



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**SÍNTESIS DE MONÓMEROS CARBONATADOS A
PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA,
BIOGLICEROL Y CO₂**

Autor
Jhonny Fernando Gomez Cruz

Universidad de Antioquia
Facultad de ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Medellín, Colombia
2021



Síntesis de monómeros carbonatados a partir de aceite de higuera, bioglicerol y CO₂

Jhonny Fernando Gomez Cruz

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al
título de:

Ingeniero Químico

Asesor:

Luis Alberto Ríos Ph.D. MSc.

Línea de Investigación:

Materiales

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos Industriales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química

Medellín, Colombia

2021

Tabla de Contenido

1	Resumen.....	6
2	Introducción	8
3	Objetivos	10
3.1	Objetivo general	10
3.2	Objetivos específicos.....	10
4	Marco Teórico	11
4.1	Cambio climático, calentamiento global y efecto invernadero.....	11
4.2	Aceites vegetales	12
4.3	Biodiesel.....	13
4.4	Bioglicerol	14
4.5	Reacción de epoxidación.....	14
4.6	Carbonatos cíclicos.....	15
4.7	Reacción de carbonatación	15
4.8	Índice de acidez	16
4.9	Índice de Yodo.....	16
4.10	Índice de oxirano	17
5	Metodología.....	18
5.1	Síntesis de Glicerol Dimaleato (GDM)	18
5.2	Síntesis de glicerol di maleato modificado con aceite de higuera (GDMCO).....	18
5.3	Síntesis de molécula modelo (Merima)	19
5.4	Diseño experimental para la epoxidación de la molécula modelo (Merima) 20	
5.5	Epoxidación de GDMCO.....	20
5.6	Diseño experimental para la carbonatación de molécula modelo (Merima) 21	
5.7	Síntesis de monómero carbonatado a partir de GDMCO	21
6	Resultados y análisis.....	22
6.1	Síntesis de GDM	22
6.2	Síntesis de GDMCO	23
6.3	Síntesis de aceite de higuera maleinizado (MACO)	25
6.4	Síntesis de molécula modelo (Merima)	26
6.5	Epoxidación de Merima (Diseño experimental).....	28
6.5.1	Molécula epoxidada de Merima (Merima _{Epoxy})	28
6.5.2	Efecto del tipo de catalizador.....	29
6.5.3	Efecto del solvente	30
6.5.4	Efecto de la temperatura.....	31
6.5.5	Efecto del tiempo de reacción	32
6.6	Epoxidación de GDMCO.....	33
6.7	Carbonatación de la molécula modelo epoxidada (Merima _{Carb}).....	34
6.8	Carbonatación de GDMCO epoxidado	37
7	Conclusiones	39
8	Referencias Bibliográficas.....	40
9	ANEXOS	42
9.1	Montajes experimentales.....	42

Listado de ilustraciones

Ilustración 1. Estructura general de un aceite vegetal	12
Ilustración 2. Estructura del aceite de higuera	13
Ilustración 3. Formación de Biodiesel.....	14
Ilustración 4. Mecanismo de formación de carbonatos cíclicos	16
Ilustración 5. Formación de GDM	18
Ilustración 6. Formación de GDMCO.....	18
Ilustración 7. Molécula de Merima	19
Ilustración 8. Síntesis de Merima.....	19
Ilustración 9. Epoxidación de molécula modelo (Merima)	20
Ilustración 10. Epoxidación de molécula modifica de Bioglicerol y aceite de higuera	20
Ilustración 11. Carbonatación de molécula epoxidada de Merima	21
Ilustración 12. Carbonatación de GDMCO.....	21
Ilustración 13. Espectro ¹ HNMR - GDM.....	23
Ilustración 14. Espectro ¹ HNMR - GDMCO.....	24
Ilustración 15. Espectro ¹ HNMR - MACO.....	26
Ilustración 16. Espectro ¹ HNMR - Merima.....	27
Ilustración 17. Espectro de ¹ HNMR - Merima epoxidado	28
Ilustración 18. Espectro ¹ HNMR - GDMCO Epoxidado.....	34
Ilustración 19. Espectro ¹ HNMR - Merima carbonatado.....	36
Ilustración 20. Espectro ¹ HNMR - GDMCO carbonatado.....	37
Ilustración 21. Montaje experimental para la reacción de carbonatación de GDMCO epoxidado en reactor de 140 mL.....	42
Ilustración 22. Montaje experimental para la reacción de carbonatación de Merima epoxidado en reactor de 25 mL.....	42

Listado de gráficos

Gráfica 1. Efecto del catalizador en la epoxidación de Merima	29
Gráfica 2. Efecto de la temperatura en la reacción de epoxidación de Merima.....	31
Gráfica 3. Efecto del tiempo de reacción en la reacción de epoxidación de Merima.....	32
Gráfica 4. Efecto de la temperatura y la presión en la carbonatación de Merima epoxidado	35

Listado de tablas

Tabla 1. Condiciones de la reacción de GDM.....	22
Tabla 2. Resultados de avance de reacción.....	22
Tabla 3. Datos ¹ HNMR - GDM	23
Tabla 4. Datos de condiciones de reacción y resultados	24
Tabla 5. Seguimiento de la reacción por índice de acidez.....	24
Tabla 6. Datos ¹ HNMR - GDMCO	25
Tabla 7. Condiciones de reacción para la formación de MACO	25
Tabla 8. Datos ¹ HNMR - MACO	26
Tabla 9. Condiciones de reacción para la síntesis de molécula modelo	26
Tabla 10. Datos ¹ HNMR - Merima.....	27
Tabla 11. Condiciones iniciales para la epoxidación de Merima.....	28
Tabla 12. Datos de espectro ¹ HNMR - Merima epoxidado	29
Tabla 13. Efecto del solvente en la epoxidación de Merima	30
Tabla 14. Condiciones para la epoxidación de GDMCO	33
Tabla 15. Seguimiento de la reacción de epoxidación de GDMCO.....	33
Tabla 16. Datos de espectro ¹ HNMR - GDMCO epoxidado	34
Tabla 17. Condiciones para la reacción de carbonatación de Merima epoxidado	35
Tabla 18. Datos espectro ¹ HNMR - Merima carbonatado.....	36
Tabla 19. Resultados seguimiento de reacción para la carbonatación de GDMCO.....	37
Tabla 20. Datos espectro ¹ HNMR -GDMCO Carbonatado	38

SÍNTESIS DE MONÓMEROS CARBONATADOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA, BIOGLICEROL Y CO₂

1 Resumen

Actualmente existe una problemática ambiental debido a la contaminación producida por las emisiones de CO₂, principalmente las provenientes de fuentes petroquímicas, afectando directamente la biodiversidad del planeta. En los últimos años se han implementado diversas estrategias que puedan utilizarse como reemplazo a los combustibles actuales, de tal manera que, reduzcan la carga de agentes contaminantes que se generan al medio ambiente. Los biocombustibles, como el biodiesel, presentan un balance de CO₂ más favorable, respecto a los petroquímicos, lo que los convierte en una posible opción de estudio. El proceso de producción de Biodiesel genera como subproducto el bioglicerol o glicerina cruda. Este subproducto contiene generalmente entre 10-20% de impurezas alcalinas que resultan en un aumento en los costos de su purificación. Sería ideal encontrar aplicaciones que permitan el uso de este subproducto sin necesidad de purificarlo y mejore la economía de la industria productora de Biodiesel.

Los poliuretanos son materiales poliméricos que, al ofrecer excelentes propiedades físicas y mecánicas, tienen un amplio número de aplicaciones en la industria y pueden ser una solución para el uso del Bioglicerol. Actualmente se producen por medio de una reacción de polimerización entre diisocianatos y polioles, pero debido a su alta toxicidad se ha incentivado el desarrollo de métodos alternativos como los poliuretanos sin isocianato (NIPUS). Estos se obtienen mediante reacciones de adición entre policarbonatos cíclicos y diaminas alifáticas primarias¹.

En este proyecto de investigación se utilizó un subproducto de la industria del biodiesel, como el bioglicerol, además de aceite de higuera y CO₂ para obtener monómeros carbonatados. El bioglicerol modificado con anhídrido maleico y esterificado con aceite de higuera se sometió a epoxidación usando condiciones suaves de reacción de 40-60 °C y un tiempo menor a 12 horas. Para obtener las mejores condiciones de epoxidación, se utilizó una molécula modelo para la realización de un diseño experimental en el cual se tuvieron en cuenta los efectos de la temperatura, el catalizador, el tiempo de reacción y el solvente. Se obtuvo una conversión de dobles enlaces mayor al 80% y una selectividad a epóxidos del 90% utilizando Amberlite IR-120 como catalizador, Hexano como solvente, 48 °C de temperatura y 10 horas de tiempo de reacción. De igual forma, con la molécula modelo se

¹ CORNILLE, Adrien et al. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. European Polymer Journal. 2017. p. 535-552

determinaron las mejores condiciones para la reacción de carbonatación con CO_2 y TBABr (Bromuro de tetra-n-butilamonio) como catalizador, variando la temperatura (100, 115 y 130 °C) y la presión (30 y 60 bar) en un reactor batch de 25 mL por un tiempo de reacción de 6 horas. Se obtuvo una conversión a carbonatos cíclicos del 51% usando una temperatura de 115 °C y 60 bar de presión en la carbonatación de la molécula modificada de Bioglicerol.



2 Introducción

La problemática ambiental debido a la acumulación excesiva de gases de efecto invernadero en la atmósfera, principalmente por el CO₂, ha tenido una afectación a nivel global. Esta situación ha incentivado a la comunidad científica a investigar diversas alternativas que reduzcan en gran medida la emisión de dichos gases, de tal manera que puedan utilizarse como componentes base en la síntesis de materiales útiles. Los usos potenciales del CO₂ se encuentran principalmente en la producción de carboxilatos, carbonatos, carbamatos y materiales poliméricos².

De entre todas las actividades humanas que resultan contaminantes hacia el medio ambiente, específicamente a la atmósfera terrestre, la combustión de combustibles de origen petroquímico ha sido la que principalmente ha afectado a lo largo de los años. Es por esta razón que los biocombustibles han jugado un papel importante a nivel nacional y mundial en la lucha por encontrar alternativas viables y que resulten ser una solución para disminuir estas emisiones contaminantes. Actualmente el Gobierno Nacional de Colombia, a través de su plan nacional de desarrollo, ha establecido un marco normativo, reglamentario y de desarrollo de incentivos tributarios y financieros para impulsar la producción, comercialización y uso del Biodiesel en el parque automotor del país³. En Colombia existen en operación 9 plantas de biodiesel con una capacidad instalada aproximada de 506000 toneladas anuales, con una proyección para los próximos años en aumento⁴. Esto implica que de igual manera aumente la generación de glicerina que resulta como subproducto del proceso de producción de biodiesel.

La glicerina purificada posee una amplia aplicación en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética, entre otras. Sin embargo, su purificación resulta costosa puesto que sale contaminada principalmente con metanol (CH₃OH) e hidróxido de sodio (NaOH) y eso implicaría mayores etapas de refinación y costos energéticos adicionales. Una de las posibles alternativas consiste en su utilización como intermediario para la obtención de monómeros que serán la base para la síntesis de materiales poliméricos con aplicaciones de gran valor en la industria⁵.

² MUTHURAJ, Rajendran y MEKONNEN, Tizazu. Recent progress in carbón dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. *Polymer*. 2018. p. 348-373

³ CONSEJO NACIONAL DE POLITICA ECONOMICA Y SOCIAL. Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia. 2008.

⁴ FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Plantas productoras de Biodiésel. 2011.

⁵ JOHNSON, Duane y TACONI, Katherine. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from Biodiesel production. *Environmental Progress*. 2007. p. 338-349

Los materiales poliuretanos (PU) comerciales tienen gran variedad de aplicaciones en la industria. Los PU se usan mayormente en la elaboración de espumas rígidas y flexibles para aislamiento, recubrimientos, muebles, colchones, adhesivos o la industria del calzado. Sin embargo, su uso ha dependido directamente de polioles e isocianatos de origen petroquímico, que además de ser tóxicos para la salud humana⁶, su oferta en el mercado colombiano es poca, razón por la cual es necesaria su importación. Como alternativa a los PU comerciales existen los poliuretanos sin isocianato (NIPUS). Los compuestos más atractivos para producir los NIPUS son los carbonatos cíclicos debido a su poca toxicidad, se pueden obtener desde materia prima biológica (biodegradables) y constituyen solventes con alto punto de ebullición y flashpoint. Estos carbonatos cíclicos se pueden sintetizar mediante la carbonatación con CO₂ de una molécula de glicerina modificada con un aceite vegetal, como el de higuera⁷.

Además de ofrecer una opción para el uso de CO₂ en la síntesis de monómeros, se le dará un valor agregado a un subproducto de la industria del biodiesel que mejorará la economía del proceso tanto para grandes como para pequeños productores de este biocombustible, ya que tendrán una alternativa viable y comercial.

⁶ PILLAI, C..Challenges for natural monomers and polymers: Novel design strategies and engineering to develop advanced polymers. *Designed Monomers and Polymers*. 2010. p. 87-121

⁷ GUZMÁN, Andres et al. Carbonation of epoxidized castor oil: a new bio-based building block for the chemical industry. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2016. p. 1104-1110

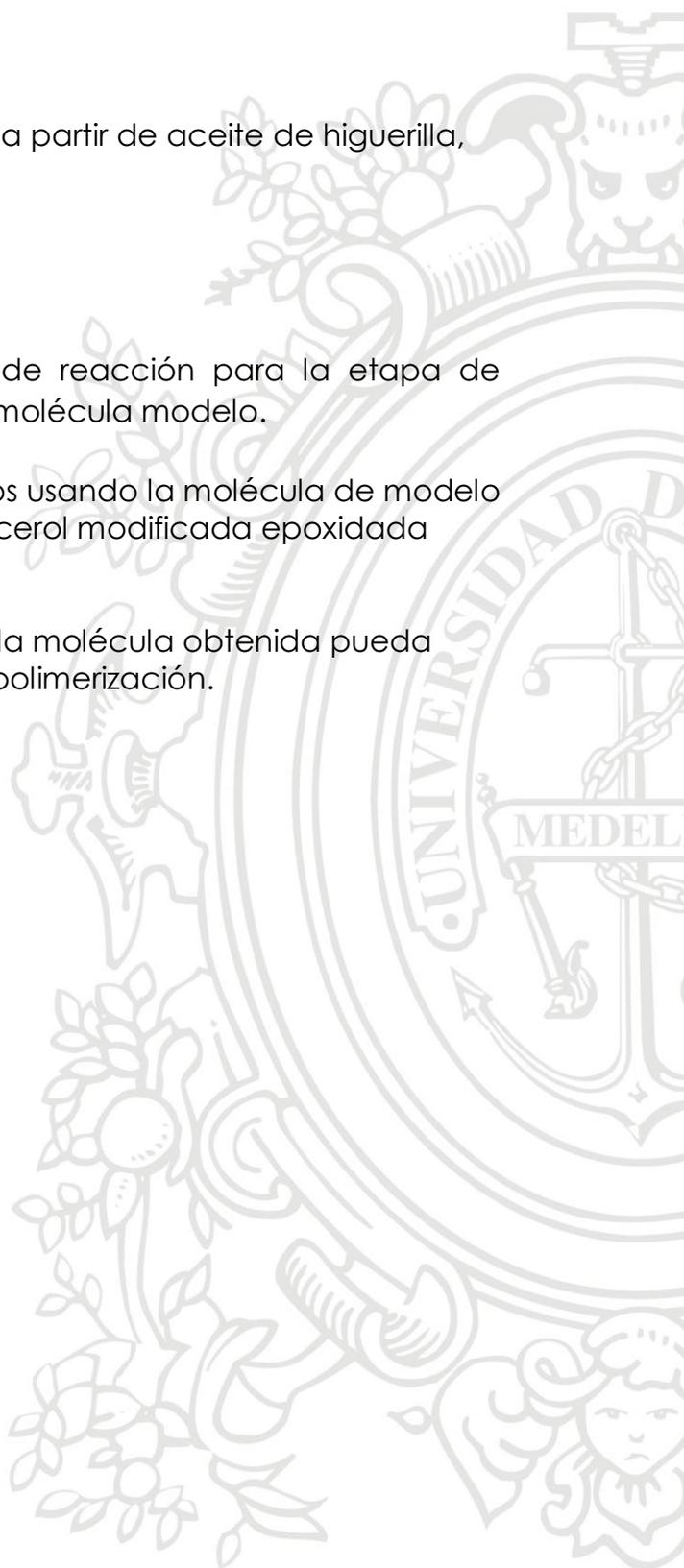
3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Sintetizar un monómero carbonatado a partir de aceite de higuera, bioglicerol y CO₂.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar las mejores condiciones de reacción para la etapa de epoxidación mediante el uso de una molécula modelo.
- Sintetizar dos monómeros carbonatados usando la molécula de modelo epoxidada (Merima_{Epox}) y la del bioglicerol modificada epoxidada (GDMCO_{Epox}).
- Analizar las posibles aplicaciones que la molécula obtenida pueda ofrecer para un proceso posterior de polimerización.



4 Marco Teórico

4.1 Cambio climático, calentamiento global y efecto invernadero

El cambio climático es sin lugar a dudas una de las principales consecuencias que se ha atribuido principalmente a la actividad humana, ya sea directa o indirectamente, alterando la composición de la atmósfera a nivel global, además de una evidente variabilidad del clima que se ha observado en tiempos comparables. Entre los principales efectos del cambio climático se encuentra la interrupción de los ecosistemas, la extinción de especies, el derretimiento del hielo polar y glacial, la inundación de las zonas costeras debido al aumento del nivel del mar, el aumento de las precipitaciones y las inundaciones, y las tormentas severas y frecuentes ⁸.

El calentamiento global se genera principalmente por la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera, tales como el CO₂, que es producido principalmente por la quema de combustibles fósiles. Estos gases forman un manto muy denso en la atmósfera provocando un aumento de la temperatura en la superficie terrestre. Como consecuencia, se ha visto a través de los tiempos, alteraciones y desaparición de ecosistemas, además de una notable variabilidad en el clima. Para que el calentamiento se estabilice, es imprescindible reducir desde ya las emisiones de dióxido de carbono con vistas a llegar a neutralizarlas por completo. Sin embargo, la humanidad lleva la tendencia contraria: el mundo todavía está en camino de un aumento catastrófico de la temperatura superior a los 3 grados, lo que tendrá devastadoras consecuencias sobre el planeta⁹.

Las emisiones de los gases efecto invernadero principalmente se atribuyen a actividades antropogénicas como la deforestación, la quema de combustibles fósiles, la agricultura y otros procesos industriales. Uno de los principales gases emitidos en este tipo de actividades es el dióxido de carbono, convirtiéndolo en el principal contribuyente al calentamiento global. A pesar de que absorbe menos calor por molécula que los otros gases, es el más abundante y permanece en la atmósfera mucho más tiempo. Actualmente se estima que la tasa de emisión de dióxido de carbono a la atmósfera es de 35 billones de toneladas, de las cuales el 65% es generada por la quema de combustibles fósiles y procesos industriales. Por lo tanto, es importante pensar en cómo se podrían reducir o reutilizar la gran

⁸ NACIONES UNIDAS. Convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. 1992

⁹ NOTICIAS ONU. Las emisiones de CO₂ rompen otro récord: un calentamiento global catastrófico amenaza el planeta. 2020

cantidad de emisiones de dióxido de carbono para favorecer significativamente al medio ambiente².

4.2 Aceites vegetales

Los aceites vegetales son unos de los recursos renovables de bajo costo y con una gran disponibilidad. Se componen principalmente por tres grupos éster unidos a una molécula central de glicerol. Se diferencian por la cantidad de carbonos presentes en su estructura (entre 14 y 22 carbonos) y la cantidad de insaturaciones o dobles enlaces dispuestos a lo largo de su cadena (de 1 a 3 enlaces dobles)¹⁰. Entre las principales aplicaciones de los aceites vegetales se encuentran la producción de jabones, lubricantes, recubrimientos, pinturas y algunos se utilizan en la industria alimentaria¹¹.

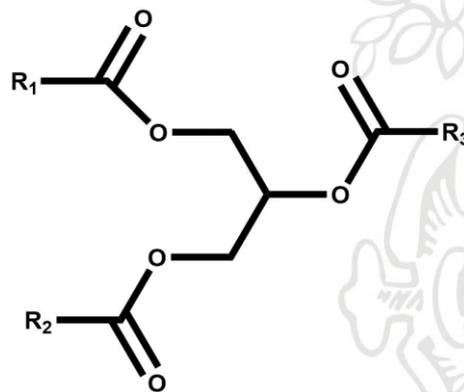


Ilustración 1. Estructura general de un aceite vegetal

Cabe destacar que, gracias a la presencia de grupos funcionales, tales como dobles enlaces, ésteres, carbonos alílicos e hidroxilos, los aceites vegetales son una materia prima de gran interés y funcionalidad. Se ha incentivado su uso para la producción de polímeros ya que generan materiales con excelentes propiedades mecánicas, termoestables, de alta resistencia a procesos corrosivos y de bajos costos de producción. Por lo tanto, al ser un material de origen biológico, resulta ser amigable con el medio ambiente ya que es biorenovable, biocompatible, biodegradable y de baja toxicidad¹².

¹⁰ KHOT, Shrikant et al. Development and application of triglyceride-based polymers and composites. Journal of Applied Polymer Science. 2001. p. 703-723

¹¹ WANG, Chaohua y ERHAN, Sevim. Studies of thermal polymerization of vegetable oils with differential scanning calorimeter. Journal of the American Oil Chemist. 1999. p. 1211-1216

¹² BELGACEM, Mohamed y GANDINI, Alessandro. Monomers, polymers and composites from renewable resources. ELSEVIER. 2008. p. 560

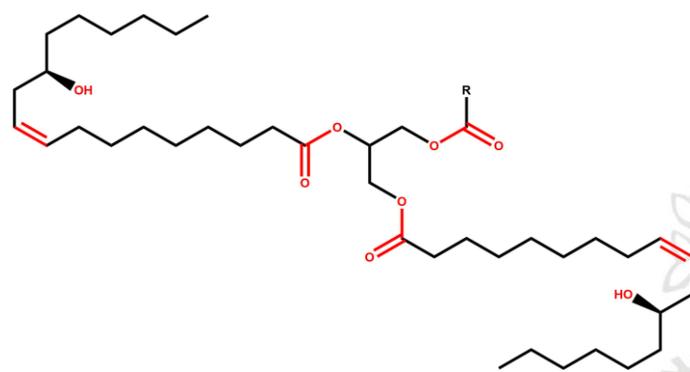


Ilustración 2. Estructura del aceite de higuera

El aceite de higuera es uno de los aceites vegetales que presenta mayor versatilidad debido a la ubicación de sus grupos funcionales que lo han convertido el material de partida para muchos productos industriales. Entre los principales puntos de funcionalización se encuentran, los grupos éster con los que se pueden dar reacciones de hidrólisis, transesterificación, alcoholisis, saponificación, reducción, amidación y halogenación. Las insaturaciones o dobles enlaces con los que se dan reacciones de hidrogenación, epoxidación, adición y sulfonación. Por último, uno de los puntos más importantes, el grupo hidroxilo que puede esterificarse, acetilarse, alcoxilarse, deshidratación, entre otras¹³.

4.3 Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible obtenido a partir de materia prima (biomasa) biológica, ya sea aceites de origen vegetal o animal. Se produce mediante una reacción de transesterificación entre el aceite y un alcohol de cadena corta en exceso, generalmente metanol, usando una base fuerte como catalizador, generalmente hidróxido de sodio (NaOH). Una vez termina la reacción resulta un producto con dos fases las cuales corresponden al Biodiesel o ésteres metílicos de ácido graso y el Bioglicerol. De la producción total de biodiesel se genera aproximadamente 10%(p/p) de glicerol como subproducto principal, lo que se ha convertido en una responsabilidad financiera y ambiental para la industria del biodiesel, debido a que la pureza del bioglicerol no es adecuada para aplicaciones comerciales¹⁴.

¹³ OGUNNIYI, D.. Castor oil: A vital industrial raw material. Bioresource Technology. 2006. p. 1086-1091

¹⁴ XIAO, Yang et al. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in Biodiesel production: Experimental and simulation study. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. p. 14291-14296

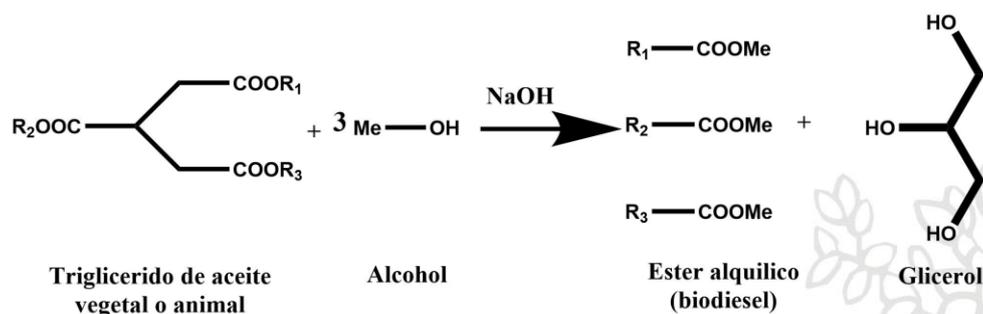


Ilustración 3. Formación de Biodiesel

4.4 Bioglicerol

Bioglicerol, glicerina cruda o 1,2,3-propanotriol consiste en una cadena de tres carbonos con un grupo hidroxilo unido a cada carbono. Debido a la variedad de métodos para la producción de biodiesel, la composición del glicerol crudo también varía ampliamente. Generalmente la pureza obtenida de bioglicerol es cercana al 50% y entre sus principales impurezas se encuentran jabones, solventes ligeros (agua, metanol y/o etanol), ésteres metílicos de ácidos grasos, glicéridos (monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos), varios tipos de ácidos grasos libres y cenizas, aunque en diferentes proporciones. Esto conlleva a que se presenten problemas en el proceso de purificación¹⁵. El método más utilizado para la purificación de glicerol crudo es la destilación, con la cual se logra eliminar agua y metanol en de su función del punto de ebullición. Es el método más utilizado debido a que es simple, de bajo costo, adaptable a diferentes calidades del producto, eficiente, y se obtiene glicerol con un 96% de pureza. Sin embargo, debido a la alta capacidad calorífica específica del glicerol, la destilación puede requerir una mayor energía para la vaporización de los solventes, lo que puede traer como consecuencia la descomposición térmica del mismo¹⁶.

4.5 Reacción de epoxidación

La formación de anillos oxiranos es el fin principal en las reacciones de epoxidación. Esto se logra al reaccionar un aceite vegetal con un agente

¹⁵ HU, Shengjun et al. Characterization of crude glycerol from Biodiesel plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012. p. 5915-5921

¹⁶ YONG, K. et al. Refining of crude glycerin recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. *Journal of Oil Palm Research*. 2001. p. 39-44

oxidante, el cual es el responsable de romper las insaturaciones de los ácidos grasos y colocando un átomo de oxígeno en dicha posición¹⁷.

4.6 Carbonatos cíclicos

Los carbonatos cíclicos son compuestos de gran interés ya que pueden ser obtenidos usando CO₂ por diferentes rutas tanto directa como indirectamente, como su ciclo adición a epóxidos o su reacción con polioles. Entre las ventajas de su uso cabe mencionar la reducción de emisiones de este gas gracias al uso de catalizadores más activos, condiciones que demandan un menor consumo energético y el uso de materias primas de origen biológico, principalmente vegetal. Gracias a su gran aplicabilidad, se pueden usar en industrias de belleza y cuidado personal, como intermediario químico, producción de materiales poliméricos, entre otras¹⁸.

4.7 Reacción de carbonatación

La reacción de carbonatación en epóxidos derivados de aceites vegetales se ha utilizado ampliamente en la obtención de moléculas base (monómero) para realizar una etapa posterior de polimerización. Lo que resulta interesante es la captación y utilización de CO₂, uno de los principales contaminantes en términos ambientales⁷.

La carboxilación oxidativa de epóxidos es ampliamente usada para la obtención de carbonatos cíclicos, debido a su simplicidad en el proceso y bajos costos relacionados. Se basa en la inserción de CO₂ a la molécula epoxidada mediante catalizadores organocatalíticos. Los más usados son las sales de haluros de amonio, las cuales generan el haluro que realiza el ataque nucleofílico al epóxido para formar el respectivo oxígeno aniónico, el cual reacciona con el carbono electrofílico del CO₂. Finalmente, el carbonato de cadena abierta sufre un ataque nucleofílico intramolecular, eliminando el haluro y produciendo el carbonato cíclico¹⁹. El mecanismo de formación se encuentra en la **ilustración 4**.

¹⁷ DUQUE, Javier. Exploración de la reacción de epoxidación del aceite de palma a escala de un litro. Universidad de los Andes. 2006

¹⁸ LOPES, Erivaldo et al. New trends in the conversion of CO₂ to cyclic carbonates. Catalyst. 2020. p. 479

¹⁹ CHEN, Xi et al. Polystyrene-bound diethanolamine base ionic liquids for chemical fixation of CO₂. Tetrahedron Letters. 2012. p. 2684-2688

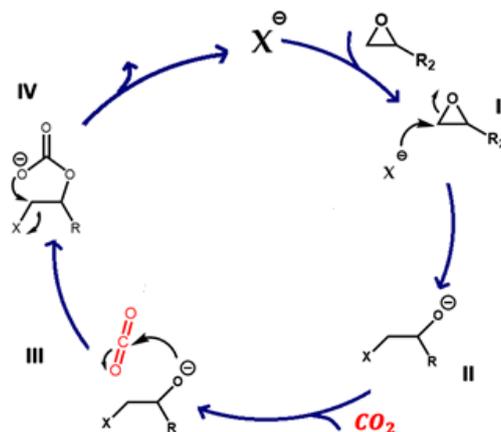


Ilustración 4. Mecanismo de formación de carbonatos cíclicos

4.8 Índice de acidez

Es el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 g de muestra. Este índice se usa principalmente para determinar el avance de reacciones siempre y cuando se aplicable²⁰.

Se determina mediante la siguiente ecuación:

$$I. Acidez = \frac{V * [KOH] * PM_{KOH}}{W_{muestra}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, V corresponde al volumen en mL de KOH gastado en la titulación, [KOH] es la concentración de la solución estandarizada de hidróxido de potasio etanólica, PM_{KOH} es el peso molecular del KOH, el cual es 56.1 g/mol, y $W_{muestra}$ la masa pesada de la muestra a analizar en gramos.

4.9 Índice de Yodo

Determinación del grado de insaturación (enlaces dobles y triples) de una masa, expresado como el número de gramos de yodo absorbidos por cada 100 gramos de muestra²¹.

Se determina como:

²⁰ ICONTEC. Grasas y aceites vegetales y animales: Determinación del índice de acidez y de la acidez. 2011

²¹ ICONTEC. Grasas y aceites vegetales y animales: Determinación del índice de yodo. 1999

$$I. Yodo = \frac{12.69 * C_{Na_2S_2O_3} * (V1 - V2)}{W_{muestra}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde, el factor de 12.69 corresponde al peso molecular del yodo dividido entre un factor de 100, $C_{Na_2S_2O_3}$ es la concentración de la solución estandarizada de tiosulfato de sodio, $W_{muestra}$ es la masa, en gramos, de la porción de ensayo, V1 y V2 son los valores del volumen gastado, en mL, de la solución titulante en el blanco y en la muestra, respectivamente.

4.10 Índice de oxirano

Es la cantidad de grupos oxiranos presentes en la muestra, expresada en términos de miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramos. Este índice es de utilidad para el seguimiento de las reacciones de epoxidación y carbonatación²².

Se determina mediante la siguiente ecuación:

$$I. Oxirano = \frac{(V1 - V2) * N * 1.6}{W_{muestra}} + (0.0286 * A) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde, N corresponde a la normalidad de la solución titulante (NaOH), $W_{muestra}$ es la masa de la muestra en gramos, A es el valor del número ácido, expresado en mg de KOH por gramos de muestra, V1 y V2 corresponden al volumen gastado, en mL, de la solución titulante para el blanco y la muestra, respectivamente.

²² ICONTEC. Grasas y aceites vegetales y animales: Determinación del índice de peróxido. 2011

5 Metodología

5.1 Síntesis de Glicerol Dimaleato (GDM)

Se realizó una reacción de maleinización del Bioglicerol con anhídrido maléico en una proporción de 1:2.5 respectivamente. La reacción se llevó a cabo a unas condiciones de reacción bajas de 60 °C, 170 rpm de agitación mecánica y un tiempo de reacción de 5 horas. El avance de la reacción se determinó mediante índice de acidez y análisis ¹HNMR.

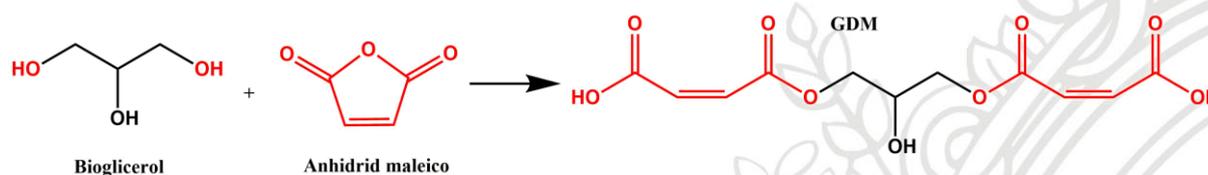


Ilustración 5. Formación de GDM

5.2 Síntesis de glicerol di maleato modificado con aceite de higuera (GDMCO)

Se realizó una reacción de esterificación entre la molécula GDM obtenida con aceite de higuera, también conocido como aceite de ricino o de castor. Esta reacción ocurre bajo una proporción de ácidos carboxílicos y grupos hidroxilo 1:1, respectivamente. Se adicionó hidroquinona para inhibir la formación de polímeros en el transcurso de la reacción. En un baño de aceite, se realizó un calentamiento desde 120 hasta 150 °C en una atmósfera de nitrógeno (N₂), agitación mecánica de 300 rpm y con sistema de condensación para recolectar el agua producida en el transcurso de la reacción. El avance se realizó mediante índice de acidez, disolviendo la muestra en una solución de isopropanol y tolueno (1:1), índice de Yodo y análisis ¹HNMR.

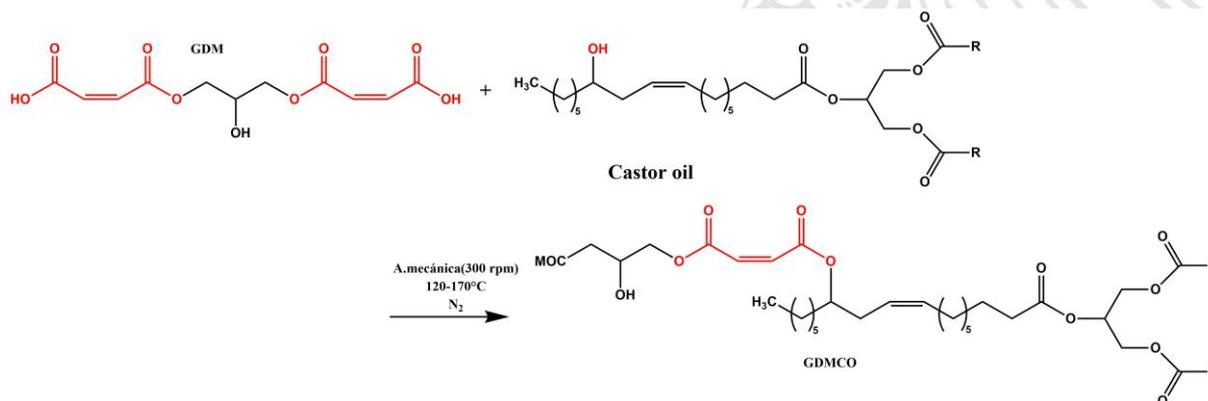


Ilustración 6. Formación de GDMCO

5.3 Síntesis de molécula modelo (Merima)

Con el objetivo de encontrar las condiciones adecuadas para la reacción de epoxidación, se utilizó una molécula modelo, denominada Merima (metil ricinoleato maleinizado), que posee los mismos sitios activos que la molécula modificada de Bioglicerol (GDMCO) los cuales corresponden a los dobles enlaces de ácido graso y grupos maleato, pero con una estructura de menor peso molecular.

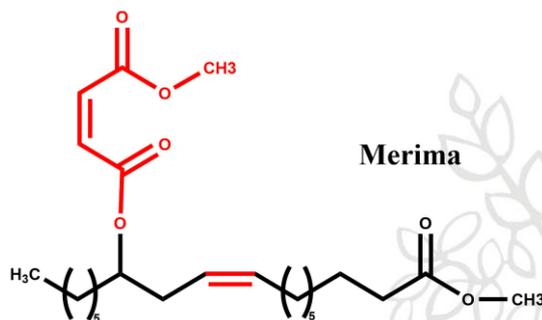
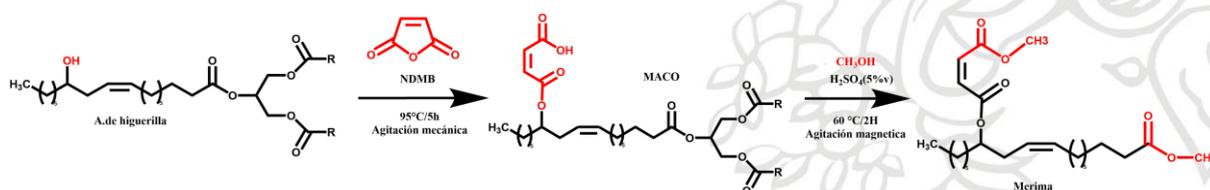


Ilustración 7. Molécula de Merima

La síntesis inició con la esterificación del aceite de higuera con anhídrido maléico en presencia de dimetil bencilamina (NDBM) como catalizador, por un tiempo de reacción de 5 horas a 95°C y agitación mecánica (200 rpm). Se realizaron lavados del producto con una solución acuosa caliente de cloruro de sodio (NaCl), 10% w, para eliminar el exceso de anhídrido maléico. Finalmente, para eliminar las trazas de agua remanente en el producto, se adicionó diclorometano (CH₂Cl₂) y sulfato anhídrido de sodio (Na₂SO₄).

A continuación, se realizó una esterificación del producto obtenido, denominado MACO, con metanol (CH₃OH) 1:20 y ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 5% volumen como catalizador homogéneo y agitación magnética. La reacción se realiza a 60°C por un tiempo de reacción de 2 horas, con sistema de reflujo. De igual manera, se realizó el mismo proceso de purificación anterior a este producto final.

Se hizo seguimiento de las reacciones por medio de índice de acidez y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹HNMR).



5.4 Diseño experimental para la epoxidación de la molécula modelo (Merima)

Una vez obtenida la molécula modelo se procedió a realizar un diseño experimental simple con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de la reacción de epoxidación. Para ello, se variaron condiciones tales como el tipo de catalizador (Amberlite IR-120, Amberlyst 15 y H_2SO_4), tiempo de reacción (2, 4, 6, 8 y 10 horas), solvente (Acetato de Etilo y hexano) y temperatura (38, 48 y 58 °C). Se realizó seguimiento a todas las reacciones mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (1H NMR) con el propósito de comparar la cantidad de dobles enlaces iniciales y finales con la cantidad de epóxidos formados en el producto.

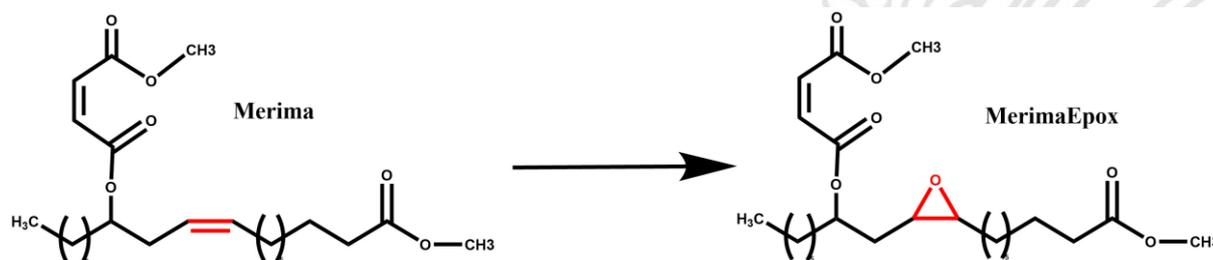


Ilustración 9. Epoxidación de molécula modelo (Merima)

5.5 Epoxidación de GDMCO

Una vez obtenidas las mejores condiciones de epoxidación en la molécula modelo, se procedió a aplicarlas para la molécula modificada de Bioglicerol (GDMCO) para obtener su respectiva forma epoxidada.

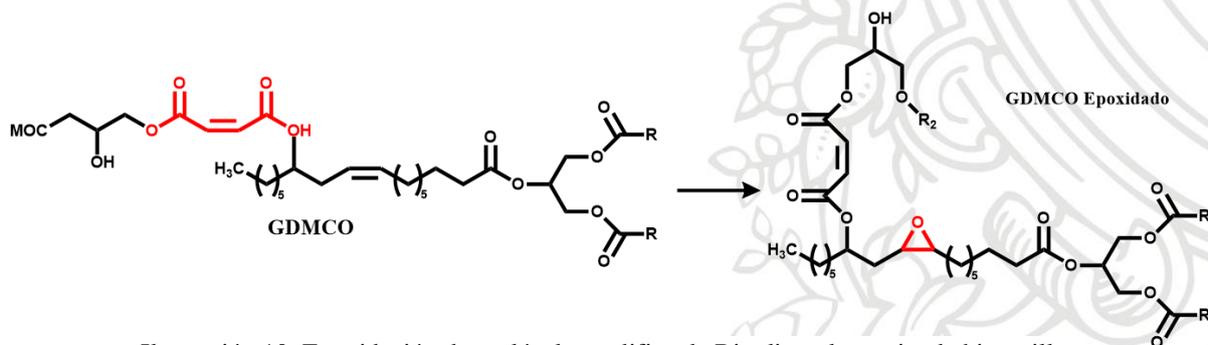


Ilustración 10. Epoxidación de molécula modifica de Bioglicerol y aceite de higuera

5.6 Diseño experimental para la carbonatación de molécula modelo (Merima)

Para encontrar condiciones adecuadas para la reacción de carbonatación, se utiliza la molécula epoxidada de la molécula modelo (Merima_{EPOX}) usando valores de temperatura de 100, 115 y 130 °C a 30 y 60 bar de presión. Esta reacción se realiza en un reactor tipo batch de 25 mL, ideal para reacciones que involucren presiones altas, con CO₂, TBABr como catalizador y agitación mecánica de 300 rpm. Mediante ¹HNMR e índice de oxirano se determinó la cantidad de grupos carbonatos formados en el producto final.

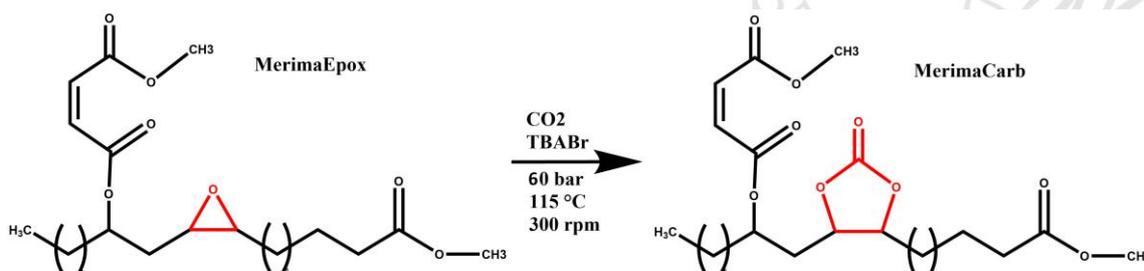


Ilustración 11. Carbonatación de molécula epoxidada de Merima

5.7 Síntesis de monómero carbonatado a partir de GDMCO

Finalmente se utilizó la molécula de GDMCO epoxidada para una reacción de carbonatación en un reactor tipo batch de 140 mL usando CO₂ y TBABr como catalizador a 300 rpm de agitación mecánica y analizando el comportamiento de la reacción al variar los valores de temperatura de 100, 115 y 130°C y de presión de 30 y 60 bar. Mediante ¹HNMR e índice de oxirano se determinó la cantidad de grupos carbonatos formados en el producto final.

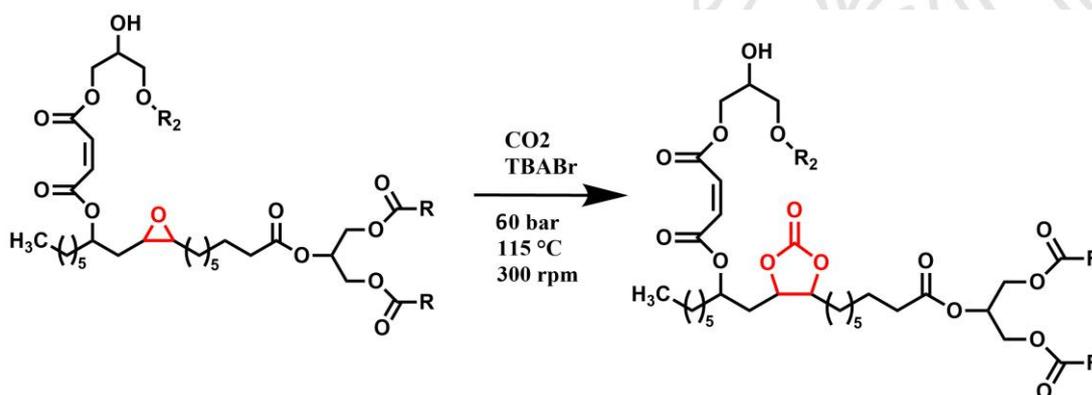


Ilustración 12. Carbonatación de GDMCO

6 Resultados y análisis

6.1 Síntesis de GDM

Las condiciones y resultados obtenidos en la reacción de maleinización del bioglicerol se encuentran a continuación:

Tabla 1. Condiciones de la reacción de GDM

Propiedad	Valor
Masa de Bioglicerol [g]	22.763
Masa de anhídrido maleico [g]	45.947
Tiempo [h]	5
Temperatura [°C]	60
Agitación mecánica [rpm]	170

El seguimiento de la reacción se hizo mediante el índice de acidez de muestras tomadas cada cierto periodo de tiempo y teniendo como referencia el valor final teórico de 389.299 mg de KOH/g muestra. Además, se determina la cantidad de anhídrido maléico remanente o que no reaccionó en el proceso, ya que su disminución da cuenta de la formación satisfactoria del glicerol maleato o GDM.

Tabla 2. Resultados de avance de reacción

Muestra	I. Acidez [mg KOH/g muestra]
2 horas	388.517
4 horas	398.229

El producto final se analizó mediante espectrometría $^1\text{H NMR}$ usando metanol deuterado como solvente, obteniendo la siguiente información:

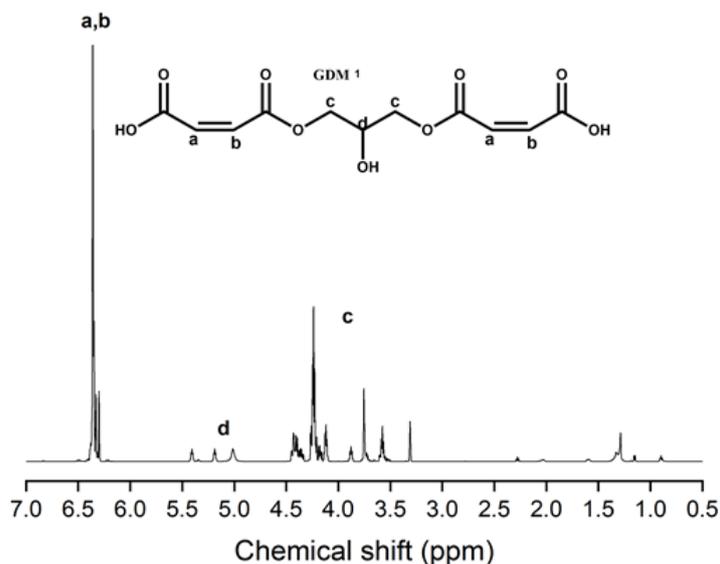


Ilustración 13. Espectro ^1H NMR - GDM

Los datos extraídos de la **ilustración 13** se encuentran dispuestos en la siguiente tabla:

Tabla 3. Datos ^1H NMR - GDM

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C maleato	6.43-6.27
(c) CH ₂ glicerol	4.28-4.19
(d) CH glicerol	4.12

Se puede observar que se presentan las señales características de los grupos maleatos confirmando que la reacción de maleinización fue exitosa.

6.2 Síntesis de GDMCO

Al finalizar la reacción de síntesis de GDMCO, mostrada en la **ilustración 6**, se presenta la formación de dos fases, una sólida y otra oleosa. Se realizó un análisis infrarrojo con el objetivo de determinar si la fase sólida correspondía a un subproducto que se haya generado en el transcurso de la reacción. Los resultados indicaron que, tanto la fase sólida como la oleosa corresponden a la misma molécula. Se decidió continuar con la fase líquida oleosa ya que resulta más factible su manejo para las reacciones posteriores.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante índice de acidez y de yodo. Este último para observar la cantidad de insaturaciones (dobles enlaces) formados y disponibles para su posterior epoxidación.

Las condiciones de reacción y resultados obtenidos se encuentran a continuación:

Tabla 4. Datos de condiciones de reacción y resultados

Propiedad	Valor
Masa de GDM [g]	32.893
Masa de aceite de higuera [g]	87.153
Fascat 4200 (0.03%) [g]	0.036
Hidroquinona (0.02%) [g]	0.024
Tiempo [h]	5
Temperatura [°C]	120-150
Agitación mecánica [rpm]	300
Índice de yodo teórico [g I ₂ /100 g de muestra]	62.821
Índice de yodo producto [g I ₂ /100 g de muestra]	74.706
Índice de acidez teórico [mg KOH/g de muestra]	35

Tabla 5. Seguimiento de la reacción por índice de acidez

Muestra	I. Acidez [mg KOH/g muestra]
1 h a 120 °C	100.214
1 h a 140 °C	79.046
1 h a 150 °C	38.818

La disminución del índice de acidez confirma la desaparición de los ácidos carboxílicos presentes en la molécula de GDM debido a su esterificación con los grupos hidroxilos del aceite de higuera logrando alcanzar un índice de acidez cercano al teórico.

Se realizó análisis ¹HNMR obteniendo los siguientes resultados:

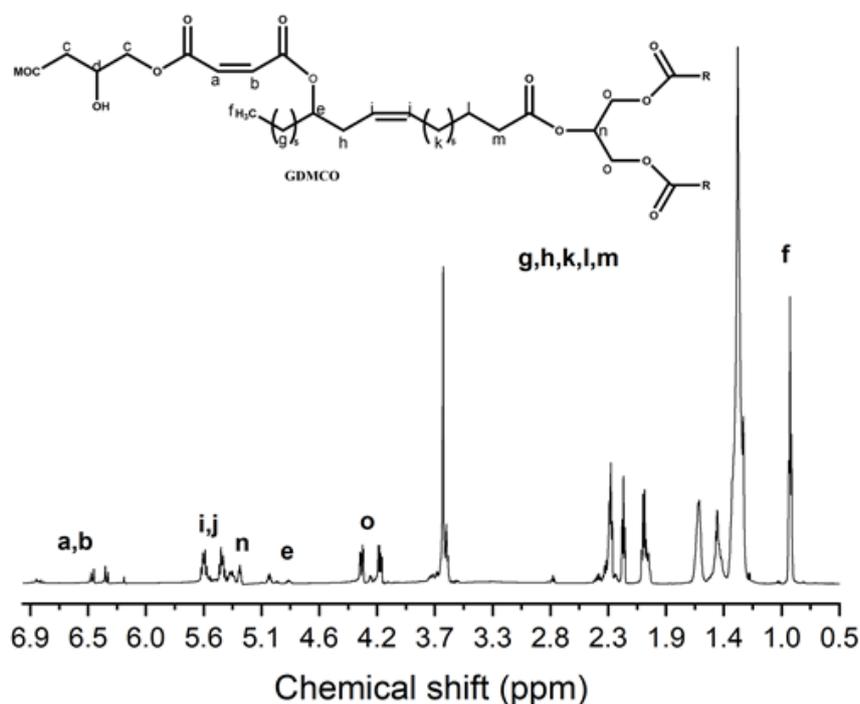


Ilustración 14. Espectro ¹HNMR - GDMCO

Tabla 6. Datos ¹HNMR - GDMCO

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C maleato	6.47-6.14
(e) CH maleato	5-5.1
(f) CH ₃ Ácido graso	0.89
(g,h,k,l,m) CH ₂ Ácido graso	3.78-3.56
(i,j) C=C Ácido graso	5.61-5.31
(n) CH Glicerol	5.37-5.30
(o) CH ₂ Glicerol	4.23-4.15

Se puede observar la formación de las señales correspondientes a los grupos CH maleatos confirmando la presencia del producto esterificado con aceite de higuera (GDMCO).

6.3 Síntesis de aceite de higuera maleinizado (MACO)

Previo a la formación de la molécula modelo se debe realizar la maleinización del aceite de higuera con anhídrido maleico. tal como se observa en la **ilustración 8**, usando NDMB como catalizador, por un tiempo de reacción de 5 horas a 95°C y agitación mecánica (200 rpm).

Tabla 7. Condiciones de reacción para la formación de MACO

Propiedad	Valor
Masa de Aceite de higuera [g]	32.893
Masa de anhídrido maleico [g]	87.153
Volumen de NDMB [mL]	0.036
Tiempo [h]	5
Temperatura [°C]	95
Agitación mecánica [rpm]	200

Se realiza análisis ¹HNMR obteniendo los siguientes resultados:

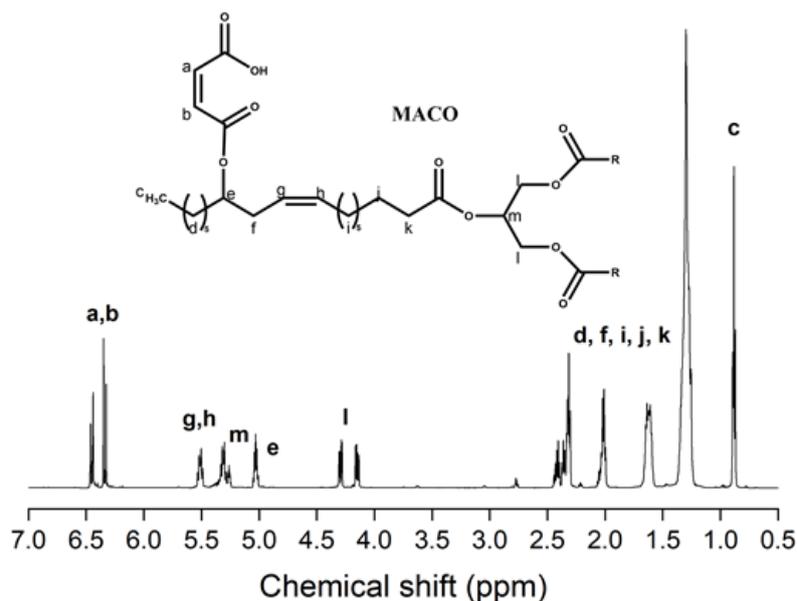


Ilustración 15. Espectro ^1H NMR - MACO

Tabla 8. Datos ^1H NMR - MACO

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C Maleato	6.51-6.29
(g,h) C=C Ácido graso	5.56-5.28
(m) CH Glicerol	5.26
(e) CH Maleato	5.03
(d,f,i,j,k) CH ₂ Ácido graso	2.46-2.26
(c) CH ₃ Ácido graso	0.88
(l) CH ₂ Glicerol	4.23-4.15

6.4 Síntesis de molécula modelo (Merima)

Luego de obtener la molécula maleinizada de aceite de higuerilla (MACO), se realiza una esterificación-transesterificación de los ácidos carboxílicos presentes, como se muestra en la **ilustración 8**.

Tabla 9. Condiciones de reacción para la síntesis de molécula modelo

Propiedad	Valor
Volumen de CH ₃ OH	1:20
Tiempo [h]	2
Temperatura [°C]	60
Agitación magnética	-
Índice de acidez inicial [mg KOH/g de muestra]	140

El seguimiento de la reacción se realizó mediante índice de acidez:

Muestra	I. Acidez [mg KOH/g muestra]
1 h	13.147
2 h	4.635
3 h	2.390

Partiendo de un índice de acidez de 140 mg KOH/g muestra a 13.147 mg KOH/g muestra en tal solo una hora de reacción, da cuenta de una cinética de reacción muy rápida en la que los ácidos carboxílicos, provenientes de la molécula MACO, se esterifican satisfactoriamente.

Al producto obtenido se le realiza un análisis ^1H NMR obteniendo los siguientes resultados:

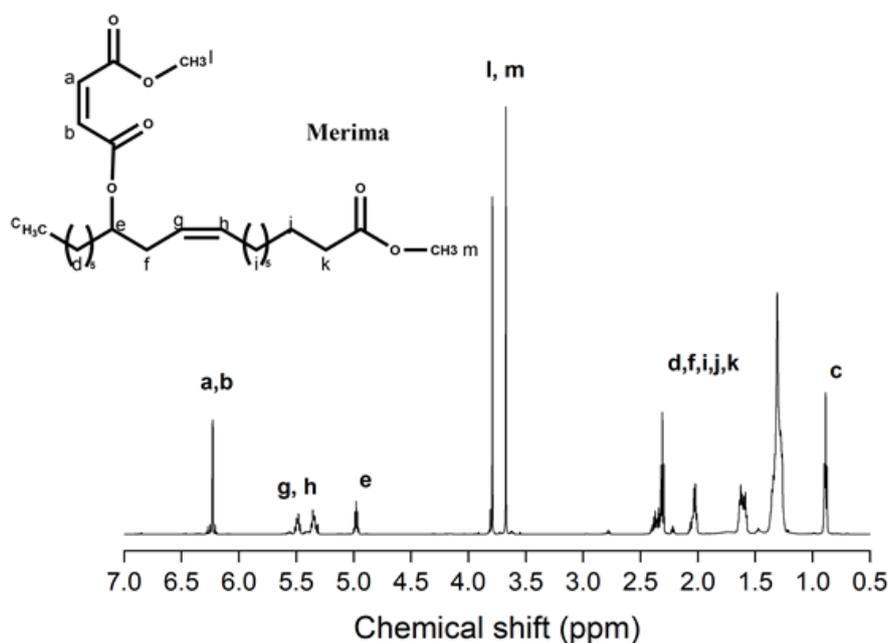


Ilustración 16. Espectro ^1H NMR - Merima

Tabla 10. Datos ^1H NMR - Merima

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C Maleato	6.49-6.17
(e) CH ₂ Maleato	4.98
(g,h) C=C Ácido graso	5.60-5.32
(l,m) CH ₃ Ester	3.63-3.80
(d,f,i,j,k) CH ₂ Ácido graso	2.46-2.26
(c) CH ₃ Ácido graso	0.89

La presencia de las señales de los CH₃ Ester verifica la formación de estos grupos reemplazando los ácidos carboxílicos de la molécula de MACO en las dos posiciones representadas como l y m en la **ilustración 16**. Esto se confirma comparando el espectro de la **ilustración 15** con el actual, en el cual no hay presencia de estos grupos en el mismo valor de desplazamiento.

6.5 Epoxidación de Merima (Diseño experimental)

6.5.1 Molécula epoxidada de Merima (Merima_{EPOX})

Inicialmente se realiza una epoxidación de la molécula obtenida con condiciones reportadas en la literatura para este tipo de producto.

Tabla 11. Condiciones iniciales para la epoxidación de Merima

Propiedad	Valor
Temperatura [°C]	48
Tiempo [h]	10
Agitación magnética	-
Amberlite IR -120 (Catalizador heterogéneo)	-
H ₂ O ₂ /Ácido acético (Solvente)	-
Índice de oxirano teórico [%]	3.631

El avance de reacción se realizó mediante índice de yodo e índice de oxirano, además de un análisis ¹HNMR:

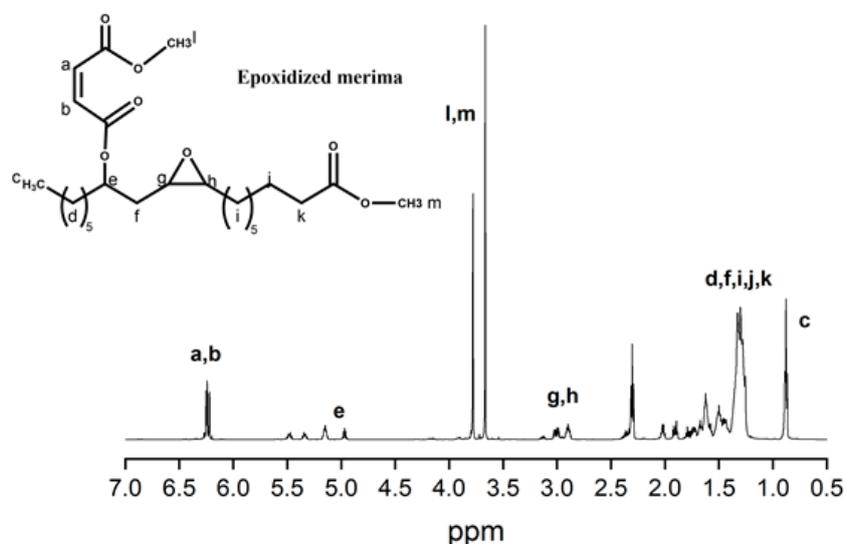


Ilustración 17. Espectro de ¹HNMR - Merima epoxidado

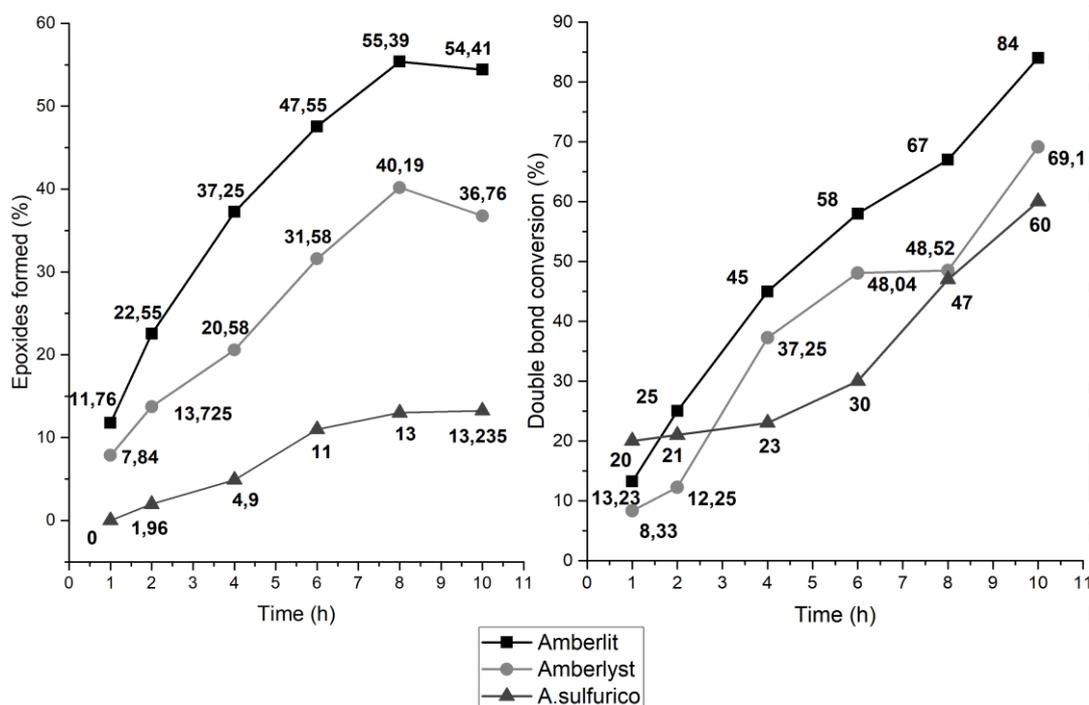
Tabla 12. Datos de espectro ¹HNMR - Merima epoxidado

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C Maleato	6.49-6.17
(e) CH ₂ Maleato	4.98
(g,h) CH Epóxido	3.05-2.85
(l,m) CH ₃ Ester	3.63-3.80
(d,f,i,j,k) CH ₂ Ácido graso	2.46-2.26
(c) CH ₃ Ácido graso	0.89

Se verifica la presencia y formación de los grupos epóxidos en las mismas señales que, en la **ilustración 16**, representan a las insaturaciones de la molécula de Merima sin epoxidar.

6.5.2 Efecto del tipo de catalizador

Se compararon dos tipos de catalizadores heterogéneos (Amberlite IR-120 y Amberlyst 15) con uno homogéneo (H₂SO₄), a una temperatura de 58 °C por 8 horas de tiempo de reacción, teniendo en cuenta los porcentajes de epóxidos formados por molécula y conversión del total de insaturaciones como dobles enlaces. Los resultados se expresan a continuación:



Gráfica 1. Efecto del catalizador en la epoxidación de Merima

Se puede observar que cuando se utiliza el catalizador heterogéneo, Amberlite IR-120, se obtiene un mayor número de epóxidos por molécula en comparación con los otros catalizadores utilizados. En el caso del H₂SO₄, de tipo homogéneo, tanto el porcentaje de conversión de dobles enlaces como el número de epóxidos por molécula fue el más bajo. La razón principal en relación al bajo porcentaje de epóxidos por molécula, se debe a la disociación que sufre el ácido sulfúrico, lo que con lleva a que el agua presente reaccione con los epóxidos formados, facilitando la formación de subproductos.

6.5.3 Efecto del solvente

Se analizaron dos solventes con el propósito de mirar el comportamiento de la reacción cuando se usan de diferente polaridad. Para este caso, se usan Hexano y Acetato de etilo con los dos catalizadores heterogéneos usados ya que presentaron un mejor comportamiento. Los resultados se encuentran dispuestos a continuación:

Tabla 13. Efecto del solvente en la epoxidación de Merima

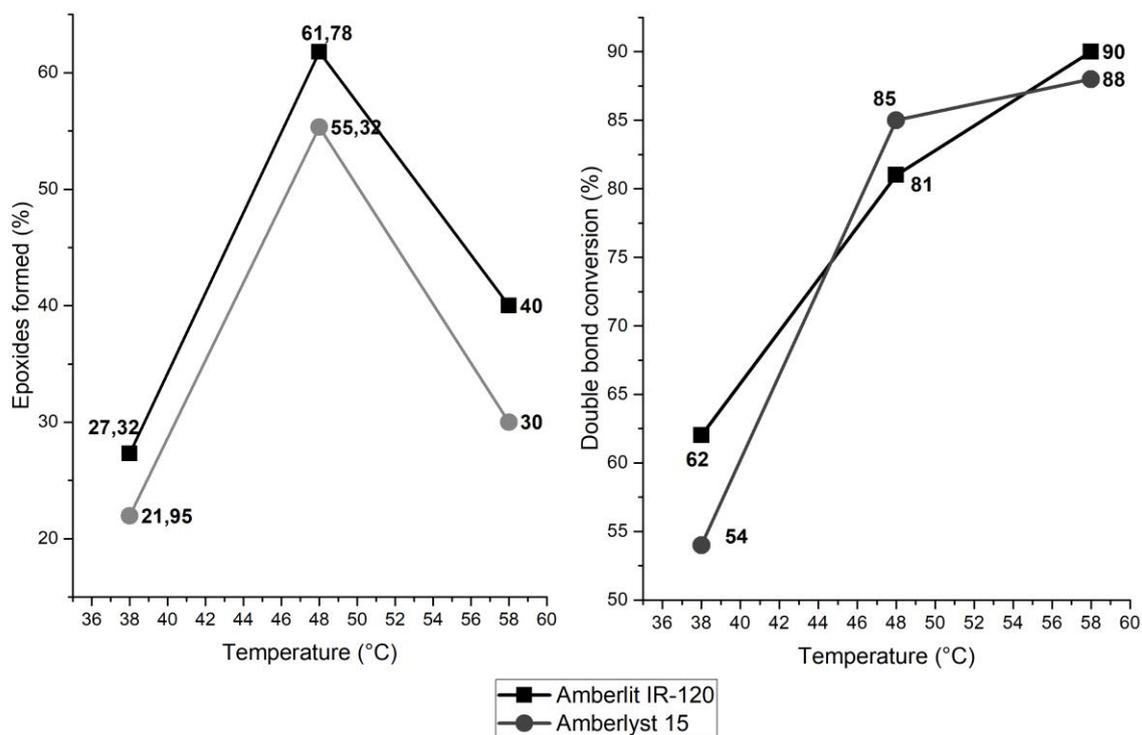
Tiempo	T [°C]	Catalizador	Solvente	%Epóxidos por molécula	%Dobles enlaces por molécula
4 h	58	Amberlite IR-120	Hexano	56	74
			Acetato de etilo	20	80
		Amberlyst 15	Hexano	50	77
			Acetato de etilo	15	77

Como se puede observar en la **tabla 13**, las reacciones realizadas con Hexano como solvente presentan un mayor porcentaje de epóxidos por molécula, lo que indica que al usar este solvente, de carácter medianamente polar, hay una mejor selectividad hacia epóxidos. En relación al uso de acetato de etilo como solvente, hay un mejor porcentaje de dobles enlaces por molécula en ambos catalizadores, pero muy pocos formaron epóxidos. Esto indica que se generaron subproductos no deseados que pueden ser glicoles o cetonas. Esta situación puede explicarse en el hecho de que, al ser un solvente de carácter polar, hay mayor facilidad a que una mayor cantidad de perácido, formado en la reacción, ingrese a la molécula permitiendo que la reacción no se detenga en la formación de epóxidos, sino que estos grupos sigan reaccionando hasta obtener otras moléculas o subproductos que no son de interés. Por esta razón, en la reacción de epoxidación de Merima, es conveniente usar Hexano como

solvente debido a su mejor comportamiento en relación a la cantidad de dobles enlaces por molécula y su selectividad hacia grupos epóxidos.

6.5.4 Efecto de la temperatura

Se analizó el comportamiento de la temperatura en la reacción de epoxidación de tal manera que se vea un mejoramiento o no, en la formación de epóxidos y en la reducción de reacciones colaterales. Los resultados para tres valores de temperatura de 38, 48 y 58°C se disponen a continuación, utilizando los dos catalizadores heterogéneos que mejor comportamiento presentaron (Amberlite IR-120 y Amberlyst 15) y por un tiempo de reacción de 8 horas:



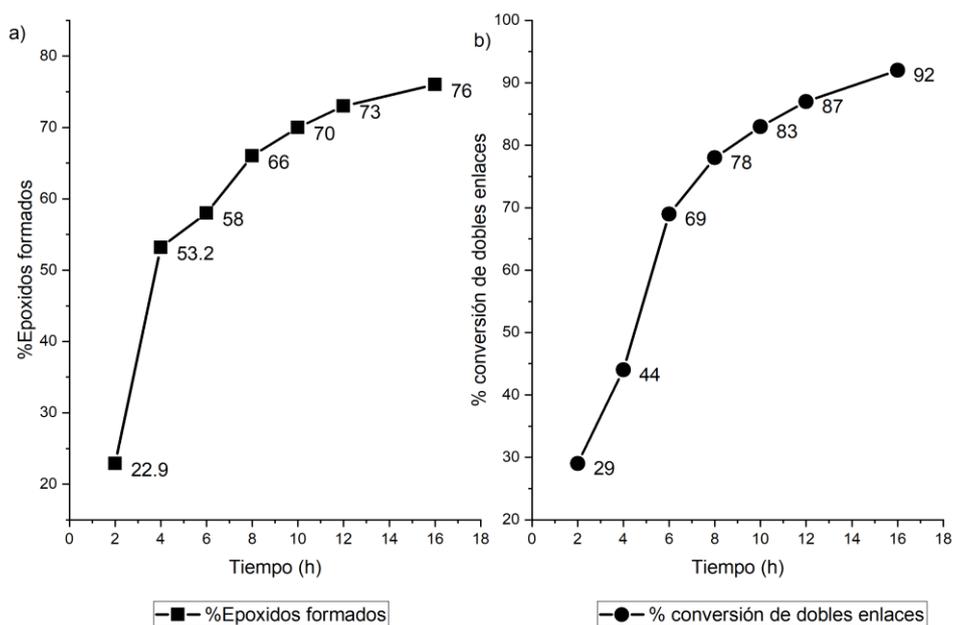
Gráfica 2. Efecto de la temperatura en la reacción de epoxidación de Merima

Según la **gráfica 2**, se concluye que la formación de grupos epóxidos se dio mejor a una temperatura de 48°C, aunque tuvo una menor conversión comparada con la obtenida a 58°C. La selectividad de la reacción si se ve afectada de forma negativa cuando se usa una temperatura de 58 °C, ya que se promueve la formación de reacciones indeseadas. Lo anterior debido a que, si se realiza la diferencia entre el valor inicial de dobles enlaces por

molécula y el porcentaje de dobles enlaces remanentes, además de la cantidad de epóxidos formados, vemos que a una temperatura de 48 °C tienen un menor porcentaje correspondiente a reacciones colaterales. Para el caso de la temperatura a 38°C, no hubo un buen comportamiento para ninguno de los dos factores analizados. Por lo tanto, el mayor número de epóxidos por molécula se obtiene cuando las reacciones duraron 8 h con una temperatura de 48°C.

6.5.5 Efecto del tiempo de reacción

Se realizaron reacciones de epoxidación de Merima por un periodo de tiempo de 16 horas para determinar el efecto de este parámetro en la reacción de epoxidación.



Gráfica 3. Efecto del tiempo de reacción en la reacción de epoxidación de Merima

Se puede observar en la **gráfica 3** que para un valor de tiempo superior a 16 horas se evidencia un asentamiento de ambas curvas, lo que indica que tanto la formación de epóxidos como la conversión de dobles enlaces se encuentra cercano a su punto máximo. Aun así, no existe una diferencia notable entre estos valores y un tiempo mayor de 10 horas por lo que se concluye usar este valor de tiempo.

6.6 Epoxidación de GDMCO

Las condiciones de reacción y resultados en la epoxidación de GDMCO se encuentran a continuación:

Tabla 14. Condiciones para la epoxidación de GDMCO

Propiedad	Valor
Masa de GDMCO [g]	15.228
Volumen de ácido acético [mL]	1.077
Volumen de peróxido de hidrógeno [mL]	5.827
Amberlite IR-120 (10%) [g]	1.523
Volumen de ciclohexano [mL]	19.548
Tiempo [h]	4-8
Temperatura [°C]	48
Agitación magnética	-
Índice de oxirano teórico [%]	2.196
Índice de yodo teórico [g I ₂ /100 g de muestra]	3.9

Se hace seguimiento de la reacción mediante índice de yodo y de oxirano obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 15. Seguimiento de la reacción de epoxidación de GDMCO

Tiempo [h]	Índice	Valor
4	Yodo [g I ₂ /100g muestra]	36.651
		17.261
8	Oxirano [%]	2.525
		3.085

Al disminuir el índice de yodo, da cuenta de la transformación de los dobles enlaces, correspondientes a la cadena de ácido graso, para la formación de epóxidos. Estos a su vez se ven reflejados en el aumento del índice de oxirano que cuantifica la cantidad de oxígenos pertenecientes a estos grupos y que se formaron en esta reacción.

Adicionalmente, se realizó análisis NMR al producto obteniendo los siguientes resultados:

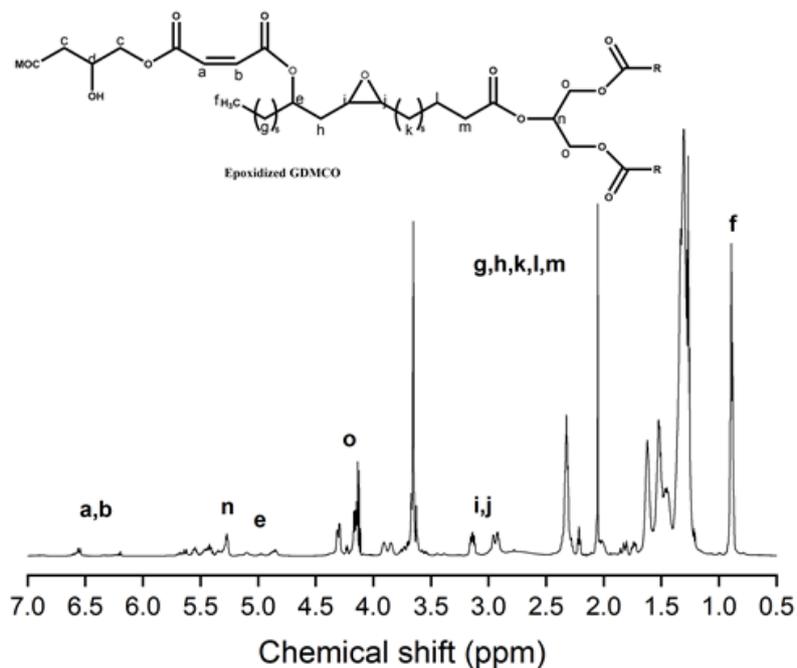


Ilustración 18. Espectro ^1H NMR - GDMCO Epoxidado

Tabla 16. Datos de espectro ^1H NMR - GDMCO epoxidado

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C Maleato	6.47-6.14
(e) CH Maleato	5.27
(f) CH ₃ Ácido graso	0.89
(g,h,k,l,m) CH ₂ Ácido graso	3.78-3.56
(i,j) CH Epóxido	3.14-2.94
(n) CH Glicerol	5.37-5.30
(o) CH ₂ Glicerol	4.23-4.15

Al comparar el espectro ^1H NMR de GDMCO sin epoxidar, de la **ilustración 14**, con la **ilustración 18** de la molécula ya epoxidada, se observa la formación de señales representativas de los grupos oxiranos en un desplazamiento de 3.14-2.94 ppm confirmando la transformación de dobles enlaces de ácido graso.

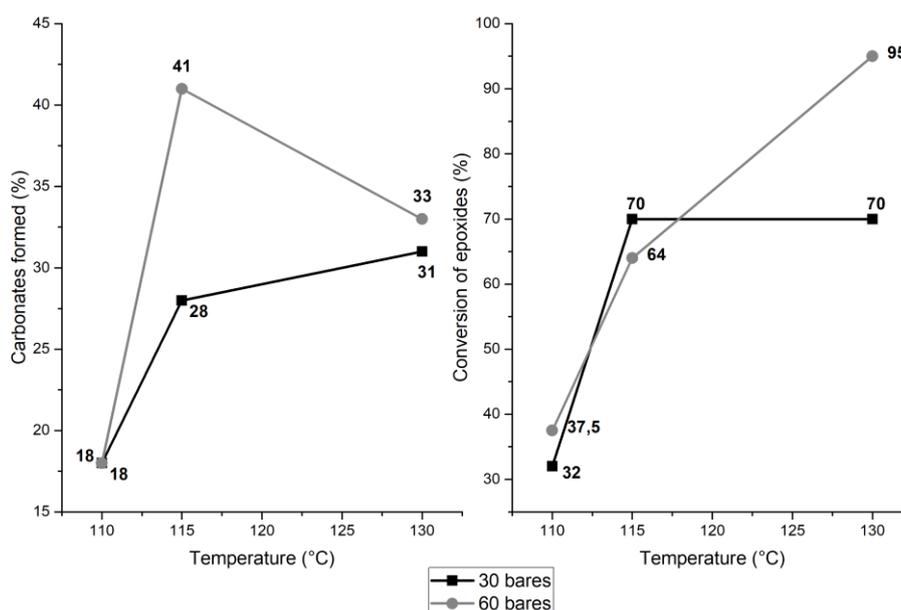
6.7 Carbonatación de la molécula modelo epoxidada (Merima_{Carb})

De manera análoga que con la etapa de epoxidación, se analiza el comportamiento de factores, que puedan influir en la reacción de carbonatación, como la temperatura (100, 115 y 130°C) y la presión (30 y 60 bar):

Tabla 17. Condiciones para la reacción de carbonatación de Merima epoxidado

Propiedad	Valor
Tiempo [h]	6
Temperatura [°C]	115
Presión [bar]	50
Agitación mecánica [rpm]	300

En la **gráfica 4**, Se puede observar que a 60 bar de presión y una temperatura de 115 °C ocurre una conversión de epóxidos del 64% con una selectividad hacia carbonatos del 41%, la cual es la mayor alcanzada en comparación a las realizadas a 30 bar ya que, a la misma temperatura, solo se alcanzó un porcentaje de grupos carbonatos del 28%. Aun cuando a temperaturas mayores existe una conversión de epóxidos mucho mayor, la selectividad hacia la formación de grupos carbonatos es mínima. Por lo tanto, las condiciones de mejor comportamiento para la carbonatación de Merima epoxidado son a 60 bar de presión y 115°C de temperatura.



Gráfica 4. Efecto de la temperatura y la presión en la carbonatación de Merima epoxidado

Esta reacción se llevó a cabo en un reactor tipo batch de 25 MI, el cual se muestra en la **ilustración 21** ubicado en la sección de **ANEXOS** del presente informe.

A continuación, se realiza un análisis por espectro $^1\text{H NMR}$ obteniéndolos siguientes resultados:

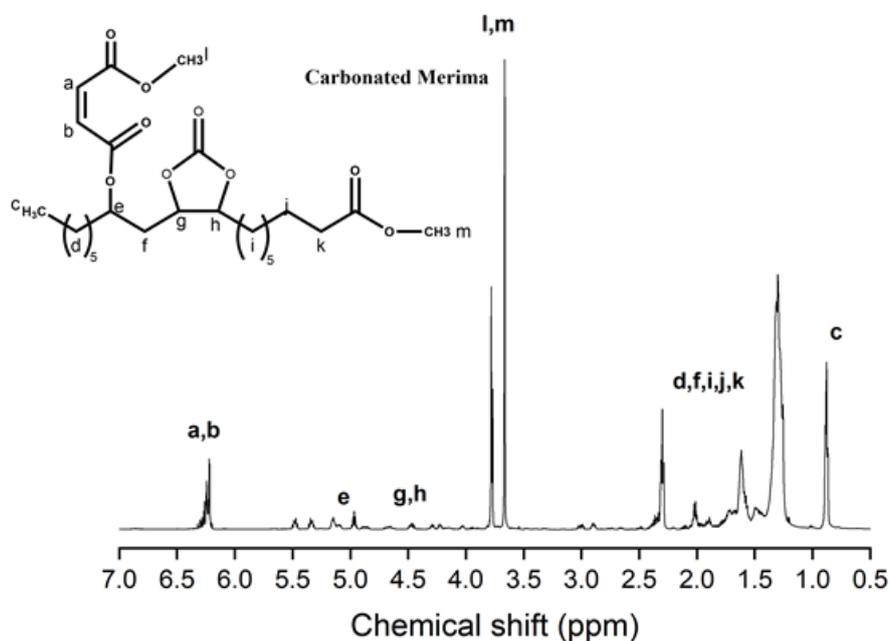


Ilustración 19. Espectro $^1\text{H NMR}$ - Merima carbonatado

Tabla 18. Datos espectro $^1\text{H NMR}$ - Merima carbonatado

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C Maleato	6.47-6.14
(e) CH Maleato	5.27
(c) CH ₃ Ácido graso	0.89
(d,f,i,j,k) CH ₂ Ácido graso	3.78-3.56
(g,h) CH Carbonato cíclico	4.91-4.39
(l,m) CH ₃ Ester	3.63-3.80

La señal en la posición de desplazamiento de 4.91-4.39 ppm es característica para los grupos de carbonatos cíclicos, lo que significa que se presentó una apertura de los grupos epóxicos de la molécula epoxidada de Merima para formar la molécula de interés. Estos carbonatos cíclicos son de cinco miembros los cuales presentan propiedades de gran valor para numerosas aplicaciones en el área de materiales poliméricos.

6.8 Carbonatación de GDMCO epoxidado

Con el objetivo de analizar la cinética de reacción para la carbonatación de GDMCO, se adecua un reactor batch de mayor capacidad para la toma de muestras en un intervalo de tiempo definido. Se analizaron de igual manera las condiciones de temperatura a 115 °C y presión de 60 bar usadas para la carbonatación de Merima epoxidado mediante un seguimiento de reacción por índice de oxirano. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 19. Resultados seguimiento de reacción para la carbonatación de GDMCO

Temperatura [°C]	Muestra [h]	Índice de oxirano [%]	% Epóxidos sin reaccionar	% Carbonatos formados
115	1	2.064	74	26
	2	1.660	60	40
	4	1.612	58	42
	6	1.352	49	51

Se puede observar que hubo una selectividad hacia carbonatos del 51% lo que indica que estas condiciones de presión y temperatura resultan viables para la obtención del producto de interés. Al igual que la molécula carbonatada de Merima, el carbonato cíclico obtenido en esta reacción es de 5 miembros convirtiendo al GDMCO carbonato como una opción sustentable para generación de monómeros precursores de materiales poliméricos de gran aplicabilidad en la industria.

Al producto obtenido se le realiza análisis de espectrometría ¹HNMR como se muestra a continuación:

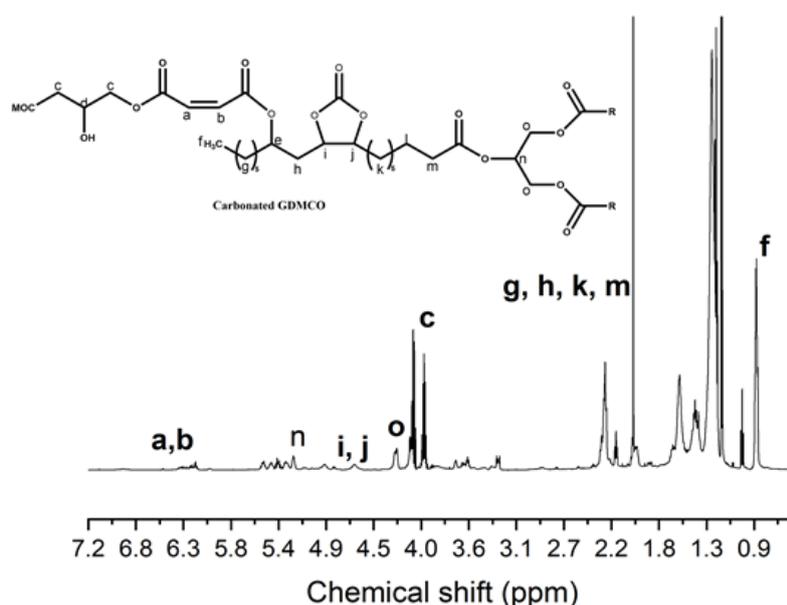


Ilustración 20. Espectro ¹HNMR - GDMCO

Tabla 20. Datos espectro $^1\text{HNMR}$ -GDMCO Carbonatado

Señal	Desplazamiento [ppm]
(a,b) C=C Maleato	6.47-6.14
(n) CH Glicerol	5.37-5.30
(f) CH ₃ Ácido graso	0.89
(g,h,k,m) CH ₂ Ácido graso	2.47-2.04
(i,j) CH Carbonato cíclico	4.91-4.39
(c) CH ₂ Glicerol	4.1-3.9
(o) CH ₂ Glicerol	4.23-4.15

Al comparar la **ilustración 18** en la que se observan las señales correspondientes a los grupos oxiranos, representados como **i,j**, se ven disminuidos evidentemente en la **ilustración 20**. Esto indica la conversión de estos grupos oxiranos hacia los carbonatos cíclicos que, en esta última ilustración, se ven reflejados con la misma nomenclatura **i,j**.

Esta reacción se llevó a cabo en un reactor acondicionado para toma de muestra con una capacidad total de 140 mL, mostrado en la **ilustración 22** ubicado en la sección de **ANEXOS** del presente informe.

7 Conclusiones

1. Se determinaron las mejores condiciones para la etapa de epoxidación de GDMCO, usando inicialmente la molécula modelo (Merima) a una temperatura de 48 °C, con Amberlite IR-120 como catalizador heterogéneo, hexano como solvente y un tiempo de reacción igual a 10 horas.
2. Se obtienen dos monómeros cíclicos de 5 miembros, caracterizados mediante ¹HNMR, partiendo de las moléculas epoxidadas de Merima y GDMCO usando dos reactores tipo batch de 25 y 140 mL, respectivamente. Bajo una atmosfera de CO₂ a 60 bar, TBABr como catalizador, 115 °C de temperatura, agitación mecánica de 300 rpm y un tiempo de reacción de 6 horas.
3. Los monómeros obtenidos tienen la capacidad necesaria para obtener un material de tipo polimérico con características similares comparadas con los sintetizados de manera comercial. Su síntesis puede estar definida por la adición de aminas primarias generando un material con propiedades biodegradables y no tóxico para el uso humano.

8 Referencias Bibliográficas

1. CORNILLE, Adrien et al. Polymer. En: A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. European Polymer Journal. Vol 87 (2017). p. 535-552. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027
2. MUTHURAJ, Rajendran y MEKONNEN, Tizazu. Polymer. En: Recent progress in carbón dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. Vol 145. Mayo, 2018. p. 348-373. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.078
3. CONSEJO NACIONAL DE POLITICA ECONÓMICA Y SOCIAL. Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia. Bogotá DC. 2008. Consultado: 29 de junio de 2021. Disponible en: http://www.fedebiocombustibles.com/files/Conpes_3510.pdf
4. FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Plantas productoras de Biodiesel. Bogotá DC. 2011. Consultado: 29 de junio de 2021. Disponible en: <https://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-271.htm>
5. JOHNSON, Duane y TACONI, Katherine. Environmental Progress. En: The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from Biodiesel production. Vol 26, No 4 (Diciembre, 2007). p. 338-349. DOI: 10.1002/ep.10225
6. PILLAI, C. Designed Monomers and Polymers. En: Challenges for natural monomers and polymers: Novel design strategies and engineering to develop advanced polymers. Vol 13, No 2 (2010). p. 87-121
7. GUZMÁN, Andres et al. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. En: Carbonation of epoxidized castor oil: a new bio-based building block for the chemical industry. Vol 92, No 5 (2016). p. 1104-1110. DOI: 10.1002/JCTB.5104
8. NACIONES UNIDAS. Convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. New York. 1992. Consultado: 29 de junio de 2021. Disponible en: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/convsp.pdf>
9. NOTICIAS ONU. Las emisiones de CO₂ rompen otro récord: un calentamiento global catastrófico amenaza el planeta. New York. 2020. Consultado: 30 de junio de 2021. Disponible en: <https://news.un.org/es/story/2020/12/1485312>
10. KHOT, Shrikant et al. Journal of Applied Polymer Science. En: Development and application of triglyceride-based polymers and composites. Vol 82, No 3 (2001). p. 703-723. DOI: 10.1002/app.1897

11. WANG, Chaohua y ERHAN, Sevim. Journal of the American Oil Chemist. En: Studies of thermal polymerization of vegetable oils with differential scanning calorimeter. Vol 76, No 10 (1999). p. 1211-1216. DOI: 10.1007/s11746-999-0096-1
12. BELGACEM, Mohamed y GANDINI, Alessandro. Monomers, polymers and composites from renewable resources: Materials from Vegetable Oils: Major Sources, Properties and Applications. Vol 1 (2008). p. 39-66. DOI: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00003-X
13. OGUNNIYI, D.. Bioresource Technology. En: Castor oil: A vital industrial raw material. Vol 97, No 9 (2006). p. 1086-1091. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.03.028
14. XIAO, Yang et al. Industrial & Engineering Chemistry Research. En: A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in Biodiesel production: Experimental and simulation study. Vol 52, No 39 (2013). p. 14291-14296. DOI: 10.1021/ie402003u
15. HU, Shengjun et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry. En: Characterization of crude glycerol from Biodiesel plants. Vol 60, No 23 (2012). p. 5915-5921. DOI: 10.1021/jf3008629
16. YONG, K. et al. Journal of Oil Palm Research. En: Refining of crude glycerin recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. Vol 13, No 2 (Diciembre, 2001). p. 39-44.
17. DUQUE, Javier. Exploración de la reacción de epoxidación del aceite de palma a escala de un litro. Universidad de los Andes. 2006
18. LOPES, Erivaldo et al. Catalyst. En: New trends in the conversion of CO₂ to cyclic carbonates. Vol 10, No 5 (2020). p. 479. DOI: 10.3390/catal10050479
19. CHEN, Xi et al. Tetrahedron Letters. En: Polystyrene-bound diethanolamine base ionic liquids for chemical fixation of CO₂. Vol 53, No 22 (2012). p. 2684-2688. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.03.058
20. ICONTEC. Grasas y aceites vegetales y animales: Determinación del índice de acidez y de la acidez. Bogotá DC. 2011. Consultado en: 30 de junio de 2021
21. ICONTEC. Grasas y aceites vegetales y animales: Determinación del índice de yodo. Bogotá DC. 1999. Consultado en: 30 de junio de 2021
22. ICONTEC. Grasas y aceites vegetales y animales: Determinación del índice de peróxido. Bogotá DC. 2011. Consultado en: 30 de junio de 2021

9 ANEXOS

9.1 Montajes experimentales



Ilustración 22. Montaje experimental para la reacción de carbonatación de Merima epoxidado en reactor de 25 mL



Ilustración 21. Montaje experimental para la reacción de carbonatación de GDMCO epoxidado en reactor de 140 mL