procedimiento similar al de FT-IR; en este caso se toma la señal presente en δ 2.32 ppm correspondiente a los hidrógenos del metilo α al carbonilo del éster ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$) como referencia y la señal en δ 3.74 ppm que corresponde a los hidrógenos de la cadena de Xilitol, como señal de la evidencia de la funcionalización. En teoría se tiene que para una funcionalización al 100% la relación entre hidrógenos del Xilitol e hidrógenos α al carbonilo del éster es:

$$\frac{6 \text{ hidrógenos } \alpha \text{ al carbonilo}}{18 \text{ hidrógenos Xilitol}} = 0.3333 = 100\% \text{ Funcionalización}$$

Considerando lo anterior y el espectro de ^1H RMN de la reacción prueba 1 se tiene lo siguiente:

Tipo de hidrógeno	Señal (ppm)	Integración de la señal	Relación entre señales	Porcentaje de Xilitol
H's α al carbonilo	2.32	9.11	$\frac{1.46}{9.11} = 0.1603$	48.1% (% de funcionalización)
H's del Xilitol	3.74	1.46		

Como puede observarse, los porcentajes de funcionalización coinciden de acuerdo a lo obtenido por ambos espectros de FT-IR y ^1H RMN con un intervalo del ± 0.3 ; se reportó el promedio obtenido por ambas técnicas de caracterización. Todos los porcentajes de funcionalización se obtuvieron mediante un procedimiento similar.

4.2.3 Evaluación del efecto de las variables.

De los resultados obtenidos en las reacciones prueba se decidió llevar a cabo un análisis más formal del efecto de cada una de las variables en la reacción de funcionalización. Para esto se

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

realizaron un conjunto de 5 reacciones para el análisis de cada una de las variables dejando los demás parámetros fijos. Es importante mencionar que cada una de las reacciones se realizó por separado bajo las condiciones descritas y con su tratamiento y caracterización correspondiente, siendo resultados de reacciones individuales y no de una misma reacción.

4.2.3.1 Efecto del catalizador

Para analizar el efecto del catalizador se seleccionaron 5 cantidades de catalizador diferentes: 0.05 g (3.6×10^{-4} mol), 0.07 g (5.1×10^{-4} mol), 0.1 g (7.3×10^{-4} mol), 0.15 g (1.1×10^{-3} mol) y 0.2 g (1.5×10^{-3} mol), considerando las cantidades inicialmente propuestas y las empleadas en las reacciones prueba; se mantuvieron fijas las condiciones de temperatura (75°C) y un tiempo de reacción (24 horas).

Los productos obtenidos en primer lugar fueron analizados por FT-IR, a partir del cual se calcularon los porcentajes de funcionalización y posteriormente los resultados se corroboraron por ^1H RMN; los porcentajes mostrados aquí son el promedio de las funcionalizaciones tomando en cuenta ambas técnicas de caracterización.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por las técnicas de FT-IR y ^1H RMN de la serie del catalizador.

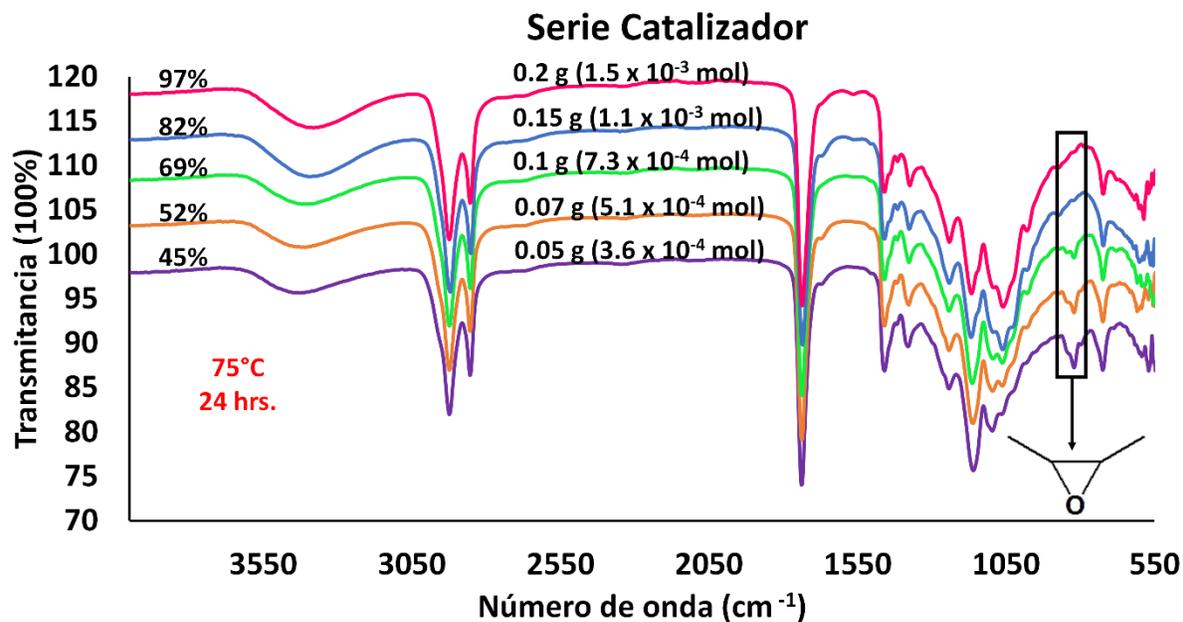


Figura 16. Espectros de Infrarrojo de la serie catalizador.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 16 se observan los espectros de FT-IR de las reacciones de la serie del catalizador, de manera general pueden observarse las señales que anteriormente se han descrito para el Xilitol y el ALE; es importante observar la desaparición de la señal del epóxido en 821 cm^{-1} conforme se va aumentando la cantidad de catalizador debido a un mayor grado de funcionalización en la estructura, cabe mencionar que para la reacción del 0.15 g ($1.1 \times 10^{-3}\text{ mol}$) de catalizador ya no hay señal de epóxido que pueda determinarse por Infrarrojo, debido a la resolución de la técnica siempre fue importante corroborar los resultados por ^1H RMN.

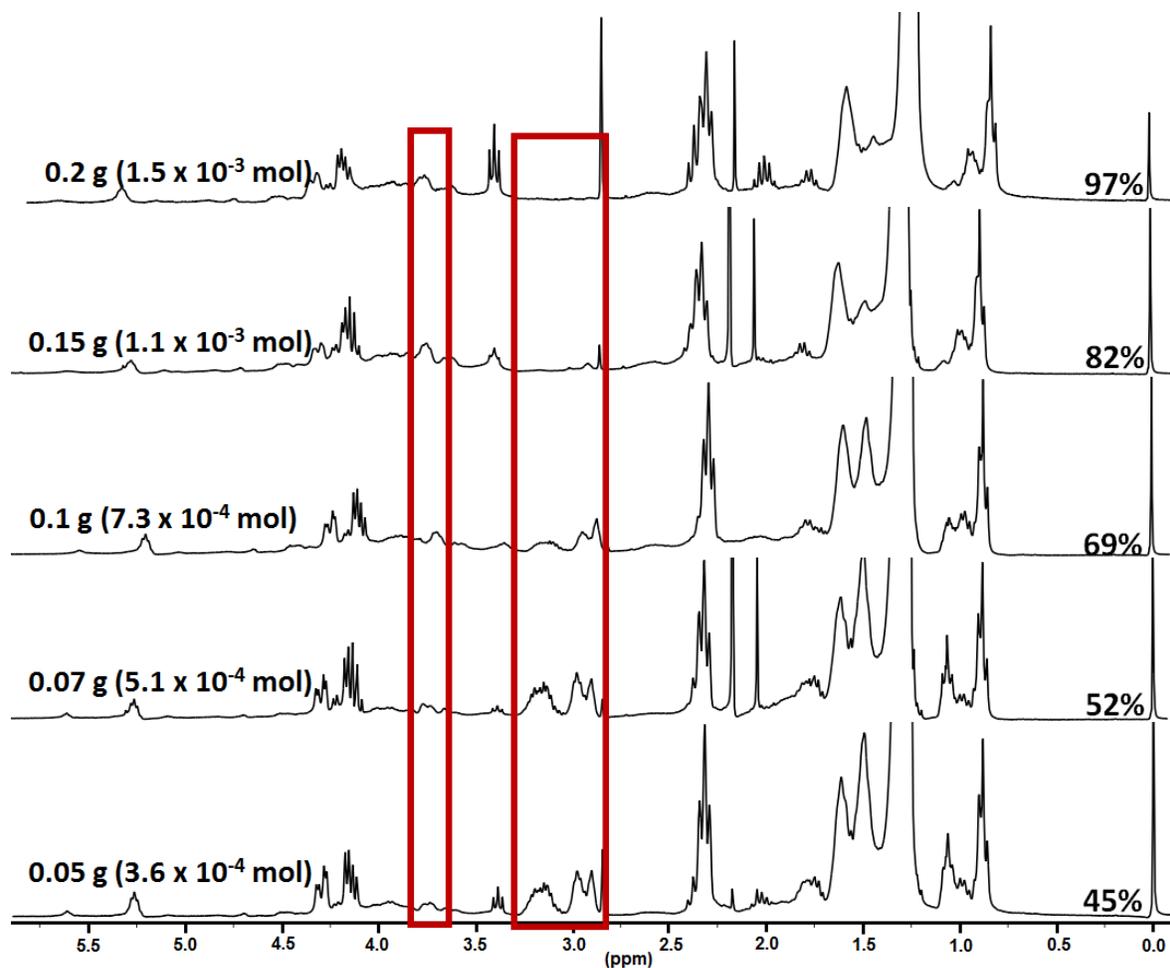


Figura 17. Espectro de ^1H RMN de las reacciones de la serie catalizador.

La Figura 17 nos muestra los espectros de ^1H RMN para las reacciones de la serie del catalizador, las señales y sus integraciones permitieron corroborar los resultados obtenidos por FT-IR. En este caso se observa también la desaparición de las señales de $\delta\ 2.9 - 3.2\text{ ppm}$ correspondientes a los hidrógenos de los carbonos que forman los anillos epóxicos conforme se va aumentando la cantidad de catalizador, lo cual genera un aumento en la funcionalización. En la siguiente

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

gráfica se puede observar el efecto del catalizador en la reacción de funcionalización de manera más clara.

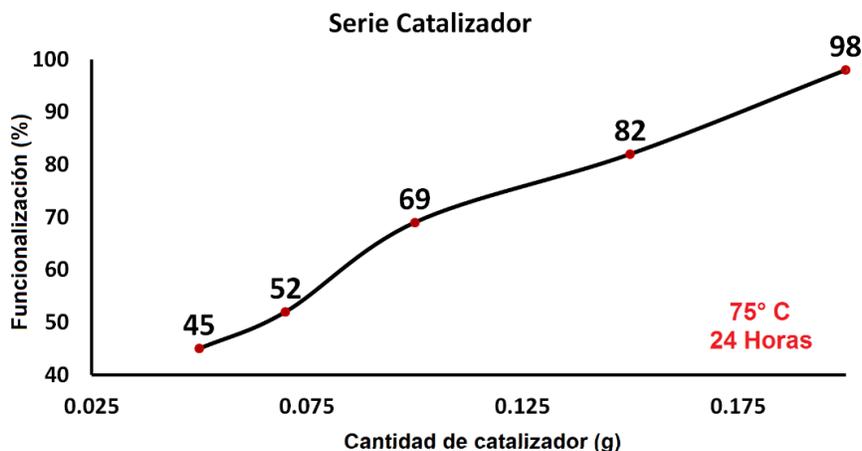


Figura 18. Efecto del catalizador en la reacción de funcionalización.

La Figura 18 muestra la gráfica del efecto del catalizador en la reacción de funcionalización, se graficó cantidad de catalizador contra porcentaje de funcionalización. Lo que puede observarse es que conforme aumenta la cantidad de catalizador aumenta la funcionalización de la reacción, en las primeras dos reacciones la funcionalización incrementa poco de emplear 0.05 g a 0.07 g pero se observa un salto cuando se emplea 0.1 g de catalizador incrementándose la funcionalización de este punto en adelante de manera uniforme con las cantidades de 0.15 g y 0.2 g. Se comprobó que la cantidad adecuada para obtener el máximo porcentaje de funcionalización es de 0.2g (1.5×10^{-3} mol) de catalizador, lo cual se había visto anteriormente en las reacciones prueba.

4.2.3.2 Efecto del tiempo

Para analizar el efecto del tiempo se realizaron igualmente 5 reacciones, los tiempos empleados fueron: 4 horas, 8 horas, 16 horas, 20 horas y 24 horas respectivamente dejando fijas la cantidad de catalizador, 0.2 g (1.5×10^{-3} mol) y la temperatura, 75°C.

A continuación se muestran los espectros de FT-IR y ^1H RMN de los productos obtenidos en las reacciones de la serie del tiempo.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

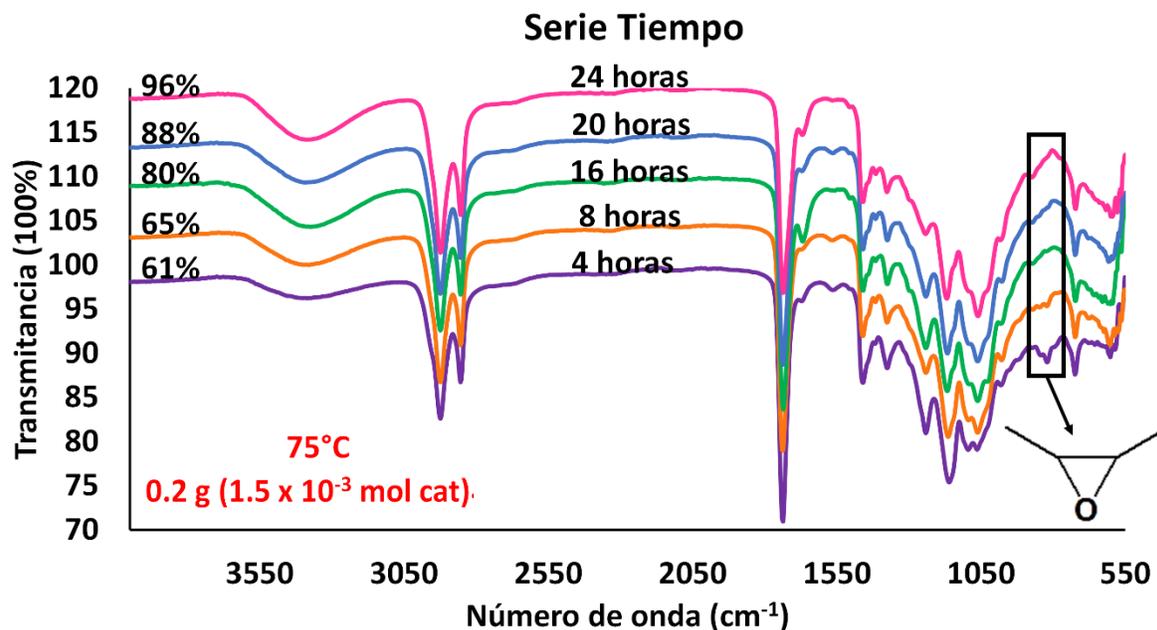


Figura 19. Espectros de Infrarrojo de la serie del tiempo.

La Figura 19 muestra los espectros de Infrarrojo de la serie del tiempo, igualmente que la serie anterior en el espectro se marcan los porcentajes de funcionalización y las condiciones a las que se llevó a cabo cada una de las reacciones. Pueden observarse las señales correspondientes al Xilitol en 1060 cm^{-1} y la de sus hidroxilos de 3591 a 2997 cm^{-1} , así como las señales de metilos, metilenos y el carbonilo del éster correspondientes a la estructura del Aceite de Linaza; igualmente que en la serie anterior la señal que da evidencia clara de la funcionalización del producto es la señal del epóxido en 821 cm^{-1} , la cual se observa que va disminuyendo conforme se fue aumentando el tiempo de las reacciones, esto debido a una mayor funcionalización en la estructura. Los resultados fueron verificados por ^1H RMN pues nuevamente por infrarrojo las señales de epóxidos ya no son apreciables a alrededor del 75% de funcionalización.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

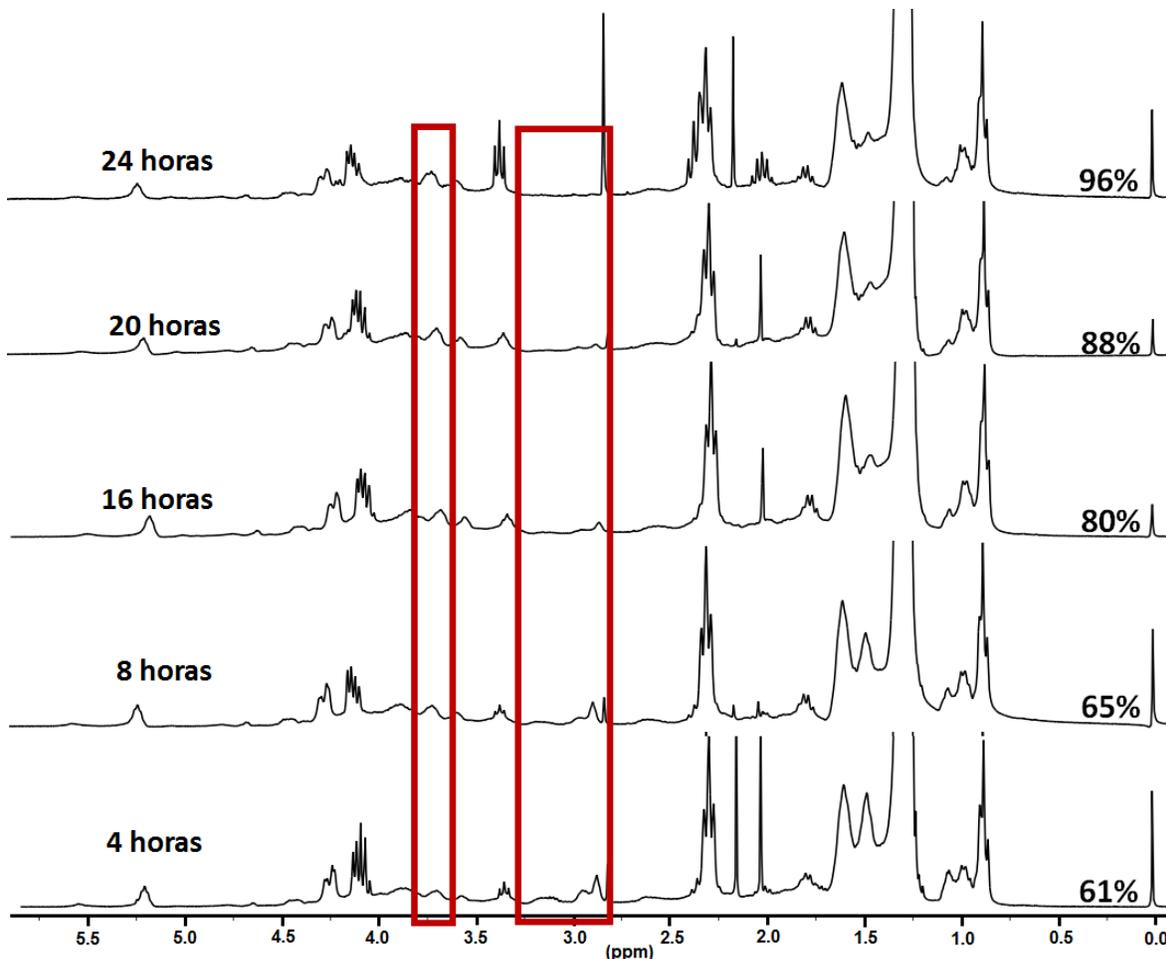


Figura 20. Espectros de ^1H RMN de la serie del tiempo.

La Figura 20 muestra los espectros de ^1H RMN de los productos obtenidos en la serie de reacciones del tiempo, nuevamente los resultados obtenidos por FT-IR se corroboraron mediante el cálculo de los porcentajes de funcionalización en base a las señales de los espectros y sus integrales. Puede observarse claramente que las señales de aproximadamente δ 2.9 – 3.2 ppm correspondientes a los hidrógenos de los carbonos que forman los anillos epóxicos disminuyen cada vez conforme se lleva a cabo la reacción a mayores tiempos, en la siguiente gráfica se puede apreciar de manera más clara el efecto que tiene el tiempo de reacción en las reacciones de funcionalización.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

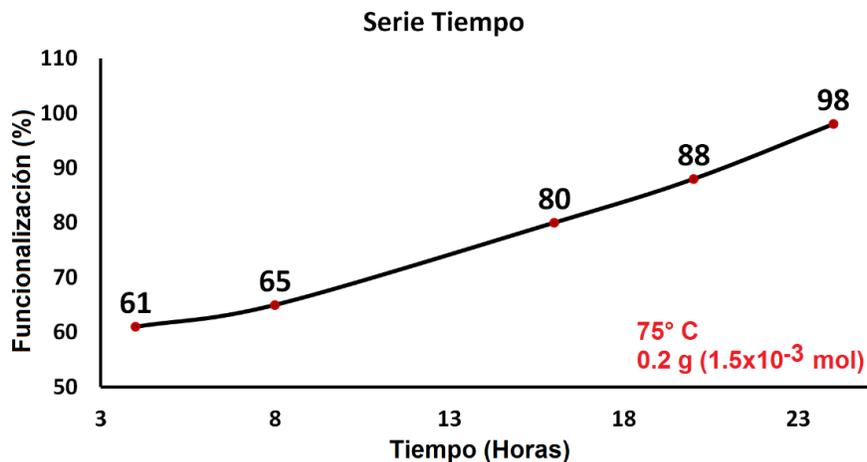


Figura 21. Efecto del tiempo en la reacción de funcionalización.

La Figura 21 muestra la gráfica del porcentaje de funcionalización con respecto al tiempo al que se llevó a cabo cada una de las reacciones de funcionalización a una misma temperatura (75°C) y una misma cantidad de catalizador, 0.2 g (1.5×10^{-3} mol); puede observarse un incremento casi lineal en el porcentaje de funcionalización con respecto al tiempo al que se mantuvo cada una de las reacciones; es claro que a las 24 horas la funcionalización alcanza su punto máximo, siendo este el tiempo ideal para llevar a cabo las reacciones de funcionalización a altos porcentajes.

4.2.3.3 Efecto de la temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura en la reacción de funcionalización, igualmente se llevaron a cabo 5 reacciones cada una a temperatura diferente: 55°C, 65°C, 75°C, 85°C y 95°C, manteniendo fijo el tiempo de las reacciones (24 horas) y la cantidad de catalizador, 0.2 g (1.5×10^{-3} mol). Cada una de las reacciones se llevó a cabo por separado y se caracterizaron los productos de reacción después de su respectivo tratamiento.

A continuación se observan los resultados obtenidos por FT-IR y ^1H RMN de los productos de funcionalización para la serie de la temperatura.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

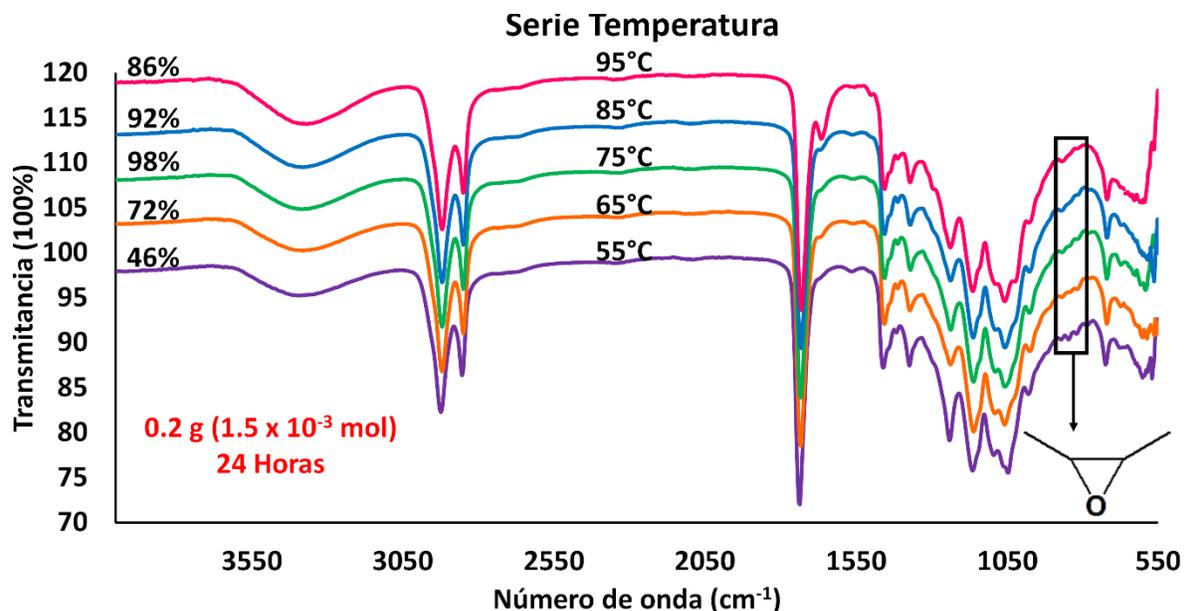


Figura 22. Espectros de Infrarrojo de la serie temperatura.

La Figura 22 muestra los espectros de FT-IR de las reacciones para la serie de la temperatura, como en las series anteriores se observan en el espectro los porcentajes de funcionalización de cada reacción y las condiciones a las que se llevó a cabo cada una de ellas. En este caso las señales correspondientes a los anillos epóxicos son menos apreciables en parte debido a los porcentajes de funcionalización obtenidos los cuales son altos, indicando una menor cantidad de epóxido presente en las estructuras, y por otro lado debido a que se observó que la resolución del equipo de Infrarrojo en ocasiones no alcanzaba a distinguir los picos en productos funcionalizados alrededor del 75% o a porcentajes más altos. Debido a lo anterior, nuevamente la comprobación de los productos obtenidos y sus porcentajes de funcionalización mediante la técnica de ^1H RMN fue indispensable. Sin embargo si es posible apreciar que la señal del epóxido va disminuyendo conforme van llevándose a cabo las reacciones a temperaturas más altas y es a partir de los 75°C que por Infrarrojo al parecer ya no hay presente señal de epóxido en la estructura. Cabe mencionar que a la temperatura de 95°C aparece una pequeña señal a 1666.5 cm^{-1} debido a una posible hidrólisis de ésteres y/o apertura de anillos epóxicos ya sea por humedad u oligomerización.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

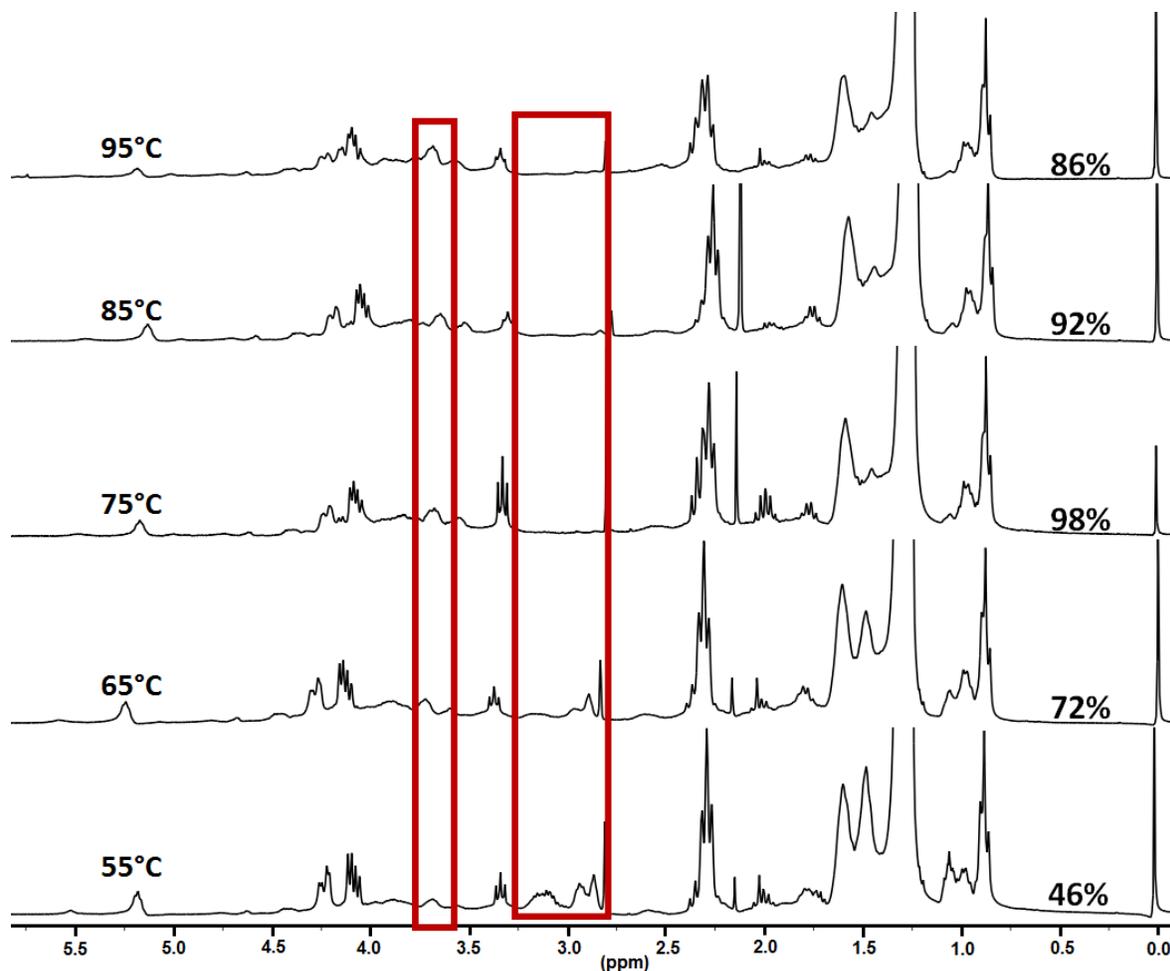


Figura 23. Espectros de ^1H RMN de la serie temperatura.

La Figura 23 muestra los espectros obtenidos para los productos de reacción de la serie de la temperatura; nuevamente al igual que con las series anteriores se tomaron las señales que van de δ 2.9 – 3.2 ppm correspondientes a los hidrógenos de los carbonos que forman los anillos epóxicos, como referencia para verificar el porcentaje de funcionalización con respecto a la disminución en su integración. Puede observarse que efectivamente el porcentaje de funcionalización va aumentando conforme se aumenta la temperatura de 55°C hasta los 75°C, posterior a esta temperatura por infrarrojo ya no se observaba presencia de anillos epóxicos; por RMN puede observarse que la funcionalización no aumenta como se esperaba que fuera para mayores temperaturas y la señal del epóxido tampoco está presente en la intensidad a como se esperaría para esos porcentajes de funcionalización, esto nos hace pensar que probablemente las altas temperaturas estén favoreciendo reacciones laterales en donde se abra el anillo epóxico pero no necesariamente por el Xilitol; sino por oligomerización.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

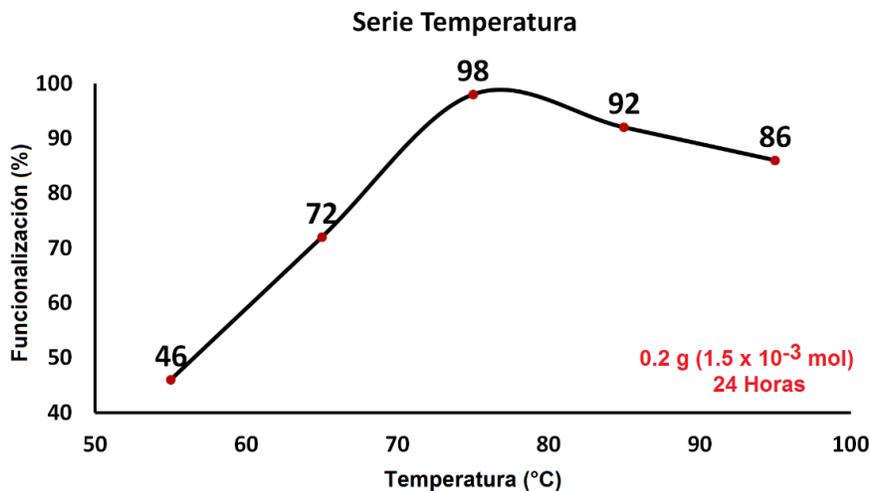


Figura 24. Efecto de la temperatura en la funcionalización.

En la Figura 24 se observa la gráfica del porcentaje de funcionalización con respecto a la temperatura de reacción; como anteriormente se mencionaba puede observarse un aumento lineal en la funcionalización cuando se aumenta la temperatura de la reacción de los 55°C a los 75°C; a los 75°C se observa el porcentaje de funcionalización más alto logrado, corroborándose que esta es la temperatura ideal para realizar las reacciones de funcionalización; es claro como el porcentaje de funcionalización alcanza un máximo a 75°C y posteriormente, a temperaturas mayores se empiezan a favorecer reacciones laterales de los epóxidos remanentes como oligomerización.

4.2.4 Reacción de funcionalización al 50%

Considerando los resultados anteriores, se procedió a ajustar las condiciones de reacción para la obtención del producto funcionalizado al 50%; de acuerdo a lo observado se decidió tomar como base la temperatura y cantidad de catalizador que dieron mejores resultados en las reacciones prueba, 75°C y 0.2 g (1.5x10⁻³ mol) de catalizador; pensando en solo ajustar el tiempo de reacción para la obtención del producto al porcentaje de funcionalización deseado. Se llevaron a cabo distintas reacciones con tiempos alrededor de las 3 – 5 horas de reacción y se determinó que a las 3 horas y media el producto obtenido era de alrededor del 50% ± 2%, siendo este un resultado confiable. La obtención del presente producto fue el objetivo principal del trabajo, siendo la parte medular del proyecto. La importancia de la obtención de un producto funcionalizado a este porcentaje se basa en la posterior obtención de su polímero reticulado; un 50% de funcionalización significa que de los 6 anillos epóxicos que en promedio tiene la

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

molécula, 3 han sido abiertos introduciéndose en ellos el Xilitol; el resto de los epóxidos permitirán la reticulación del producto mediante reacciones de apertura de anillo por parte de los alcoholes primarios de las moléculas de Xilitol ya presentes en la estructura funcionalizada. La reticulación del producto fué inducida térmicamente, más adelante se detallará el procedimiento.

4.2.5 Reacción de funcionalización al 98%

En base a los resultados de funcionalización observados en la bibliografía para aceites naturales empleando otro tipo de grupos funcionales, a inicios del proyecto no se pensaba lograr altos porcentajes de funcionalización, es por eso que fue un resultado gratificante haber obtenido una funcionalización del ALE con Xilitol arriba del 90% y aunque no fue planteado como objetivo del trabajo, se pensó utilizar el producto en una mezcla equimolar con el ALE para obtener el polímero del compuesto altamente funcionalizado y también medir su constante dieléctrica.

Las condiciones a las que se obtuvo este porcentaje de funcionalización fueron 75°C, 0.2 g (1.5×10^{-3} mol) de catalizador y 24 horas de reacción. A continuación se muestran las caracterizaciones del producto obtenido. A continuación se muestran las caracterizaciones de ambos productos (ALE funcionalizado al 50% y al 98%)

Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (^1H RMN)

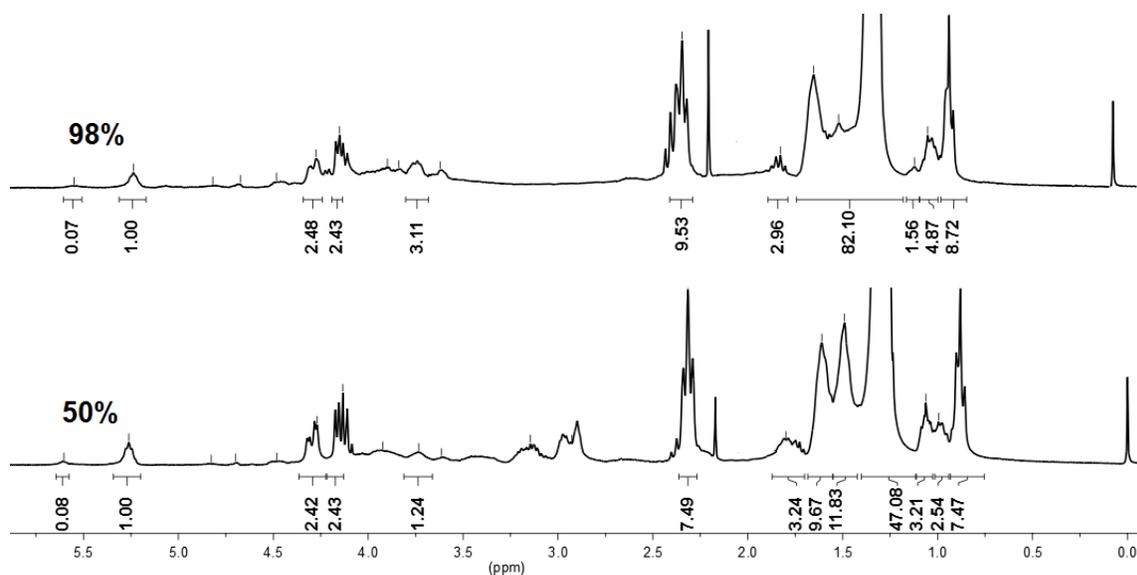


Figura 25. ^1H RMN del ALE funcionalizado al 50 y 98%.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 25 muestra los espectros de ^1H RMN de los productos funcionalizados al 50 y 98%, como puede observarse en ambos espectros se conservan las señales correspondientes a la estructura del Aceite de Linaza ya anteriormente descritas (el metino y metileno del centro de glicerol, los metilos y metilenos de las cadenas de ácidos grasos, así como los hidrógenos α y β al carbonilo del éster). La principal diferencia se observa en las señales presentes a δ 2.9 – 3.2 ppm correspondientes a los hidrógenos de los carbonos que forman a los anillos epóxicos, en el caso del producto funcionalizado al 50% se observa que a diferencia del producto completamente epoxidado (Figura 4) estas señales han disminuido pero para el producto funcionalizado al 98% estas señales ya no son perceptibles. Así mismo las señales en el intervalo de δ 3.5 – 4.1 ppm así como el conjunto de señales en δ 4.4 – 4.8 ppm que corresponden al Xilitol aumentan sus integraciones y específicamente la señal en δ 3.74 ppm tomada como referencia del Xilitol aumenta de 1.24 en el ALE-Xil-50% a 3.11 en el ALE-Xil-98%.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

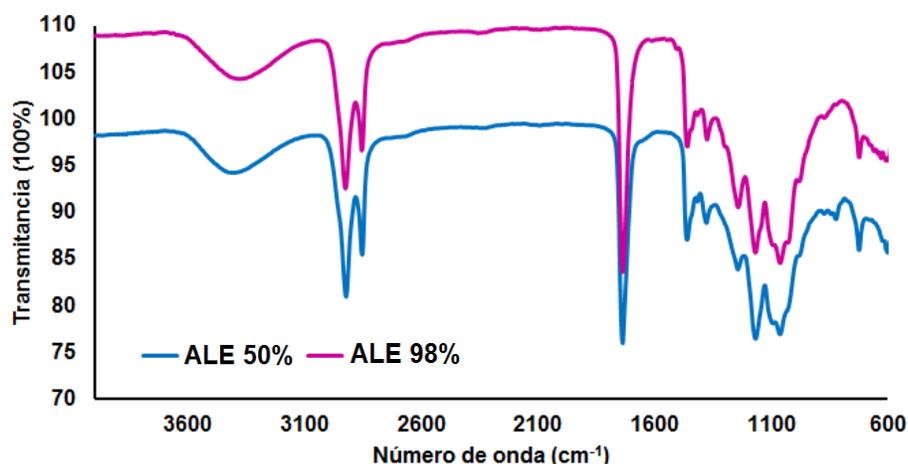


Figura 26. Espectro de Infrarrojo de los productos funcionalizados al 50 y 98%

La Figura 26 muestra los espectros de Infrarrojo de los espectros funcionalizados al 50 y 98%, pueden observarse las señales que dan evidencia de la funcionalización con Xilitol de 3591 a 2997 cm^{-1} correspondientes a los hidroxilos del Xilitol así como la señal característica del Xilitol en 1060 cm^{-1} . Se observa que la señal de la presencia de un anillo epóxico en 821 cm^{-1} es menor en el producto funcionalizado al 50% con respecto al ALE y esta señal ya no está presente en el producto funcionalizado al 98%. Además de las señales anteriores, ambos espectros muestran las señales características de metilos, metilenos y el carbonilo del éster correspondientes a la estructura del Aceite de Linaza, la cual no fue alterada en la secuencia de reacciones.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

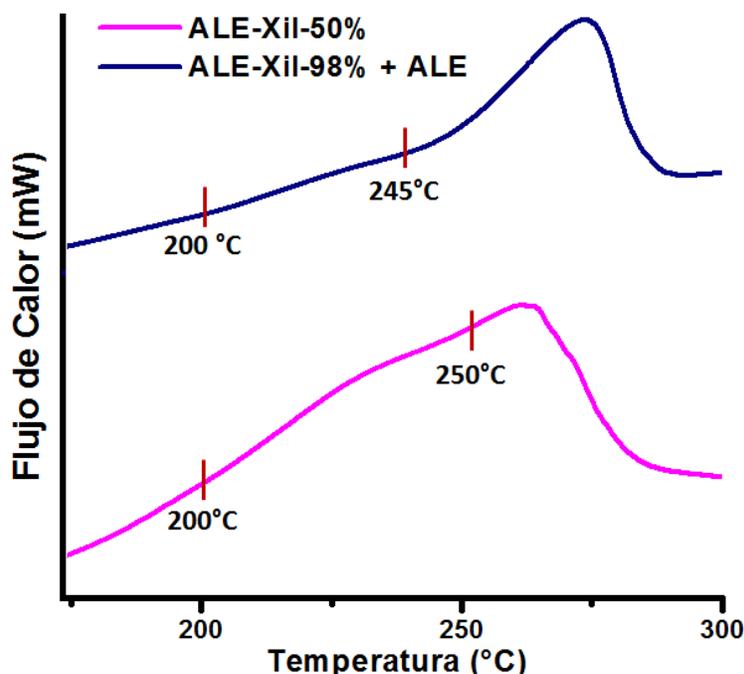


Figura 27. Calorimetría Diferencial de Barrido de los productos funcionalizados al 50 y 98%.

En la Figura 27 puede observarse la calorimetría diferencial de barrido de los productos funcionalizados al 50 y 98% + ALE. Pueden observarse las curvas exotérmicas de aperturas de anillo epóxico en el intervalo de aproximadamente 200 a 250°C para el producto al 50% y de 200 a 245°C para la mezcla ALE-Xil-98% + ALE; es importante mencionar que el producto funcionalizado al 98% solo ya no presenta señal alguna de curva exotérmica pues ya han sido abiertos todos los anillos epóxicos en la funcionalización, en la Figura 27 se aprecia la mezcla equimolar del producto en donde aparece una exoterma que coincide con la del ALE puro; la curva exotérmica del producto al 50% es de la mitad de energía que la del ALE (100% epoxidado), siendo de 5.0731 J/g y de 10.25 J/g respectivamente. En base a estos resultados fueron seleccionadas las temperaturas para la reticulación de los productos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Termogravimetría (TGA)

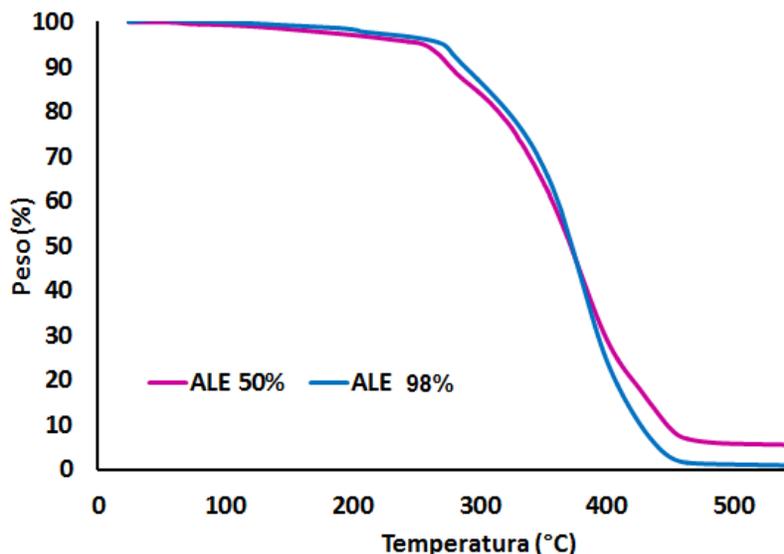


Figura 28. Termogravimetría de los productos funcionalizados al 50 y 98%.

En la Figura 28 se observan las termogravimetrías de los productos funcionalizados, lo que da evidencia de la estabilidad de los productos, siendo más estable el más funcionalizado. Lo anterior se confirma con las T_{10} , temperatura a la cual se ha perdido el 10% del peso, pues para el producto funcionalizado al 50% esta es a los 272.24°C y para el funcionalizado al 98% es de 288.05°C.

4.3 Evaluación de la viscosidad de los productos

De forma que se tuviera una caracterización completa de los productos obtenidos, se llevó a cabo la medición de sus viscosidades mediante un equipo Modular Advanced Rheometer System, HAAKE MARS. Las muestras no requirieron preparación alguna en la medición, estas simplemente fueron colocadas en el portamuestras del equipo cubriendo el área específica de medición (una circunferencia de acero inoxidable de 2cm de diámetro) como se observa en la Imagen 3; las mediciones se llevaron a cabo a 20°C y se evaluó el esfuerzo y velocidad de corte del fluido para la determinación del comportamiento del mismo (Newtoniano o no Newtoniano) así como sus viscosidades.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

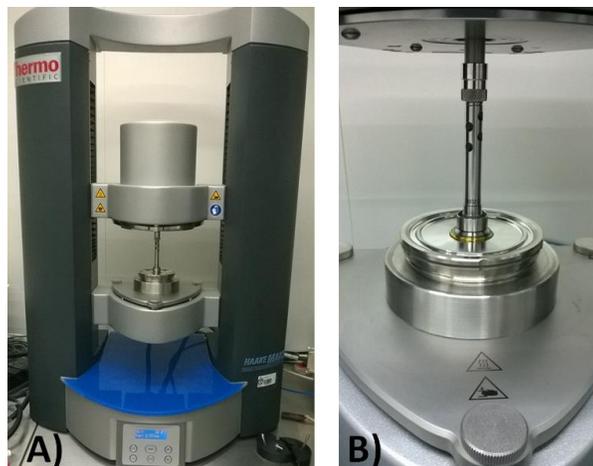


Imagen 3. Reómetro. A) Equipo en general y B) Portamuestras.

En la Figura 29 puede observarse la gráfica del comportamiento de los productos ALC y ALE, así como el de los monómeros funcionalizados ALE-Xil-50% y ALE-Xil-98%; todos los fluidos siguieron un modelo de comportamiento Newtoniano.

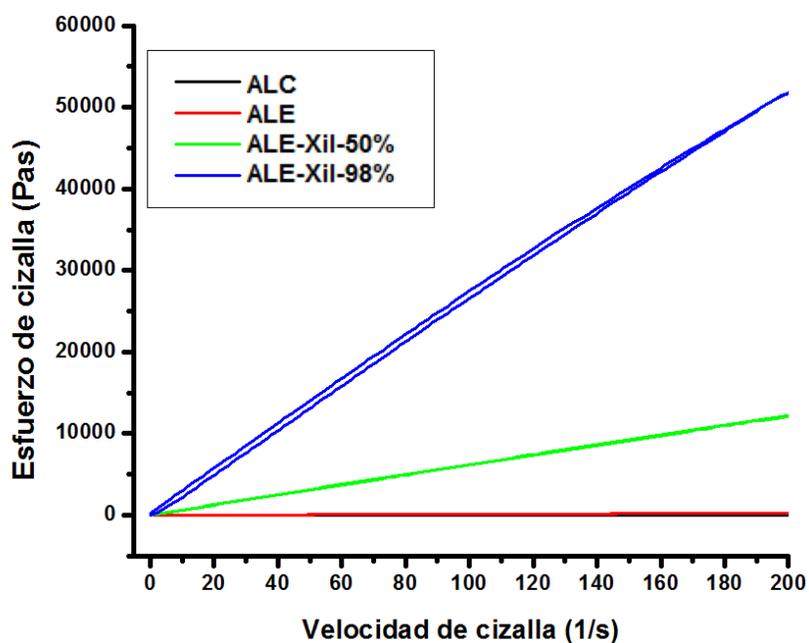


Figura 29. Comportamiento newtoniano de los productos obtenidos.

La Figura 30 muestra las viscosidades de los productos, puede verse que la viscosidad aumenta del Aceite de Linaza sin epoxidar al epoxidado de 0.05 a 1.17 lo que indica que el ALE es 23.4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

veces más viscoso que el ALC; pero la viscosidad aumenta enormemente con la funcionalización de los productos siendo 104.6 veces más grande la viscosidad del ALE-Xil-50% y 457.35 veces más grande la del ALE-Xil-98% con respecto al ALE sin funcionalizar. Esto da evidencia de que la viscosidad se incrementa con la cantidad de hidroxilos (polaridad) gracias a que estos interactúan a través de puentes de hidrógeno ofreciendo mayor resistencia al deslizamiento de moléculas; en tanto que ALC y ALE lo hacen por interacciones de van der Waals principalmente. Este comportamiento también lo observa y explica Guo [Guo, et al, 2000] en una serie de polioles a base de aceite de soya.

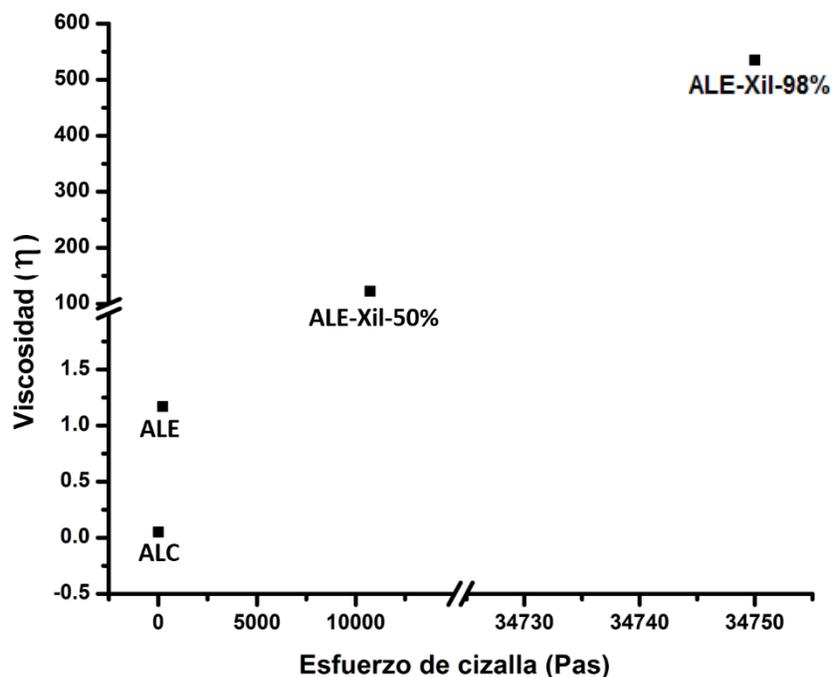


Figura 30. Viscosidad de los productos obtenidos.

Calorimetrías a bajas temperaturas

Se llevaron a cabo calorimetrías a bajas temperaturas de los monómeros y el ALE con el objetivo de identificar las transiciones térmicas de los productos; el experimento fue de -30 a 150°C, en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10°/minuto. La Figura 31 muestra la calorimetría de -30 a -10°C del monómero funcionalizado al 50%, ALE-Xil-50%, en donde se observa la Tg del producto a -23°C. Tanto el ALE-Xil-98% como el ALE no mostraron transiciones térmicas en el intervalo completo anteriormente mencionado, indicando una reticulación total de la resina. La Tg de -23°C del ALE-Xil-50% explica la consistencia viscosa del polímero obtenido después del entrecruzamiento, PALE-Xil-50% y una posible explicación a esta diferencia con respecto a 100%, es la formación de

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

solo oligómeros y/o formación de ciclos derivada de una reacción intramolecular entre los hidroxilo terminales de los xilitoles colgantes con epóxidos de la misma cadena de ácido graso.

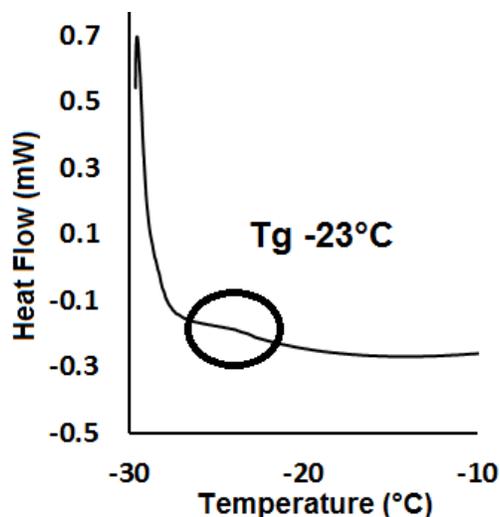


Figura 31. Calorimetría a bajas temperaturas del monómero ALE-Xil-50%.

4.4 Tercera parte: Obtención de los polímeros reticulados (resinas) del Aceite de Linaza epoxidado funcionalizado con Xilitol.

Los polímeros se obtuvieron mediante una reticulación inducida térmicamente bajo el procedimiento descrito en la sección 3.4.3 del capítulo 2 (metodología). Para recordar, los sistemas al 50% y al 98%+ALE se sometieron a experimentos isotérmicos a 180 y 200°C respectivamente en el calorímetro, y por posteriores barridos se determinó el tiempo de curado, el cual se estableció cuando el gráfico del barrido no mostrara señal de la exoterma de reticulación. Este seguimiento también se realizó por FT-IR. Una vez determinados estos tiempos de reticulación, los experimentos se realizaron en una estufa programable y de la misma manera, se fue dando seguimiento al proceso de reticulación hasta determinar que no había señal de presencia de anillos epóxicos por barridos en DSC ni por FT-IR. Ese seguimiento es el que se muestra en las siguientes secciones.

Reticulación del compuesto funcionalizado al 50% (ALE-Xil-50%)

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

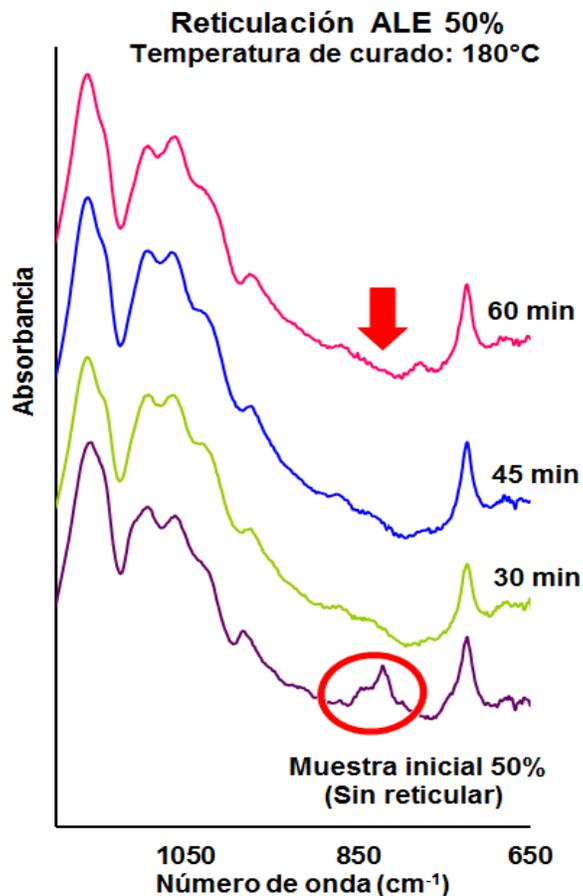


Figura 32. Seguimiento por Infrarrojo de la reticulación del ALE al 50%

La Figura 32 muestra los espectros de infrarrojo del seguimiento de la reticulación del producto funcionalizado al 50%. La forma de verificar la reticulación del producto inducida térmicamente fue mediante la desaparición paulatina de la señal del anillo epóxico en 821 cm⁻¹ conforme se llevaba a cabo el curado del producto a 180 °C por distintos tiempos. Puede observarse que a los 60 minutos de curado la señal ha desaparecido completamente indicando una reticulación completa. Lo anterior se verificó mediante el análisis de DSC-TGA del polímero reticulado.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Figura 33 muestra el barrido de los productos a 0, 30, 45 y 60 min de reticulación a 180°C. Puede observarse como disminuye de manera importante en energía la curva exotérmica en los primeros 30 minutos, indicando aproximadamente un 90% de reticulación en este

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

momento, hasta que la curva exotérmica ya no es perceptible a partir de 60 minutos, dando evidencia de la reticulación completa del mismo.

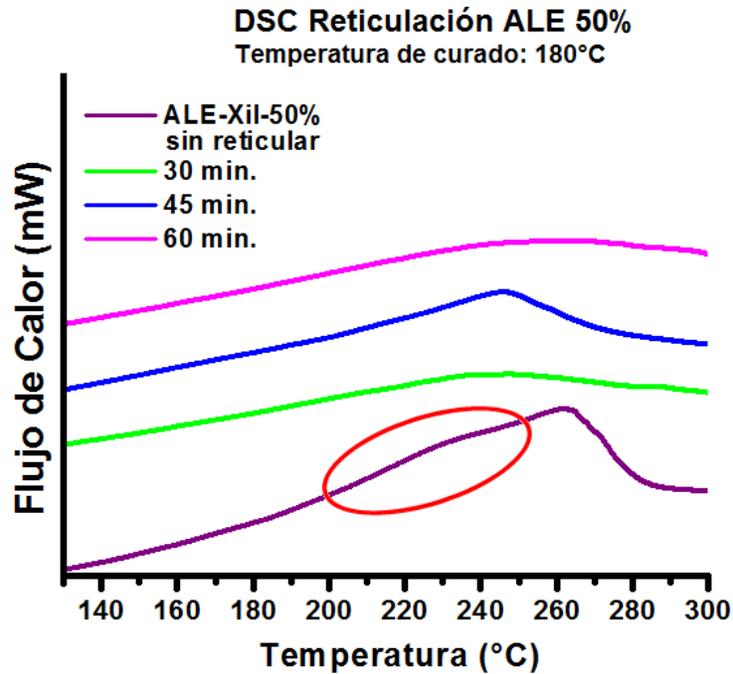


Figura 33. Seguimiento por DSC de la reticulación del ALE al 50%.

Termogravimetría (TGA)

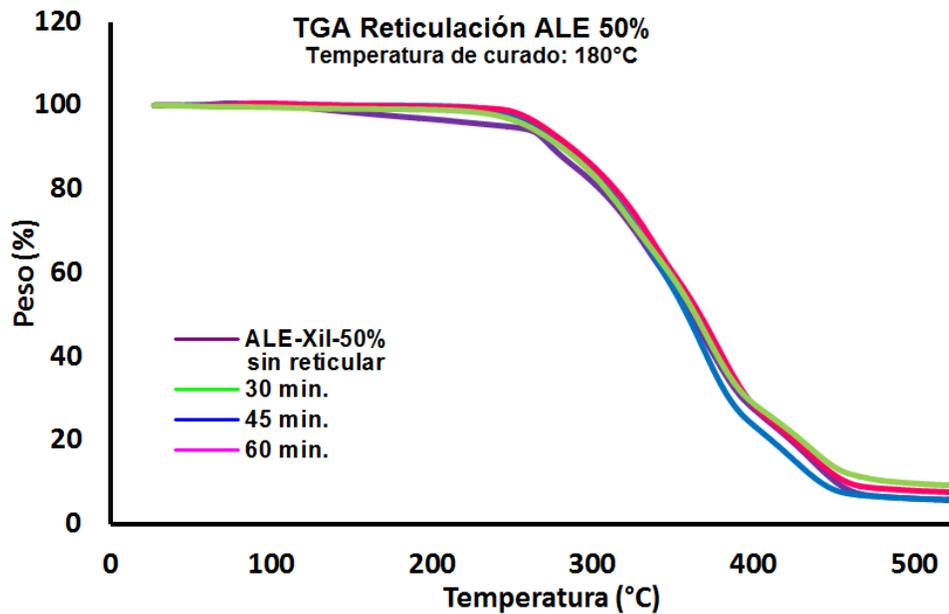


Figura 34. TGA's de las muestras de reticulación ALE al 50%

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 34 muestra las termogravimetrías de las muestras reticuladas a 180°C por distintos tiempos, puede observarse como aumenta la estabilidad del producto conforme se aumentan los tiempos de reticulación hasta los 60 minutos. Puede observarse claramente que la temperatura a la que empieza a descomponer el producto es superior en la muestra con mayor grado de reticulación, siendo la T_{10} de 277°C, a diferencia de la de la muestra inicial cuya temperatura T_{10} es 272 °C.

Reticulación del compuesto funcionalizado al 98% en mezcla equimolar con ALE (ALE-Xil-98% + ALE)

A continuación se observan las caracterizaciones de la reticulación del producto funcionalizado al 98% en mezcla equimolar con el ALE.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

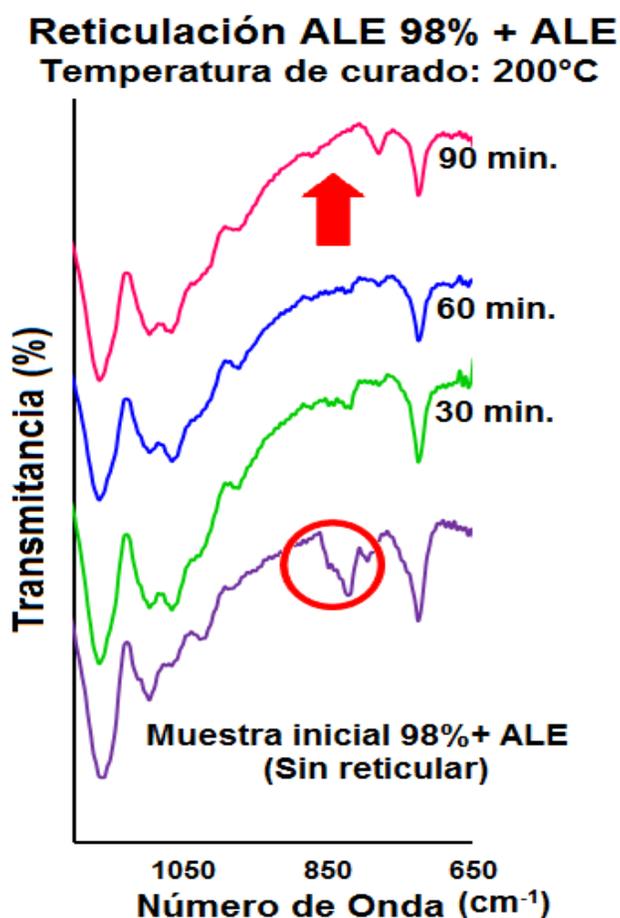


Figura 35. Seguimiento por Infrarrojo de la reticulación de la mezcla ALE 98%.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Figura 35 muestra el seguimiento por Infrarrojo de la reticulación del producto, a comparación del espectro de la muestra sin reticular se observa como después de distintos tiempos de reticulación a 200°C la señal del anillo epóxico a 821 cm^{-1} va disminuyendo paulatinamente de media hora en media hora hasta los 90 minutos en donde la señal ya no es perceptible. Lo anterior da evidencia de la completa reticulación del compuesto y esto se corrobora mediante las técnicas calorimétricas que a continuación se describen.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Figura 36 muestra los termogramas de los compuestos de reticulación a 200°C a durante distintos tiempos. Puede observarse como la curva exotérmica presente de 200°C a 245 °C va desapareciendo conforme se aumentan los tiempos de reticulación. A los 90 minutos el producto ya no muestra la curva exotérmica de la apertura de los anillos epóxicos lo cual significa una completa reticulación del mismo.

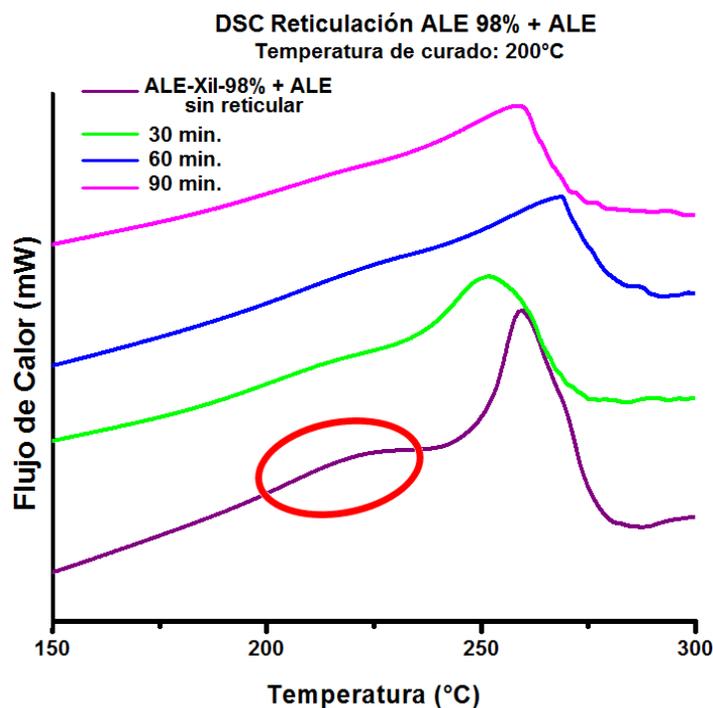


Figura 36. Seguimiento por DSC de la reticulación del ALE al 98% + ALE.

En la figura 37 se observan las termogravimetrías de los productos de la mezcla al 98%, puede observarse como a diferencia de la muestra sin reticulación las muestras reticuladas son más

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

estables y aumentan sus temperaturas a las que los productos empiezan a descomponer (T_{10}). Se observa que para el compuesto completamente reticulado a 200°C después de 90 minutos la temperatura a la que el producto empieza a descomponer resultó ser de 319°C, la cual para el producto sin reticular fue de 288°C.

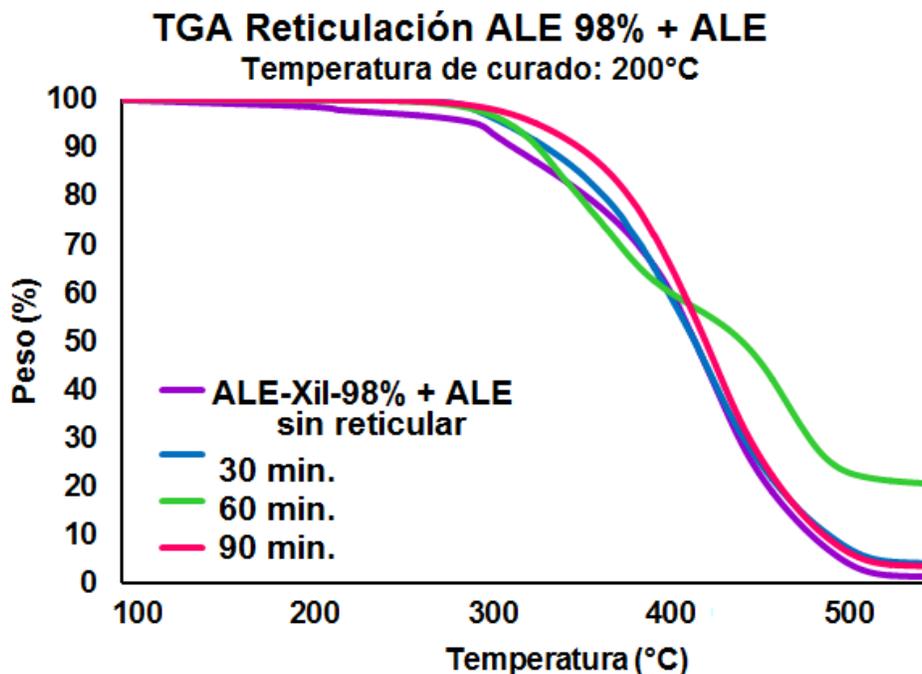


Figura 37. TGA de las muestras de reticulación ALE 98%.

De lo anterior se concluye que las condiciones óptimas de reticulación para la obtención de los polímeros reticulados son de 180°C/60 minutos para el monómero ALE-Xil-50% y de 200°C/90 minutos para la reticulación del monómero en mezcla equimolar ALE-Xil-98% + ALE. Los productos obtenidos presentaron características físicas diferentes, el polímero del monómero funcionalizado al 98% (PALE-Xil-98%), fue un sólido café oscuro insoluble en disolventes orgánicos y agua, mientras que el polímero obtenido del monómero funcionalizado al 50% (PALE-Xil-50%) fue soluble en disolventes orgánicos como acetona, diclorometano, cloroformo y tolueno, por lo que fue posible obtener su espectro de ^1H RMN y compararlo con su monómero. La Figura 38 muestra la comparación de ambos espectros, puede observarse el ensanchamiento de las señales en el polímero, la desaparición de las señales correspondientes a los anillos epóxicos en δ 2.9 - 3.2 ppm y δ 1.45 ppm, así como la desaparición de la señal del Xilitol en δ 4.85 ppm correspondiente a hidroxilos primarios y el aumento de la señal en δ 3.39 ppm que corresponde a los hidrógenos del carbono de la cadena de triglicérido que sostiene a la molécula de Xilitol. Esta señal se encontraba presente en el monómero ALE-Xil-50% al igual

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

que en el ALE-Xil-50%, pero es una señal que se encuentra traslapada con la señal del disolvente remanente (NMP) en δ 3.38 ppm; mediante el programa Mest Renova fue posible discriminar estas señales; cabe mencionar que se llevó a cabo una desconvolución en la señal triple del disolvente para identificar la señal del enlace éter presente y su integración, siendo su integración de 0.27 para el monómero al 50% y de 1.02 para el polímero al 50%.

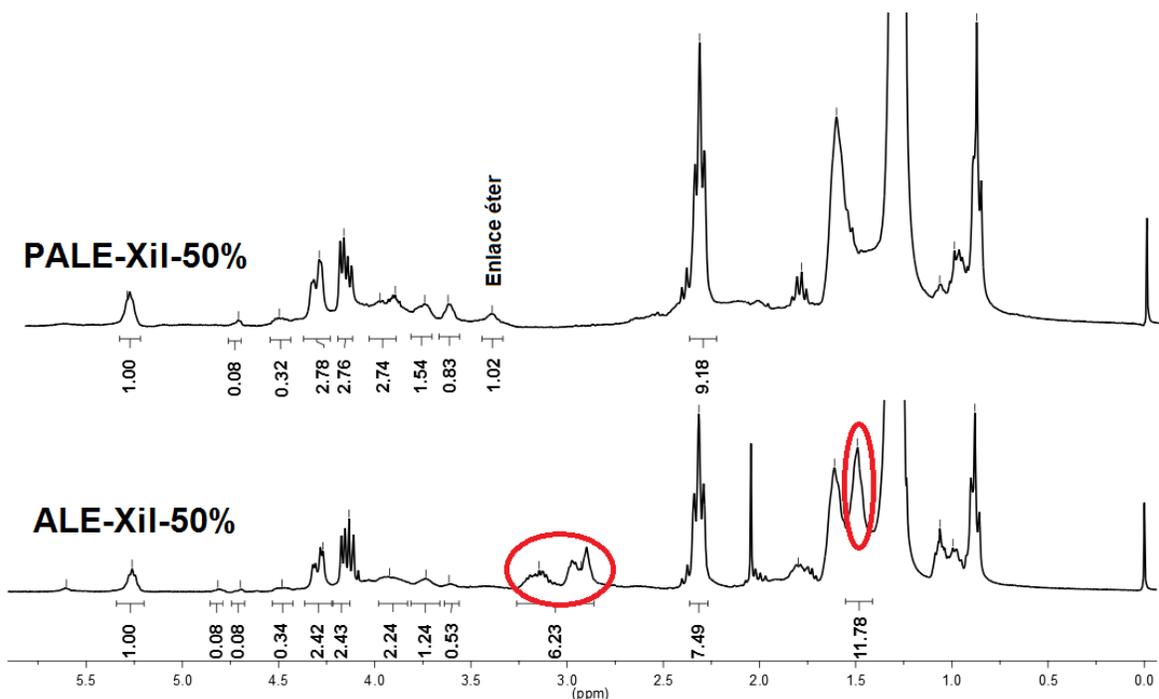


Figura 38. Espectros de ¹H RMN del monómero (ALE-Xil-50%) y polímero (PALE-Xil-50%) funcionalizados parcialmente.

4.5 Cuarta parte: Medición de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados (resinas).

Como se describió en el capítulo anterior, para la medición de las constantes dieléctricas se prepararon las muestras en un sistema en forma de sándwich reticuladas en un horno eléctrico. Se sometieron a un barrido de frecuencias de 1 a 3 GHz y del gráfico obtenido (Figura 39) se eligió una frecuencia arbitraria de 2 GHz para determinar la constante dieléctrica de las muestras. Dado que las constantes dieléctricas que el equipo midió fueron las del sistema multicapa completo incluyendo al vidrio de las capas inferior y superior del sistema, para la obtención de las constantes dieléctricas de cada uno de los polímeros fue necesario realizar una deducción matemática (mostrada en los anexos) basada en el sistema físico de reticulación

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

creado a partir de la cual se obtuvo la formula siguiente mediante el cual se obtuvieron las constantes dieléctricas reales de cada uno de los productos.

$$\varepsilon = \frac{d_2 \varepsilon_m \varepsilon_1}{d_m \varepsilon_1 - 2d_1 \varepsilon_m}$$

Donde:

ε = Constante dieléctrica del polímero.

ε_1 = Constante dieléctrica del vidrio

ε_m = Constante dieléctrica de todo el sistema.

d_1 = Grosor del vidrio

d_2 = Grosor del producto

d_m = Grosor de todo el sistema.

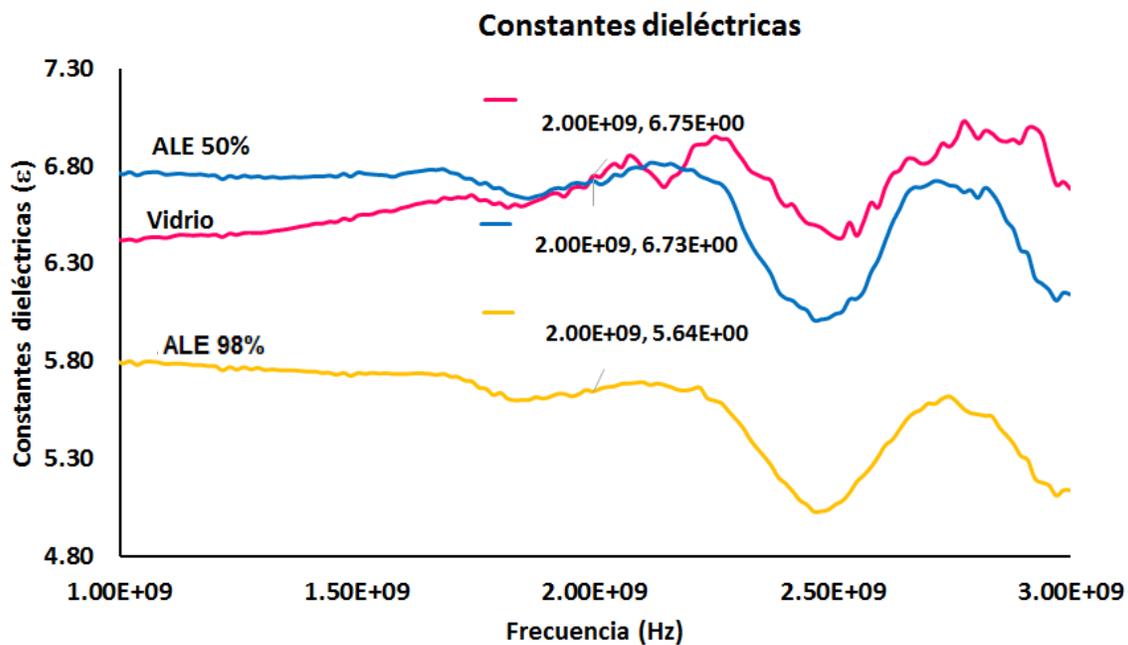


Figura 39. Grafica de las constantes dieléctricas de los productos funcionalizados al 50% y 98%, así como del vidrio.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Cabe mencionar que la fórmula fue aplicada a otros sistemas y materiales de los cuales la constante dieléctrica es conocida y los resultados obtenidos verificaron el buen funcionamiento de la misma al sistema planteado.

Los resultados obtenidos para cada uno de los productos fueron los siguientes:

Datos sistema producto funcionalizado al 50%	Constante dieléctrica obtenida
ϵ = Constante dieléctrica del polímero. $\epsilon_1 = 6.75$ $\epsilon_m = 6.73$ $d_1 = 1.1$ mm $d_2 = 0.24$ mm $d_m = 2.44$ mm	$\epsilon = \frac{(0.24)(6.73)(6.75)}{[(2.44)(6.75) - 2(1.1)(6.73)]} = 6.6$

Datos sistema producto funcionalizado al 98%	Constante dieléctrica obtenida
ϵ = Constante dieléctrica del polímero. $\epsilon_1 = 6.75$ $\epsilon_m = 5.64$ $d_1 = 1.1$ mm $d_2 = 0.6$ mm $d_m = 2.8$ mm	$\epsilon = \frac{(0.6)(5.64)(6.75)}{[(2.8)(6.75) - 2(1.1)(5.64)]} = 3.5$

Siendo la constante dieléctrica superior a 2.4 en ambos productos, valor de referencia obtenido del polímero derivado del ALE puro (Figura 39), se cumple con la hipótesis propuesta a un inicio del proyecto. La introducción de las moléculas de Xilitol a la estructura ha aumentado la polaridad del sistema de tal forma que las constantes dieléctricas fueron de 6.6 para el polímero derivado del ALE funcionalizado al 50% y de 3.5 para el polímero o resina derivada del ALE-Xil-98% + ALE 98.

Se esperaba un resultado similar en las constantes dieléctricas dado que en ambos productos se tienen cantidades iguales de grupos epóxicos aperturados por igual cantidad de Xilitol (1:1). Sin embargo, la diferencia en los resultados puede explicarse debido a las características físicas de ambos productos. El polímero derivado del ALE-Xil-50% resultó ser viscoso y no llegó a formar un sólido, solo cambio su coloración a un café-amarillo más oscuro y además fue soluble

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

en algunos disolventes orgánicos como acetona, diclorometano, cloroformo y tolueno; mientras que el producto polimerizado de ALE-Xil-98% + ALE, fue un sólido que podía ser despegado en forma de película y de coloración café más oscura, insoluble en disolventes orgánicos y agua. De manera que la mayor constante dieléctrica del polímero derivado del compuesto funcionalizado al 50% se debe a la mayor movilidad y facilidad de orientación de los grupos polares en la estructura con el campo eléctrico externo, a diferencia del producto del 98% que por sus características físicas tiene una movilidad restringida y por lo tanto una respuesta más limitada de los dipolos eléctricos, que se manifiesta en una constante dieléctrica inferior, pero lo suficientemente polar como para ser buen candidato a poseer propiedades de conducción una vez que haya sido dopado con partículas conductoras al igual que el producto funcionalizado al 50%, debido a lo anterior se verifica la hipótesis del proyecto y se cumple con el objetivo del trabajo.

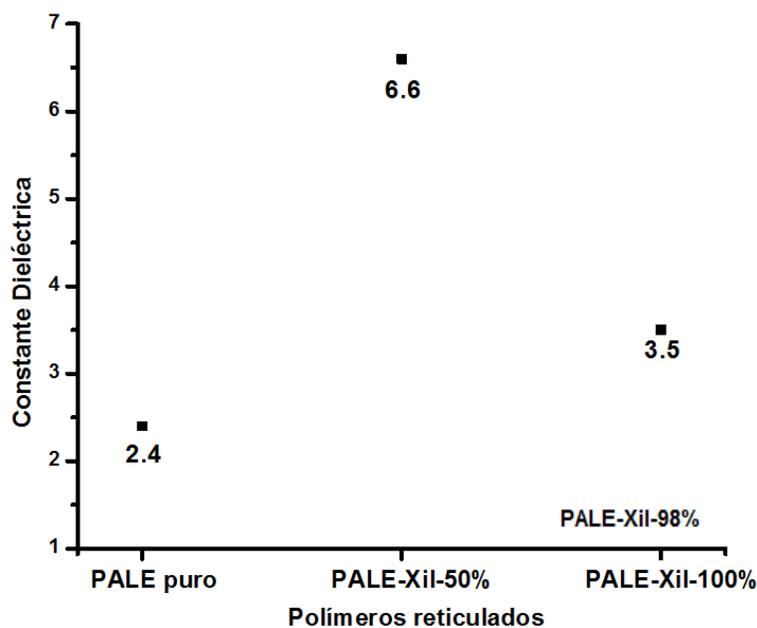


Figura 40. Constante dieléctrica de los reticulados de los productos funcionalizados al 50 y 98% así como del ALE puro.

La Figura 40 resume las constantes dieléctricas del reticulado del ALE solo, y los polímeros funcionalizados obtenidos en el presente trabajo, PALE-Xil-50 y PALE-Xil-98%; es evidente el aumento en la constante dieléctrica debido a la introducción de grupos polares en los compuestos así como por sus características físicas, lo cual es el resultado esperado de la funcionalización de los productos en el presente proyecto. Ambos productos pueden presentar aplicaciones dentro del área de la ciencia de materiales para conducción eléctrica; el PALE-Xil-

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

98% al ser un polímero termoestable, parece tener mayor cantidad de campos de aplicación; sin embargo el PALE-Xil-50% siendo un producto viscoso se abre campo como alternativa dentro de los materiales que emplean medios líquidos de conducción.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- ♣ Se logró llevar a cabo la epoxidación cuantitativa del Aceite de Linaza (AL) con un porcentaje de conversión del 98.6% mediante el método quimioenzimático empleando a la enzima lipasa B de la *Candida antarctica* (Novozima 435) como catalizador, en presencia de un ácido graso de cadena equivalente, peróxido de hidrógeno y tolueno como disolvente en un intervalo de temperatura de 40-42°C durante 24 horas.
- ♣ El Aceite de Linaza epoxidado (ALE) fue caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN ¹H, así como por las técnicas térmicas DSC y TGA dando certeza de la obtención del producto deseado con un grado de pureza aceptable y las propiedades deseadas.
- ♣ Se lograron obtener las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización del Aceite de Linaza epoxidado con Xilitol al 50% mediante una serie de reacciones prueba, que consistieron en modificaciones a las condiciones de reacción planteadas originalmente en el proyecto.
- ♣ Además de la obtención del producto funcionalizado al 50%, se logró obtener el Aceite de Linaza epoxidado funcionalizado con Xilitol en un 98%, resultado bastante satisfactorio debido a que las reacciones de funcionalización de los aceites naturales con otros grupos funcionales es generalmente de alrededor del 80%.
- ♣ Las condiciones óptimas de funcionalización del ALE en un 50% fueron 75°C, una relación molar 1:2 de ALE: Xil, 1.5×10^{-3} mol de ZnCl₂ por 3.5 hs. Para el 98%, la reacción requirió 24 hs bajo las mismas condiciones descritas. Los rendimientos de reacción para las reacciones de funcionalización se encontraron de manera general entre el 90-97%.
- ♣ Los productos de funcionalización del ALE al 50 y 98% se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas de FT-IR y RMN ¹H, así como por las técnicas térmicas DSC y TGA dando evidencia de la obtención de los productos deseados.

CONCLUSIONES

- ♣ Adicionalmente a lo propuesto a un inicio del proyecto se analizó el efecto de cada una de las variables en la reacción de funcionalización, siendo cantidad de catalizador, tiempo de reacción y temperatura de reacción, mediante una serie de 5 reacciones.
- ♣ Se observó que aumenta la funcionalización del producto conforme aumenta la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción; con la temperatura hay un aumento lineal de funcionalización hasta los 75°C pero a mayores temperaturas la funcionalización comienza a disminuir probablemente debido a que a temperaturas más altas se inducen reacciones colaterales.
- ♣ Se lograron obtener las condiciones de reticulación de los productos funcionalizados al 50% y al 98%. Para el 98% debido a la poca cantidad de anillos epóxicos presentes en la estructura ya funcionalizada se realizó una mezcla equimolar con ALE puro para favorecer la reticulación completa del sistema.
- ♣ Las reticulaciones de ambos productos se llevaron a cabo en latón y vidrio, siendo seleccionado el vidrio como superficie adecuada debido a que ambos productos muestran una reticulación completa sin señales de reacciones alternas. El sistema de reticulación fue un sistema en forma de sándwich, una placa de vidrio seguida del polímero y otra de vidrio.
- ♣ Las condiciones óptimas de reticulación fueron de 180°C por 60 minutos para el producto funcionalizado al 50% y de 200°C por 90 minutos para el producto funcionalizado al 98%.
- ♣ Los productos de reticulación fueron caracterizados mediante las técnicas térmicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA), así como por Infrarrojo (FT-IR), mediante las cuales se verificó la completa reticulación de ambos productos.
- ♣ Se llevaron a cabo las mediciones de las constantes dieléctricas de ambos productos mediante un capacitor de placas paralelas a 2 GHz de frecuencia, siendo de 6.6 para el polímero reticulado funcionalizado al 50% y de 3.5 para el polímero reticulado con funcionalización del 98%.

CONCLUSIONES

- ♣ El valor de la constante dieléctrica del polímero con una funcionalización del 50% es mayor al de la funcionalización al 98% debido a que los grupos polares dentro de la estructura tienen mayor libertad de movimiento y orientación, a diferencia de la estructura sólida y rígida del compuesto con mayor porcentaje de funcionalización.
- ♣ Se verifican ambas hipótesis planteadas al inicio del proyecto pues fue posible la síntesis de los monómeros a base de Aceite de Linaza epoxidado funcionalizado con Xilitol empleando cloruro de zinc como catalizador y mediante una reacción de apertura de anillo epóxico por parte del ataque de los alcoholes primarios de Xilitol al anillo epóxico. Así también se obtienen polímeros reticulados con constantes dieléctricas superiores a 3, valor de la constante dieléctrica del ALE puro.
- ♣ El presente proyecto aporta un método de funcionalización parcial y total para el ALE con Xilitol empleando como catalizador cloruro de zinc y partiendo de dos componentes naturales. Los productos obtenidos pueden ser empleados para la síntesis de compuestos poliméricos conductores debido a las constantes dieléctricas obtenidas tanto para el funcionalizado al 50 como al 98%.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abdullah B. M. y Salimon J. (2010). Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. *Journal of Applied Sciences*. 10(15): 1545-1553.
2. Akoh C.C y Min D.B. (2008). *Food lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. Third Edition. CRC Press.
3. Bailey A.E (1984). *Aceites y Grasas Industriales*. Editorial Reverté, S.A. España.
4. Behrens M. y Datye A. K. (2013). *Catalysis for the conversion of Biomass and Its Derivatives*. 1st Ed. Epubli. Berlin. pp 368-371.
5. Biswas A., Adhvaryu A., Gordon H. S., Erhan S. Z. y Willett J. L. (2005). Synthesis of Diethylamine-Functionalized Soybean Oil. *J. Agric. Food Chem.* 53: 9485-9490.
6. Blörkling F., Godtfredsen S. E. y Kirk O. (1990). Lipase-mediated Formation of Peroxycarboxylic Acids used in Catalytic Epoxidation of Alkenes. *J. Chem. Soc. Commun.*, 0/02757J 1301-1303.
7. Carlson K. D, Kleiman R y Bagby O. M. (1994). Epoxidation of Lesquerella and Limnanthes (Meadowfoam) Oils. *JAACS*, 71: 175-182.
8. Chow C.K. (2007). *Fatty Acids in Foods and their Health Implication*, Third Edition, CRC Press.
9. Clark A. y Hoong S. S. (2014). Copolymers of tetrahydrofuran and epoxidized vegetable oils: application to elastomeric polyurethanes. *Polymer Chemistry*, 5: 3238-3244.
10. Clayton M. (1988). *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, Second Edition, Marcel Dekke, Inc. USA.
11. Da Silva S. S. y Chandel A. K. (2012). D-Xylitol: fermentative production, application and commercialization. Springer, Berlin, pp 39-61.
12. Dai Honghai., Yang L., Lin Bo., Wang C. y Shi G. (2009). Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethanediol and 1,2-Propanediol. *J. Am. Oil Chem*, 86: 261-267.
13. Desroches M., Benyahya S., Besse V. Auvergne R., Boutevin B. y Caillol S. (2014). Synthesis of bio-based building blocks from vegetable oils: A platform chemicals approach. *Lipid Technology*, 26: 35-38.
14. Devi Yadav G., Singh S. (2014). Ring opening of epoxides with alcohols using $\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{BF}_4$ as catalyst. *Tetrahedron Letters* 55: 3979-3983.
15. Dirlikov S., Wang D. y Muturi P. (1994). Epoxidized vegetable oils as reactive diluents I. Comparison of vernonia, epoxidized soybean and epoxidized linseed oils. *Progress in Organic Coatings*, 25: 85-94.
16. Erhan S. Z. Y Adhvaryu A. (2002). Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*. 15: 247-254.
17. Erhan S. Z., Sharma B. K. y Adhvaryu A. (2006). Synthesis of Hydroxy Thio-ether Derivatives of Vegetable Oil. *J. Agric. Food Chem.*, 54: 9866-9872.
18. Erhan S. Z., Sharma B. K., Liu Z. y Adhvaryu A. (2008). One-pot Synthesis of Chemically Modified Vegetable Oils. *J. Agric. Food Chem.* 56: 3049-3056.

BIBLIOGRAFÍA

19. Erhan S., Sharma B., Adhvaryu A. y Liu Z. (2006). Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications. *JAOCS*, 83: 129-136.
20. Galbis J. A., Alla A., Hakkou K., Zamora F., Martínez de Ilarduya A. y Muñoz-Guerra S. (2005). Poly (butylene terephthalate) Copolyesters Derived from L-Arabinitol and Xylitol. *Macromolecules*, 39: 1410-1416.
21. Galbis J. A., García-Martín M., Benito Hernández E., Ruiz Pérez R., Alla A. y Muñoz-Guerra S. (2004). Synthesis and Characterization of Linear Polyamides Derived from L-Arabinitol and Xylitol. *Macromolecules*, 37: 5550-5556.
22. Galbis J. A., García-Martín M., Ruiz Pérez R. y Benito Hernández E. (2001). Synthesis of L-arabinitol and xylitol monomers for the preparation of polyamides. Preparation of an L-arabinitol-based polyamide. *Carbohydrate Research* 333: 95–103.
23. Galbis J. A., García-Martín M., Ruiz Pérez R. y Benito Hernández E. (2006). Linear Polyesters of the Poly [alkylene (and co-arylene) dicarboxylate] Type Derived from Carbohydrates. *Macromolecules*, 39: 7941-7949.
24. Galbis J. A., Muñoz-Guerra S., Espartero J. L., Benito Hernández E., Ruiz Perez R. y García-Martin M. (2005). Carbohydrate-Based Polycarbonates. Synthesis, Structure and Biodegradation. *Macromolecules* 38: 8664-8670.
25. Grulke E. A., Rangarajan B., Havey A. y Culnan P. D. (1995). Kinetic Parameters of a Two-Phase Model for in situ Epoxidation of Soybean Oil. *JAOCS*, 72: 1161-1168.
26. Guillaume Prestat, Christophe Baylon, Marie-Pierre Heck and Charles Mioskowski. (2000) Lewis acid-catalyzed regiospecific opening of vinyl epoxides by alcohols. *Tetrahedron Letters* 41: 3829–3831
27. Guo A., Cho Y. y Petrovic Z. S. (2000). Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 3900-3910.
28. Hamerton I. (1996). Recent Developments in Epoxy Resins. iSmithers Rapra Publishing. United Kingdom. pp: 5-12
29. Jianhong C. y Chi-Tang H. (1998). Volatile Compounds Formed from Thermal Degradation of Glucosamine in a Dry System. *J. Agric. Food Chem.* 46: 1971-1974.
30. Islam M. R., Beg M. D. H. y Jamari S. S. (2014). Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131: 40787
31. Joseph-Nathan J. y Díaz-Torres E. (1980). Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear. Ed. Limusa, México, pp 142-143
32. Kong X., Liu G. y Curtis J. M. (2012). Novel polyurethane produced from canola oil based poly (ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties. *European Polymer Journal*, 48: 2097-2106.
33. Langer R., Bruggeman J. P., de Bruin B-J. y Bettinger C. J. (2008). Biodegradable poly (polyol sebacate) polymers. *Biomaterials*, 29: 4726-4735.
34. Lin B., Yang L., Dai H. y Yi A. (2008). Kinetic Studies on Oxirane Cleavage of Epoxidized Soybean Oil by Methanol and Characterization of Polyols. *J Am Oil Chem Soc.*, 85: 113-117.

BIBLIOGRAFÍA

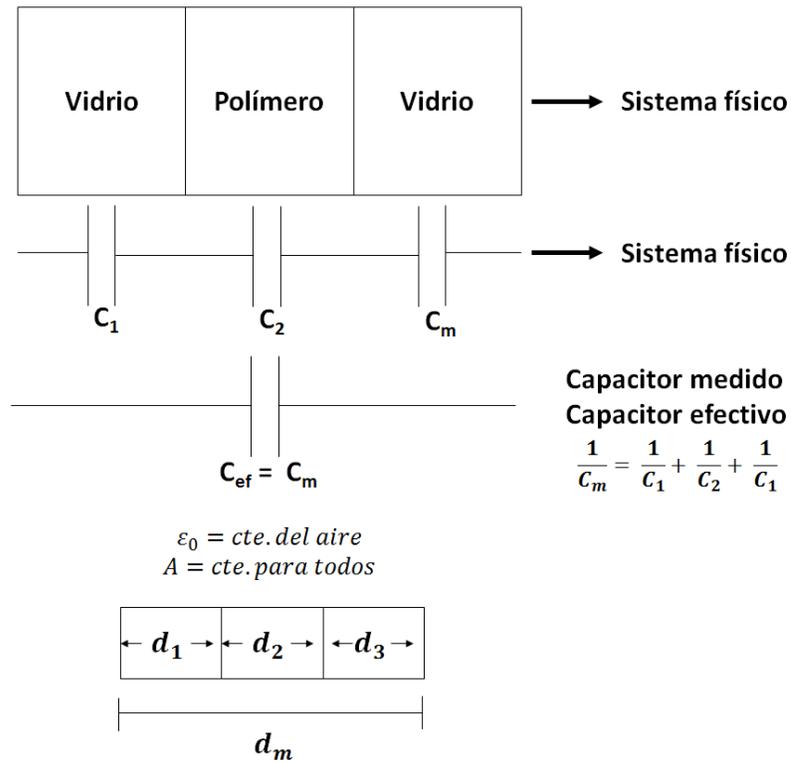
35. Liu Z. S., Erhan J., Xu J. y Calvert P. D. (2002). Development of Soybean Oil-Based Composites by Solid Freeform Fabrication Method: Epoxidized Soybean Oil with Bis Or Polyalkylamine Curing Agents System. *Journal of Applied Polymer Science*. 85: 2100-2107.
36. Liu Z. y Erhan S. (2010). Ring-Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem Soc.* 87: 437-444.
37. Loos K. (2011). *Biocatalysis in Polymer Chemistry*. 1a Ed. John Wiley & Sons. Weinheim, Germany.
38. López-Téllez G; Viguera-Santiago E; Hernández-López S and Bilyeu B. (2008) "Synthesis and thermal crosslinking study of partially aminated epoxidized linseed oil". *Designed Monomers and Polymers*, 11(5) 435-445.
39. López-Téllez G; Viguera-Santiago E; Hernández-López S. (2009) "Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages". *Superficies y Vacío* 22(1) (2009) 6-10.
40. Mirza-Aghayan M., Alizadeh M., Molaei Tavani M. and Boukherroub R. (2014). Graphite oxide: a simple and efficient solid catalyst for the ring-opening of epoxides by alcohols. *Tetrahedron Letters* 55: 6694-6697.
41. Mungroo R. Pradhan N. C., Goud V. V. y Dalai A. K. (2008). Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85: 887-896.
42. Naik S., Basu A., Saikia R., Madan B., Paul P., Chatterjee R., Brask J. y Svendsen A. (2010). Lipases for use in industrial biocatalysis: Specificity of selected structural groups of lipases. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 65: 18-23.
43. Patel H. R., Patel R. B., Patel G. N. y Patel M. M. (2010). The influence and Compatibility of Vegetable Oils and other Additives on Release of Ketoprofen from Transdermal Films. *East and Central African Journal of Pharmaceutical Sciences*. 13: 19-24.
44. Patkar S., Vind J., Kelstrup E., Christensen M. W., Svendsen A., Borch K. Y Kirk O. (1998). Effect of mutations in *Candida antarctica* B lipase. *Chemistry and Physics of Lipids*, 93: 95-101.
45. Petrovic S. Z., Zlatanovic A. y Dusek K. (2002). Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks. *Biomacromolecules*, 3: 1048-1056.
46. Petrovic Z. S., Gou A. y Zhang W. (2000). Structure and Properties of Polyurethanes Base don Halogenated and Nonhalogenated Soy-Polyols. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: 4062-4069.
47. Petrovic Z. S., Sinadinovic-Fiser S. y Jankovic M. (2001). Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin. *JAOCS* 78: 725-731.
48. Piazza G. J. y Foglia T. A. (2005). Preparation of Fatty Amide Polyols via Epoxidation of Vegetable Oil Amides by Oat Seed Peroxygenase. *JAOCS*, 82: 481-485.
49. Pizzo F., Vaccaro L., Fringuelli F., y Tortoioli S. (2004). Solvent-Free Al(OTf)₃-Catalyzed Aminolysis of 1,2-Epoxides by 2-Picolylamine: A Key Step in the Synthesis of Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* 69: 7745-7747.
50. Ramírez-Jiménez A., Hernández-López S. and Viguera-Santiago E. (2015). Conductive Polymeric Composites Base don Multiwalled Carbon Nanotubes and Linseed Oil Functionalized and Cross-Linked with Diacetylenes from Propargyl Alcohol. *Journal of Nanomaterials*. (Article accepted, Jun 2015)

BIBLIOGRAFÍA

51. Reedijk J. Durán Pachón D., Gamez P. y van Brussel J. J. (2003). Zinc-catalyzed aminolysis of epoxides. *Tetrahedron Letters* 44: 6025-6027.
52. Rühgen Klaas M. y Warwel S. (1997). Lipase-catalyzed preparation of peroxy acids and their use for epoxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 117: 311-319.
53. Rühgen Klaas M., Warwel S. (1999). Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 9: 125-132.
54. Schmid R. D., Pleiss J. y Fischer M. (1997). Anatomy of lipase binding sites: the scissile fatty acid binding site. *Chemistry and Physics of Lipids*, 93: 67-80.
55. Schuchardt U., Teixeira S. y Sepulveda J. (2007). Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General* 318: 213-217.
56. Shogreb R. L., Petrovic Z., Liu Z. y Erhan S. (2004). Biodegradation Behavior of Some Vegetable Oil-based Polymers. *Journal of Polymers and the Environment*. 12. No. 3: 173-178.
57. Songstad J. y Pearson R. G. (1966). Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. *Organic and Biological Chemistry*, 89: 1827-1836.
58. Stemmelen M., Pessel F., Lapinte V., Caillol S., Habas J.-P. y Robin J.-J. (2011). A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49: 2434-2444.
59. Suppes G.J., Kiatsimkul P., Hsieh F., Lozada Z. y Tu Y. (2008). Preparation of high hydroxyl equivalent weight polyols from vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 27: 257-264.
60. Törnvall U., Orellana-Coca C., Hatti-Kaul R. y Adlercreutz D. (2006). Stability of immobilized *Candida antactica* lipase B during chemo-enzymatic epoxidation of fatty acids. *Enzyme and Microbial Technology*, 40: 447-451.
61. Trader, D. J., & Carlson, E. E. (2012). Chemoselective Hydroxyl Group Transformation: An Elusive Target. *Molecular bioSystems*, 8(10): 2484–2493.
62. Vlcek T. y Petrovic Z. S. (2006). Optimization of Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil. *JAACS*, 83: 247-252.
63. Warwel S., Rühgen Klaas M. (1995). Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated carboxylic acids. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 1: 29-35.
64. Williams G., Bradley D. y Lawton M. (2005). Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols. *Org. Biomol. Chem.* 3: 3269-3272.
65. Williams G., Bradley D. y Lawton M. (2006). Aluminium triflate: an efficient recyclable Lewis acid catalyst for the aminolysis of epoxides. *Tetrahedron Letters*. 47: 6557-6060.
66. Wool P. R. y La Scala J. (2002). The Effect of Fatty Acid Composition on the Acrylation Kinetics of Epoxidized Triacylglycerols. *JAACS*. 79. No. 1: 59-63.
67. Wool P. y La Scala J. (2002). Effect of FA Composition on Epoxidation Kinetics of TAG. *JAACS*, 79. No.4, 373-378.
68. Zdzislaw Z.E, Sikorski, Kolakowska A. (2010). CRC Press. 29-40
69. Zhang S., Miao S., Wang P. y Su Z. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10: 1692-1704.

ANEXOS

Anexo 1. Deducción de la fórmula matemática para el cálculo de las constantes dieléctricas.



Teniendo que:

$$C_1 = \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{A}{d_1}$$

$$C_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 \frac{A}{d_2} \quad \epsilon_0 A = k$$

$$C_m = \epsilon_0 \epsilon_m \frac{A}{d_m}$$

Entonces:

$$\frac{1}{\frac{k\varepsilon_m}{d_m}} = \frac{2}{\frac{k\varepsilon_1}{d_1}} + \frac{1}{\frac{k\varepsilon_2}{d_2}}$$

$$\frac{d_m}{\varepsilon_m} = \frac{2d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}$$

$$\frac{d_m}{\varepsilon_m} - \frac{2d_1}{\varepsilon_1} = \frac{d_2}{\varepsilon_2}$$

$$\frac{d_m\varepsilon_1 - 2d_1\varepsilon_m}{\varepsilon_m\varepsilon_1} = \frac{d_2}{\varepsilon_2}$$

$$\frac{d_m\varepsilon_1 - 2d_1\varepsilon_m}{\varepsilon_m\varepsilon_1d_2} = \frac{1}{\varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{d_2\varepsilon_m\varepsilon_1}{d_m\varepsilon_1 - 2d_1\varepsilon_m}$$