



Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de química orgánica y fisicoquímica

Laboratorio de síntesis orgánica aplicada

**Caracterización de macromoléculas sintetizadas a partir
de aceites vegetales y sus desechos**

Memoria para optar al título de Químico

Bastián Blas Tarraff Codoceo

Directores

Dra. Oleksandra Trofymchuk

Dr. Javier Martínez

Patrocinante

Dra. Oleksandra Trofymchuk

Santiago de Chile

2023

Agradecimientos

Cuando miro hacia atrás, jamás pensé que el tiempo pasaría tan rápido y ya estoy en este punto donde cerraré un episodio y comenzaré con otros nuevos. Pero jamás me hubiera encontrado aquí sin el apoyo de mis seres queridos. Partiendo por mis padres, Juan Carlos y Pamela, gracias por ser tan buenos padres, siempre comprensivos y cariñosos. Me han criado de la mejor forma posible y me han incentivado a seguir mis sueños y convicciones. Los amo con todo mi corazón.

A mis hermanos, Carlos y José, gracias por estar siempre ahí para mí, por entenderme en mis momentos difíciles y cuidarme.

Mis mejores amigos de la vida, Nico, Orozco, Saurio y Montse, no se imaginan cuánto los amo y adoro. Los admiro a cada uno de ustedes y siempre serán un pilar fundamental para mí.

A mis amigos de la universidad, Joaco, Richi, Thomas, Edu, Vicho, Andy, Dona, Cami, Morales, Ronald, Mati, Giuli, Martin, les estoy profundamente agradecido por todos estos años que pasé a su lado. Gracias por ser mis amigos, por levantarme el ánimo y tener fe en mí cuando yo no la tenía. Han sido lo mejor de la universidad sin duda alguna.

A mis compañeros de laboratorio, gracias por la compañía, buena onda y apoyo que me brindan.

Por supuesto, también agradezco mucho a la profesora Dra. Oleksandra Trofymchuk, quien me dio la oportunidad de trabajar junto a ella. Gracias por su gran paciencia y simpatía al enseñar. Es, sin duda alguna, una gran profesora de quien estoy sumamente agradecido por brindarme oportunidades que jamás pensé que llegarían. Su guía y conocimiento han sido fundamentales en mi crecimiento académico y personal.

Abreviaturas

GC-FID: Cromatografía de gas con detector de ionización de llama

GPC: Cromatografía por permeación de gel

MA: Anhídrido Maleico

m-CPBA: Ácido meta-cloroperbenzoico

PA: Anhídrido Ftálico

PVA: Polivinilalcohol

ROCOP: Copolimerización por apertura de anillo

SA: Anhídrido Succínico

SEM: Microscopio electrónico de barrido

TBAI: Yoduro de tetra-n-butilamonio

TGA: Análisis Termogravimétrico

Índice de Contenidos

Agradecimientos	2
Abreviaturas	3
Índice de Figuras.....	5
Índice de tablas	6
Resumen	7
Abstract.....	8
I. Introducción	9
• Hipótesis	14
• Objetivo general	14
• Objetivos específicos.....	15
II. Metodologías.....	15
• Epoxidación con m-CPBA.....	15
• Epoxidación con H₂O₂	15
• Copolimerización por apertura de anillo.....	16
III. Resultados y Discusión.	16
• Síntesis de epóxidos con m-CPBA.....	16
• Síntesis de epóxido con H₂O₂ y ácido fórmico.....	21
• Síntesis de epóxido utilizando un aceite usado desconocido	23
• Síntesis de poliésteres a partir de epóxidos.....	24
IV. Conclusiones.	43
V. Bibliografía.....	45

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo global de aceites vegetales desde 2013/14 hasta 2022/2023.	9
Figura 2. Estructura química general de un triglicérido.....	10
Figura 3. Síntesis de epóxido a partir de aceite vegetal.	11
Figura 4. Diferentes vías de reacción a partir del grupo funcional epoxi.	12
Figura 5. Síntesis de poliésteres mediante ROCOP.....	13
Figura 6. Anhídridos cíclicos utilizados en ROCOP.	14
Figura 7. Espectro ¹ H-RMN de aceite de oliva (azul), aceite de maravilla (verde) y aceite de maíz (rojo).....	17
Figura 8. Espectro ¹ H-RMN de aceite de oliva, maravilla y maíz, y sus respectivos epóxidos.	18
Figura 9. Estructura química de los ácidos grasos presentes en el aceite de oliva para cocina.	19
Figura 10. Espectro ¹ H-RMN de aceite de oliva para cocina.....	19
Figura 11. Espectro ¹ H-RMN de epóxido a partir de aceite de oliva.	20
Figura 12. Espectro ¹³ C-RMN del epóxido a partir de aceite de oliva.	21
Figura 13. Síntesis de aceite de oliva epoxidado, a partir de aceite de oliva.	22
Figura 14. Espectro ¹ H-RMN de epóxido a partir de aceite de oliva con H ₂ O ₂ y ácido fórmico.	22
Figura 15. Espectros ¹ H-RMN apilados de aceite usado desconocido (rojo) y epóxido de aceite usado desconocido (celeste)	23
Figura 16. Organocatalizador Bis(guanidina).	24
Figura 17. Ciclo catalítico tentativo para la reacción ROCOP con Bis(guanidina) y TBAI.	25
Figura 18. Espectro ¹ H-RMN de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido ftálico (azul).	27
Figura 19. Espectro ¹ H-RMN de poliéster de anhídrido ftálico.	27
Figura 20. Espectro ¹³ C-RMN del poliéster con anhídrido ftálico.	28
Figura 21. Espectro FT-IR de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido ftálico (azul).	29
Figura 22. Espectro ¹ H-RMN de poliéster de anhídrido maleico (trans).....	31
Figura 23. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de anhídrido maleico (cis-trans).	31
Figura 24. Espectro ¹ H-RMN de poliéster de anhídrido succínico.	32
Figura 25. Espectro ¹ H-RMN de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido maleico (azul).....	33
Figura 26. Espectro ¹ H-RMN de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido succínico (azul).	33
Figura 27. Ciclo catalítico tentativo para la reacción ROCOP solo con TBAI.....	37
Figura 28. Espectros FT-IR de 6 productos sólidos.....	39
Figura 29. Espectro ¹ H-RMN del experimento 11	41
Figura 30. Fotografía del experimento 11.....	41
Figura 31. Módulos de Young para los distintos biopoliésteres de PA y MA.	42

Figura 32. Fotografías de probeta de PVA (izquierda) y mezcla de biopoliéster de PA con PVA (derecha).	43
---	----

Índice de tablas

Tabla 1. Composición de los ácidos grasos en el aceite de oliva.	18
Tabla 2. Reacción de copolimerización por apertura de anillo (ROCOP) de anhídrido ftálico.....	26
Tabla 3. ROCOP de anhídrido maleico (MA) o succínico (SA).	30
Tabla 4. Análisis de masa perdida por TGA.	34
Tabla 5. Pesos moleculares e índices de polidispersidad obtenidos de los poliésteres sintetizados.	34
Tabla 6. Parámetros en la síntesis de poliésteres con anhídrido ftálico.	35
Tabla 7. Productos obtenidos.....	35
Tabla 8. Pesos moleculares e índices de polidispersidad de los poliésteres sintetizados....	36
Tabla 9. ROCOP de PA con 1 mL de solvente.....	38
Tabla 10. Pesos moleculares promedios para biopoliésteres sintetizados con PA.	39
Tabla 11. ROCOP de MA con aceite de oliva epoxidado.....	40
Tabla 12. Pesos moleculares promedios para biopoliésteres sintetizados con MA.	42

Resumen

Los desechos derivados de los aceites vegetales han ido aumentando significativamente en los últimos tiempos, y la inadecuada disposición final de estos residuos ha incrementado los riesgos ambientales asociados. Por esta razón, en este trabajo se llevaron a cabo estudios sobre nuevos biopolímeros generados a partir de epóxidos de aceites vegetales y varios anhídridos cíclicos, como el ftálico, maleico y succínico, utilizando un sistema catalítico de bis(guanidina) y yoduro de tetrabutilamonio.

Se encontró que las condiciones óptimas para la preparación de los poliésteres son una temperatura de 80 °C durante 5 horas, utilizando tolueno como solvente. Sin embargo, lo que resulta aún más interesante es que al variar la cantidad de solvente utilizado, se descubrió que es posible obtener un producto sólido poco soluble, con un mayor peso molecular y propiedades poliméricas distintas.

Los biopoliésteres sintetizados fueron caracterizados mediante técnicas como espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopia infrarroja (IR) y análisis termogravimétrico (TGA).

Abstract

The waste derived from vegetable oils has been increasing steadily, and the improper disposal of these wastes has led to growing environmental risks. Therefore, in this work, we conducted studies on new biopolymers generated from vegetable oil epoxides and various cyclic anhydrides (such as phthalic, maleic, and succinic) together with a catalytic system of bis(guanidine) and tetrabutylammonium iodide as catalysts.

The optimal reaction conditions for the preparation of these new polyesters were found to be 80°C, 5 hours with toluene as the solvent. Curiously, by varying the amount of solvent used in this reaction, it was discovered that a poorly soluble solid polymeric product can be obtained, presenting higher molecular weight and distinct polymeric properties.

The synthesized biopolyesters were characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), infrared spectroscopy (IR), and thermogravimetric analysis.

I. Introducción

Los desechos de aceites vegetales (WCO, por sus siglas en inglés) se generan principalmente a partir de aceites vegetales comestibles utilizados para freír comida en hogares, restaurantes, hoteles, comida callejera, entre otros. El consumo global de aceites vegetales ha aumentado desde los 160 millones de toneladas métricas (MMT, por sus siglas en inglés) en 2013/14 hasta superar las 200 MMT en 2022/23 (Figura 1).

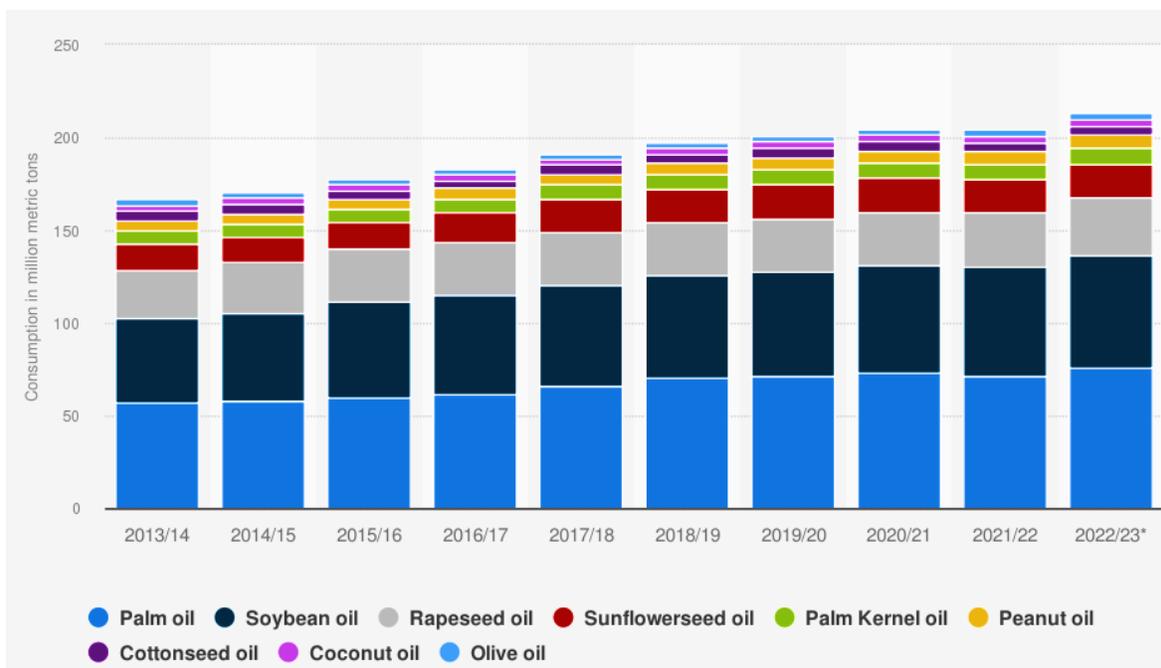


Figura 1. Consumo global de aceites vegetales desde 2013/14 hasta 2022/2023 (M. Shahbandeh, s. f.).

Dada la vasta producción de aceites vegetales, también se genera un gran volumen de WCO, los cuales pueden causar efectos adversos en el medio ambiente y la salud de humanos y animales cuando no se desechan correctamente. En muchos lugares del mundo, los WCO se vierten en el alcantarillado, drenaje, ríos y/o directamente en el suelo, lo cual los convierte en contaminantes del suelo y el agua. Una mala disposición de estos desechos de aceites vegetales genera la formación de espumas, un aumento en la cantidad de materia orgánica presente en el agua y reduce el oxígeno disuelto en ella. En el caso de los peces, puede

adherirse a ellos y recubrirlos, dificultando su respiración, mientras que en las aves puede adherirse a sus alas y dificultarles el vuelo (Lopes *et al.*, 2020).

Es por esto que en los últimos tiempos, distintos investigadores han buscado formas de generar una economía circular en torno a estos desechos, ya sea utilizando el biodiésel (Font de Mora *et al.*, 2015; Frota de Albuquerque Landi *et al.*, 2022; Khan *et al.*, 2019; Math *et al.*, 2010), como plastificantes (Suzuki *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2018), materiales poliméricos (Chien Bong *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2021; Moretti *et al.*, 2020; Xia & Larock, 2010), biosurfactantes (Gaur *et al.*, 2022), entre otros.

- **Composición química de los aceites y sus desechos.**

Químicamente, los aceites son un conjunto de triglicéridos (**Figura 2**), los cuales pueden estar formados por distintos ácidos grasos, como el linoleico y el oleico. Dependiendo del origen del aceite, algunos ácidos grasos se encontrarán en mayor proporción que otros (Biermann *et al.*, 2000; Chen, 2014).

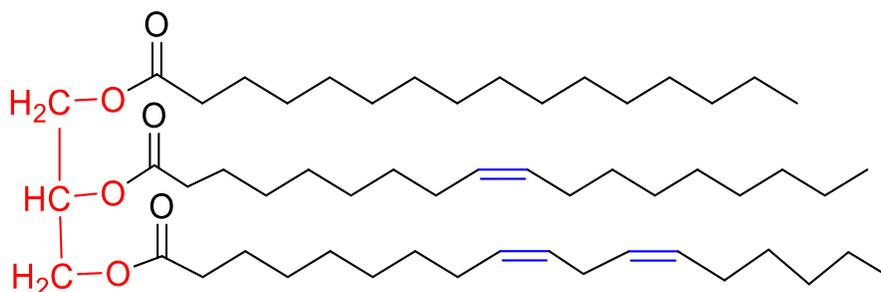


Figura 2. Estructura química general de un triglicérido.

Durante el proceso de freír, los aceites vegetales son sometidos repetidamente a altas temperaturas, generalmente entre 150 y 200 °C. Esto, junto con la presencia de humedad y contaminantes, provoca cambios físicos en el color, la viscosidad y la densidad de los aceites, así como cambios químicos en la composición de los ácidos grasos presentes y la degradación térmica.

La densidad, viscosidad, calor específico, índice de yodo, punto de inflamabilidad y número de insaturaciones se ven afectados por la cantidad de uso a la que se exponen los aceites vegetales. Estudios realizados por Awogbemi *et al.*, 2019 y Pelemo *et al.*, 2021 han demostrado mediante el uso de cromatógrafos de gases (GC-MS) que existen diferencias

entre las propiedades de un aceite vegetal y sus residuos. Sus pruebas concluyeron que las propiedades químicas y el contenido de ácidos grasos varían según el tipo de aceite, su uso y la temperatura a la que son expuestos durante el proceso de fritura.

- **Epoxidación de aceites vegetales.**

Ya se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la conversión de los WCO en biodiésel, por lo que resulta de gran interés aplicar estos desechos en otras áreas. Dado que los triglicéridos presentan dobles enlaces, es posible trabajar en la modificación de estos grupos funcionales para transformarlos químicamente en algún otro grupo funcional de interés. Una posibilidad es la epoxidación de los dobles enlaces utilizando agentes oxidativos (**Figura 3**), entendiéndose n como la presencia de múltiples dobles enlaces por simplificación y no un polieno) (Kurańska *et al.*, 2019; Wai *et al.*, 2019)

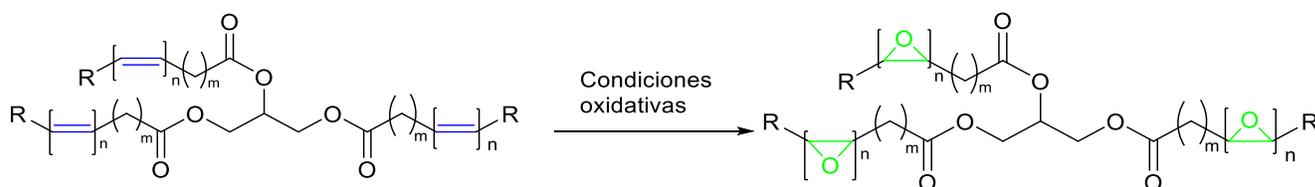


Figura 3. Síntesis de epóxido a partir de aceite vegetal.

El grupo epoxi es un grupo funcional que, dependiendo de con qué se haga reaccionar, puede dar lugar a varios productos. Algunas de las reacciones comunes que involucran al grupo epoxi incluyen la apertura del anillo epóxido, la reacción con nucleófilos y la transformación en otros grupos funcionales.

La apertura del anillo epóxido puede llevarse a cabo mediante la adición de nucleófilos, como aminas, alcoholes o tioles, lo que resulta en la formación de alcoholes, aminas o tioéteres, respectivamente.

La reacción con nucleófilos también puede generar productos de interés, como la formación de éteres cíclicos o la transformación en grupos carbonilos mediante la adición de agua o ácidos.

Además, el grupo epoxi puede ser utilizado como punto de partida para la síntesis de diversos compuestos, como polímeros, a través de la apertura del anillo y la polimerización.

En resumen, el grupo epoxi ofrece múltiples posibilidades de reacción y puede ser utilizado como un punto de partida versátil para la síntesis de diversos compuestos químicos como se muestra en la **Figura 4** (*Ring-opening Copolymerization*, s. f.).

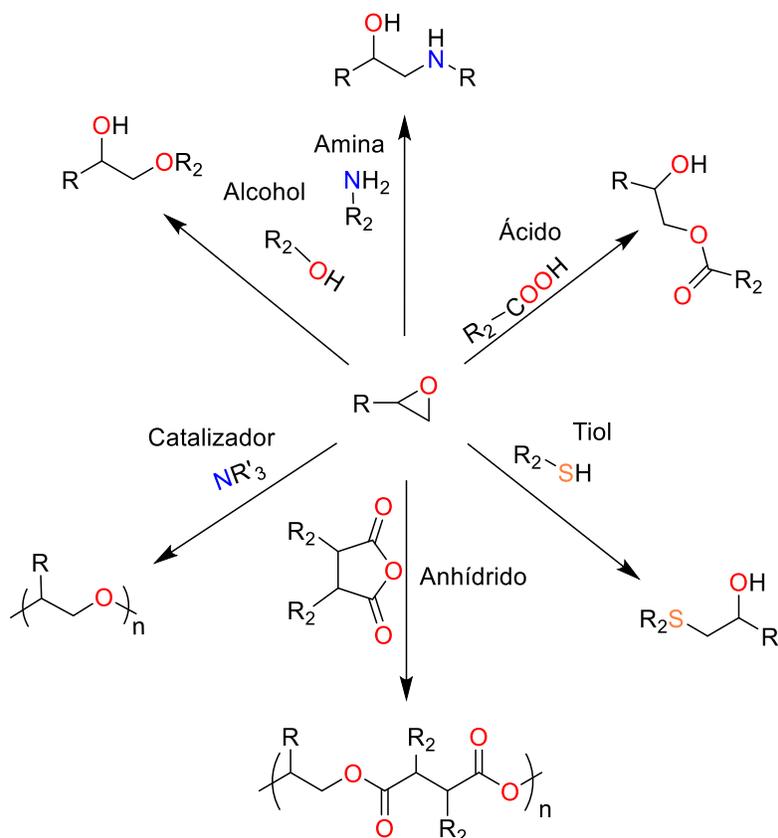


Figura 4. Diferentes vías de reacción a partir del grupo funcional epoxi.

Para este trabajo en concreto, se pretende estudiar la posibilidad de obtener macromoléculas o biopolímeros a partir de los epóxidos mediante su reacción con distintos anhídridos.

- **Reacción de copolimerización por apertura de anillo.**

La reacción entre los epóxidos y los anhídridos se realiza mediante la apertura del anillo epóxido, lo cual genera una reacción de adición y establece un puente entre las unidades de epóxido y anhídrido. A este proceso se le conoce como copolimerización por apertura de anillo (ROCOP, por sus siglas en inglés). (**Figura 5**).

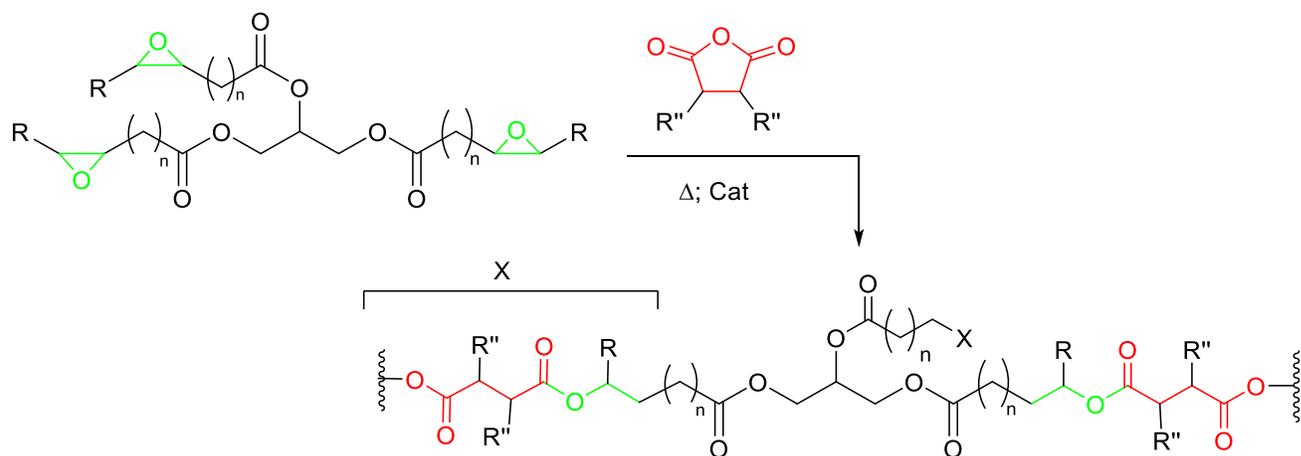


Figura 5. Síntesis de poliésteres mediante ROCOP (Martínez *et al.*, 2021).

Esta reacción puede ser catalizada por ácidos u otros catalizadores, y da lugar a la formación de polímeros con enlaces éster en su estructura. La elección del anhídrido utilizado determinará las propiedades y características del polímero resultante, como su peso molecular, rigidez, solubilidad y resistencia química.

Es importante llevar a cabo un estudio exhaustivo de las condiciones de reacción, incluyendo la proporción de reactivos, el tiempo de reacción y la temperatura.

En resumen, el estudio de la reacción de los epóxidos con distintos anhídridos abre la posibilidad de obtener macromoléculas o biopolímeros con propiedades controladas, lo cual puede tener aplicaciones en diversas áreas, como la industria de materiales y la fabricación de recubrimientos, adhesivos o materiales compuestos.

Para el presente trabajo serán utilizados tres diferentes tipos de anhídridos, principalmente, Ftálico (PA), Maleico (MA) y Succínico (SA) (**Figura 6**). Se comparará como cambian las propiedades de las macromoléculas o biopolímeros mediante análisis térmico, morfológico, de tensión, dinámico, entre otros (Aly *et al.*, 2020; Bach *et al.*, 2020; Bakare *et al.*, 2006; Garcia-Montoto *et al.*, 2021).

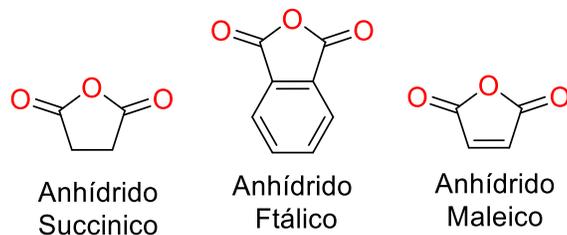


Figura 6. Anhídridos cíclicos utilizados en ROCOP (Paul *et al.*, 2015).

En resumen, el estudio de la reacción de los epóxidos con distintos anhídridos abre la posibilidad de obtener macromoléculas o biopolímeros con propiedades controladas. Estos nuevos materiales, derivados de los desechos de aceites vegetales, pueden ser sintetizados y caracterizados para su aplicación en diversas áreas, como la industria de materiales, recubrimientos, adhesivos y materiales compuestos.

Estos materiales pueden ser utilizados por sí solos en diferentes campos o en combinación con otros polímeros como plastificantes o aditivos, lo que permitiría generar cambios en sus propiedades y obtener características atractivas para su estudio y aplicación.

La posibilidad de aprovechar los desechos de aceites vegetales en la síntesis de nuevos materiales ofrece una alternativa sostenible y prometedora. Estos materiales pueden contribuir a reducir el impacto ambiental de los desechos y proporcionar soluciones innovadoras en la industria. Por lo tanto, resulta de gran interés llevar a cabo la síntesis y caracterización de estos nuevos materiales, explorando sus propiedades y su potencial aplicación en diferentes campos.

- **Hipótesis**

La transformación química de los aceites vegetales y sus desechos mediante reacciones por enlaces olefínicos permitirá formar nuevas macromoléculas de alto valor agregado, convirtiéndose en una alternativa para su reutilización.

- **Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar macromoléculas, poliésteres, sintetizados a partir de aceites vegetales y sus desechos.

- **Objetivos específicos**

1. Sintetizar epóxidos a partir de aceites vegetales.
2. Optimizar las condiciones de la síntesis de epoxidación.
3. Caracterizar los epóxidos mediante métodos espectroscópicos como RMN y IR.
4. Sintetizar poliésteres a partir de epóxidos con diferentes anhídridos.
5. Optimizar las condiciones de reacción de la formación de poliésteres.
6. Caracterizar distintos poliésteres obtenidos mediante las técnicas de análisis GPC, TGA, SEM, entre otras.
7. Sintetizar epóxidos y poliésteres a partir de desechos de aceites vegetales.
8. Caracterizar los epóxidos y poliésteres obtenidos a partir de desechos de aceites vegetales mediante las técnicas de análisis RMN, IR, GPC, TGA, SEM, entre otras.

II. Metodologías.

- **Epoxidación con m-CPBA:**

Para la síntesis de los epóxidos, se pesarán 5 g de aceite y se agregarán a un matraz Erlenmeyer junto con 150 mL de CH_2Cl_2 . El matraz se colocará en un recipiente con hielo y sal, y se añadirán lentamente 1.2 equivalentes de m-CPBA. La reacción se dejará en rotación constante durante 24 horas. Posteriormente, la solución resultante se lavará utilizando un embudo de decantación con una solución acuosa de NaOH (3 x 30 mL, 1 M), una solución de NaHCO_3 (3 x 30 mL, 1 M) y una solución de NaCl (3 x 30 mL, 1 M). Se utilizará CaCl_2 como desecante. El exceso de solvente se eliminará del producto obtenido utilizando un rotavapor.

Luego, se pesará el producto obtenido y se le realizará un análisis por ^1H -RMN para calcular el porcentaje de conversión.

- **Epoxidación con H_2O_2 :**

Se añadirá el triglicérido (aceite vegetal) y ácido fórmico en una proporción molar de 1:4, respectivamente, a un matraz de fondo redondo de 100 mL. La mezcla de reacción se mantendrá en agitación hasta alcanzar una temperatura de 60 °C. A continuación, se agregará

a la misma mezcla H₂O₂ al 30% v/v (se añadirán 4 equivalentes de H₂O₂ por cada enlace doble presente en el triglicérido). La adición se realizará lentamente durante un período de 3 horas. Una vez agregada esta cantidad, se dejará en agitación a la misma temperatura durante 3 horas adicionales.

Después de transcurridas las 6 horas, se añadirán aproximadamente 15 mL de éter etílico al matraz para arrastrar la mezcla de reacción. Esta mezcla se transferirá a un embudo de decantación y se le agregarán inmediatamente 50 mL más de éter etílico. La disolución de éter etílico se lavará con 2 disoluciones de 50 mL de NaHCO₃ saturada. La fase orgánica se secará con MgSO₄ durante un período de 12 horas. Finalmente, se realizará una filtración simple y el solvente orgánico se evaporará a presión reducida, obteniendo como resultado el aceite epoxidado.

- **Copolimerización por apertura de anillo:**

Para las síntesis de los poliésteres, se medirán 0.5815 mmoles de aceite epoxidado, 1.760 mmoles de anhídrido, un 5% de organocatalizador y un 5% de co-catalizador. Estos componentes se añadirán a un balón, utilizando tolueno o THF (10-12 mL) como solvente, a una temperatura de 80 °C con agitación, y se dejará reaccionar durante 24 horas (Martínez de Sarasa Buchaca et al., 2018). Luego, para purificar el producto obtenido, se eliminará el tolueno restante mediante rotavaporación, al producto seco se añadirá el éter, se agitará y se filtrará. A continuación, se eliminará el éter restante mediante rotavaporación, se agitará con hexano y, finalmente, se eliminará el hexano mediante rotavaporación. Se pesará el producto obtenido y se realizarán los análisis pertinentes.

III. Resultados y Discusión.

- **Síntesis de epóxidos con m-CPBA.**

En una primera instancia se tomaron muestras de aceites de maravilla, maíz y oliva directamente de botellas comerciales y se obtuvieron los espectros ¹H RMN respectivos (**Figura 7**), los cuales coinciden con los descritos en literatura (Jafari *et al.*, 2009; Martínez

et al., 2021), siendo las señales alrededor de δ 5.3 ppm las que corresponden a los grupos olefínicos del triglicérido.

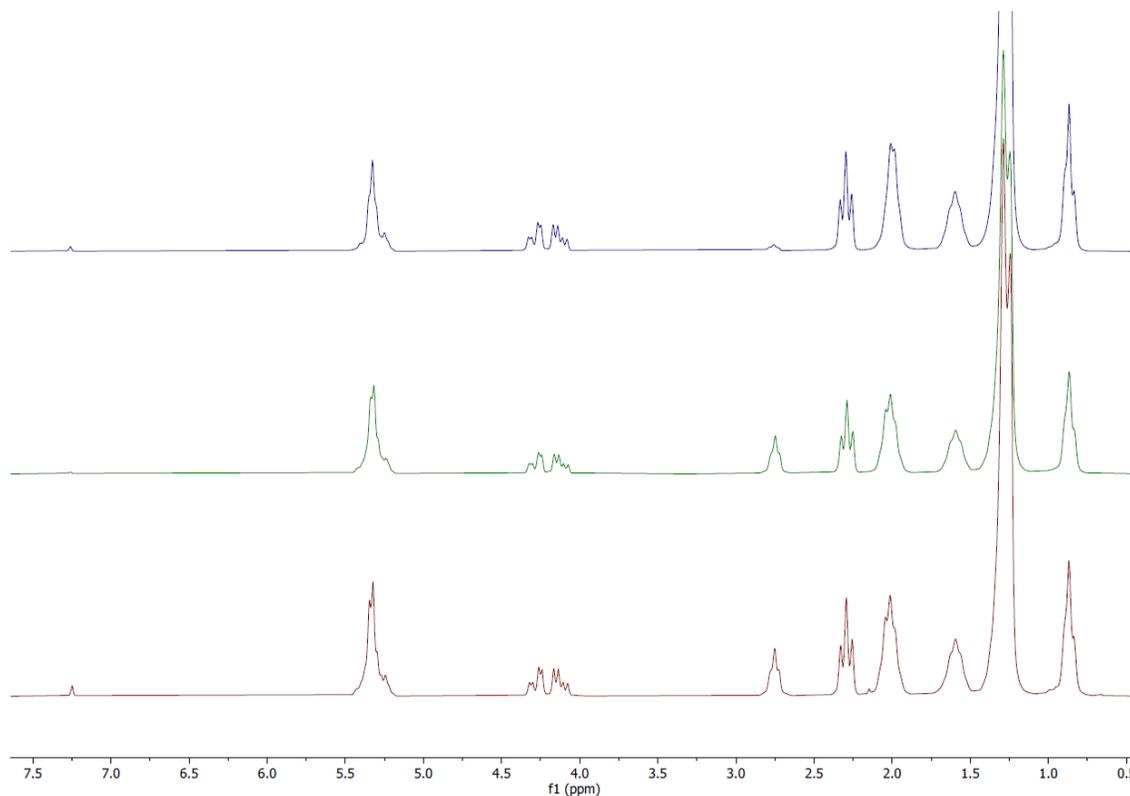


Figura 7. Espectro ^1H -RMN de aceite de oliva (azul), aceite de maravilla (verde) y aceite de maíz (rojo).

En la **Figura 8** se observa cómo los 3 tipos de aceites pueden reaccionar para dar lugar a los epóxidos como lo indica la señal alrededor de δ 2.8 ppm. Sin embargo, es apreciable que la señal del epóxido entre los espectros del aceite de oliva y los otros 2 tipos de aceites muestra diferencias que son atribuibles a los distintos porcentajes de ácidos grasos que conforman los aceites.

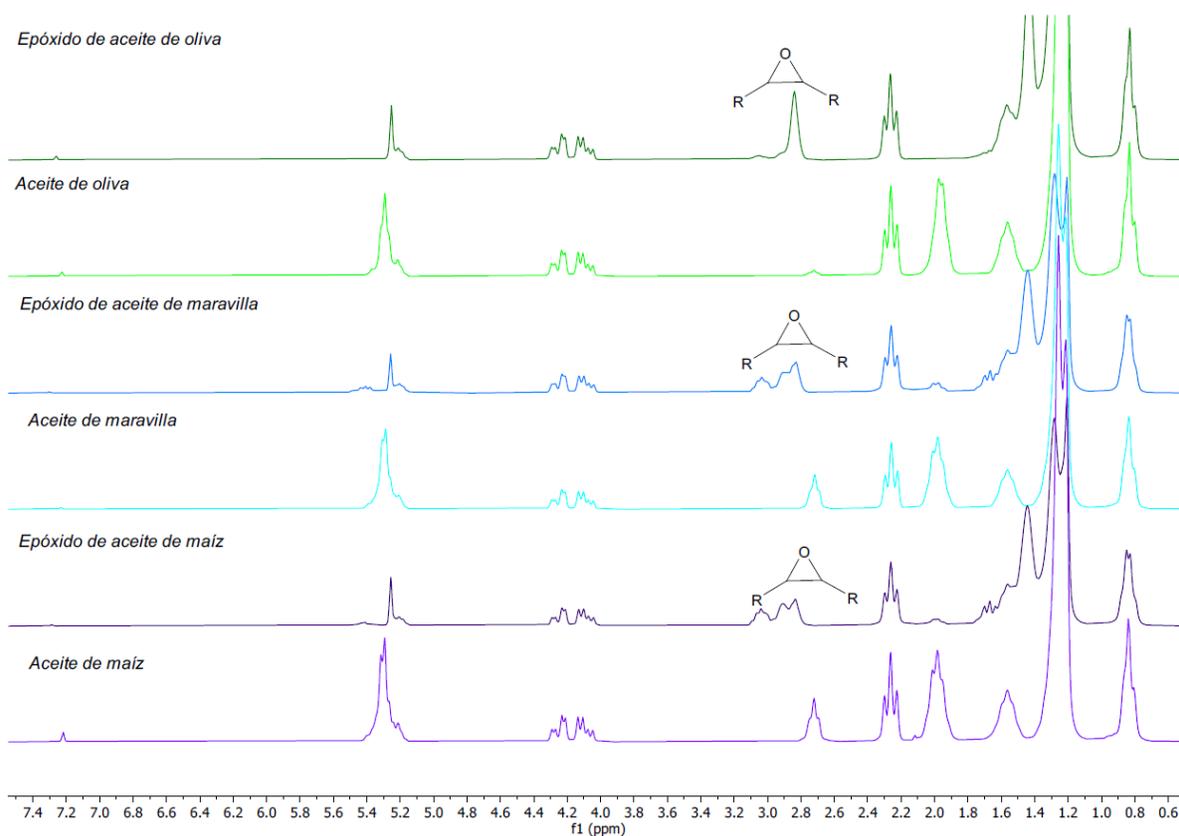


Figura 8. Espectro ^1H -RMN de aceite de oliva, maravilla y maíz, y sus respectivos epóxidos.

Se tomó la decisión de seguir experimentando, usando solamente el aceite de oliva dada su menor cantidad de enlaces dobles que nos permite asegurarnos de que todos o la gran mayoría de estos se transformen en epóxidos. Entonces la composición química del aceite se determinó mediante GC-FID (**Tabla 1**). Este análisis demostró que hay 2.92 enlaces dobles por gramo de triglicérido, y que el principal ácido graso presente en el aceite fue el ácido oleico que contiene una insaturación como se muestra en la **Figura 9**.

Tabla 1. Composición de los ácidos grasos en el aceite de oliva.

(16:0)	(16:1)	(18:0)	(18:1)	(18:2)	(18:3)	(20:0)	Ox. Num.
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(mmol/g) ^a
12.53	1.02	2.17	72.07	11.10	0.71	0.40	2.92

^[a]Determinado mediante GC-FID. ^[b]Ox. Number: Número de dobles enlaces por gramo de triglicérido. Ox. Number = $(\sum \% \text{ácido graso} \cdot x) / 100$; x = número de dobles enlaces totales por triglicérido.

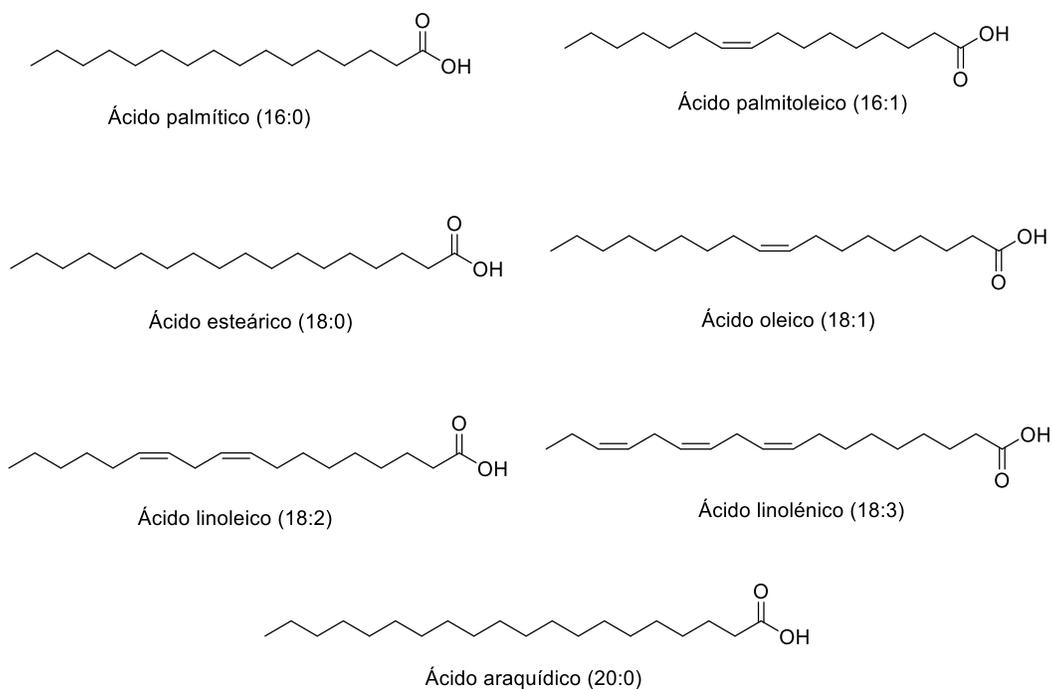


Figura 9. Estructura química de los ácidos grasos presentes en el aceite de oliva para cocina.

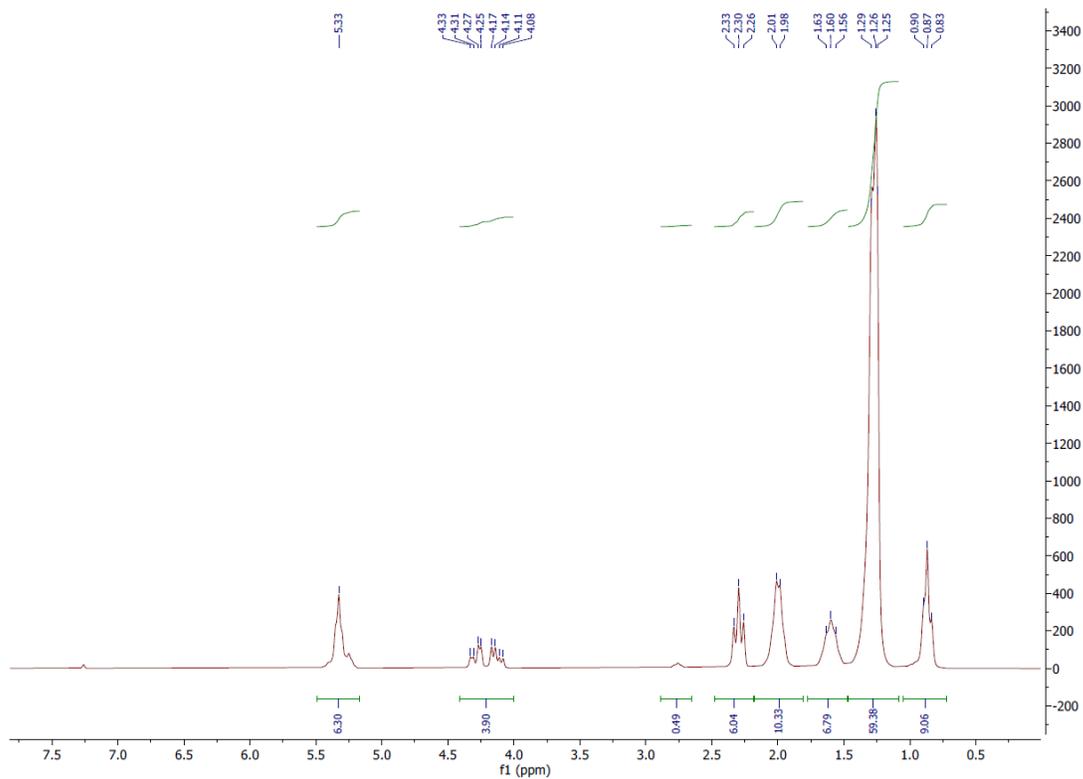


Figura 10. Espectro ^1H -RMN de aceite de oliva para cocina.

Una de las señales más importante es la que aparece en δ 5.33 ppm, que da cuenta de la presencia de dobles enlaces en el triglicérido (**Figura 10**) (Castejón *et al.*, 2016). Los epóxidos obtenidos a partir de aceite de oliva son compuestos sólidos de color blanco. Estos fueron purificados mediante columna cromatográfica usando como fase móvil n-Hexano/EtOAc (1:1).

Para asegurar de que todo el aceite partida se transformó en el epóxido, se realizó un análisis mediante espectroscopia de ^1H -RMN. En el espectro ^1H -RMN la señal que de δ 2.88 ppm corresponde a los hidrogenos de los grupos epoxi. Además, se observa la disminución de la señal en δ 5.25 ppm correspondiente a los protones olefinicos.

A continuación, se presentan las señales del espectro del epóxido de aceite de oliva en la **Figura 11**.

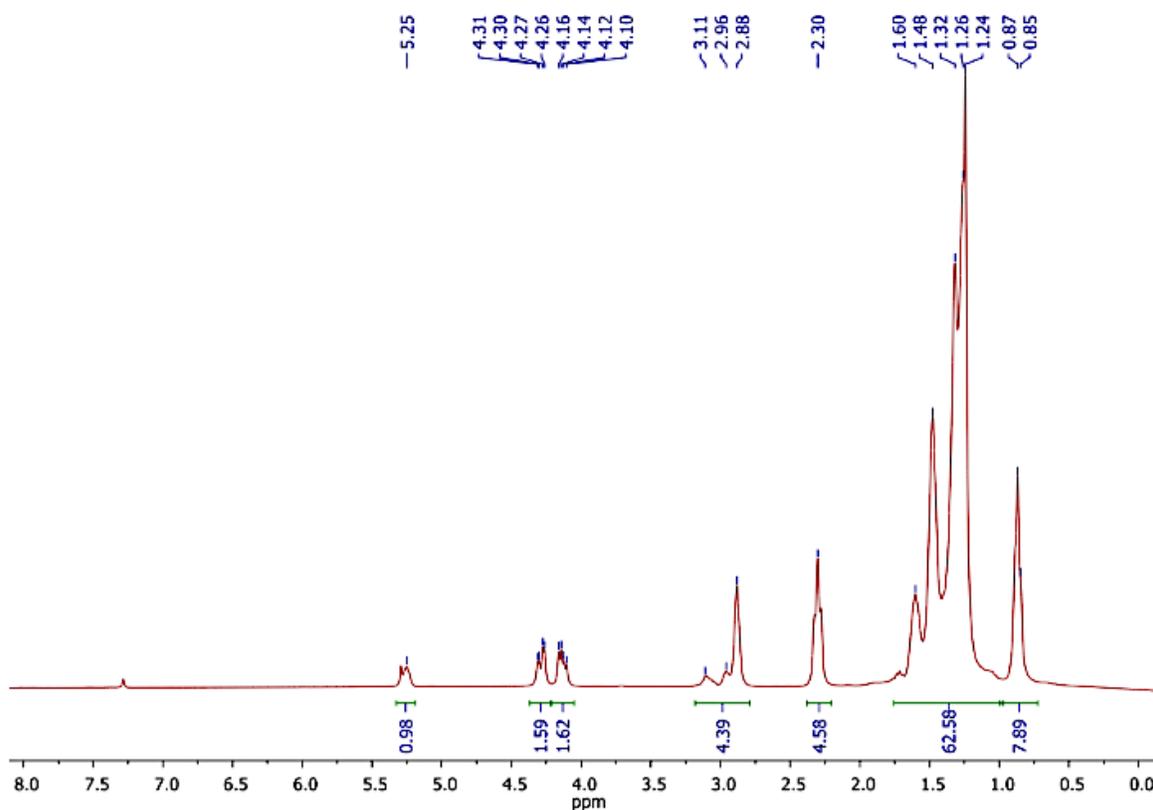


Figura 11. Espectro ^1H -RMN de epóxido a partir de aceite de oliva.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 5.33-5.21 (m, 1H, CH), 4.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.7, 3.8\text{Hz}$, 2H, CH_2), 4.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.7, 5.8\text{Hz}$, 2H, CH_2), 3.15-2.81 (m, 5H, CH), 2.37-2.27 (m, 6H, CH_2), 1.68-1.14 (m, 62H, CH_2), 0.93-0.80ppm (m, 9H, CH_3).

Así mismo en el espectro de ^{13}C -RMN en el cual las señales alrededor de δ 173 ppm corresponden a los esteres propios del triglicérido, mientras que aquellas entre δ 57-68 ppm corresponden a los carbonos de los grupos epoxi. A continuación, se presentan las señales de ^{13}C del epóxido de aceite de oliva en la **Figura 12**.

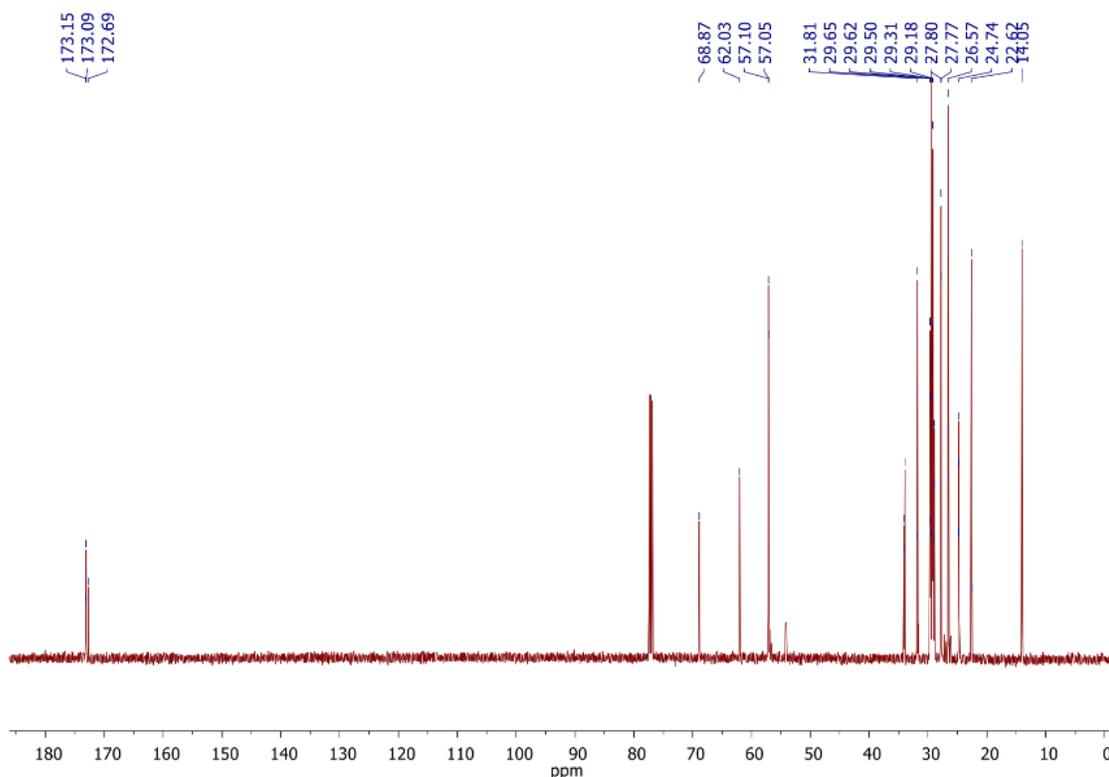


Figura 12. Espectro ^{13}C -RMN del epóxido a partir de aceite de oliva.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 173.2, 173.1, 172.7, 68.9, 62.0, 57.1, 57.1, 34.1–22.6 (múltiples señales CH_2 alifáticos), 14.1ppm.

- **Síntesis de epóxido con H_2O_2 y ácido fórmico.**

Con la finalidad de cumplir con los principios de la química verde (Anastas & Warner, 1998), es importante encontrar diferentes reactivos que sean más amigables con el medioambiente

y el ser humano. Para aquello se estudió la posibilidad de llevar a cabo la reacción con H₂O₂ y ácido fórmico.

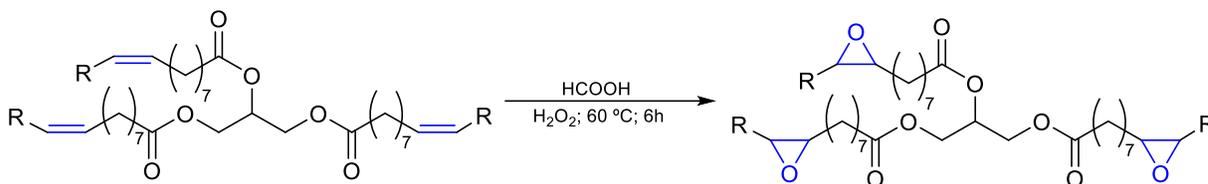


Figura 13. Síntesis de aceite de oliva epoxidado, a partir de aceite de oliva.

La preparación del aceite epoxidado de oliva se realizó tal y como se muestra en la **Figura 13**. A continuación, se presentan las señales del espectro del epóxido de aceite de oliva a partir de la reacción descrita anteriormente.

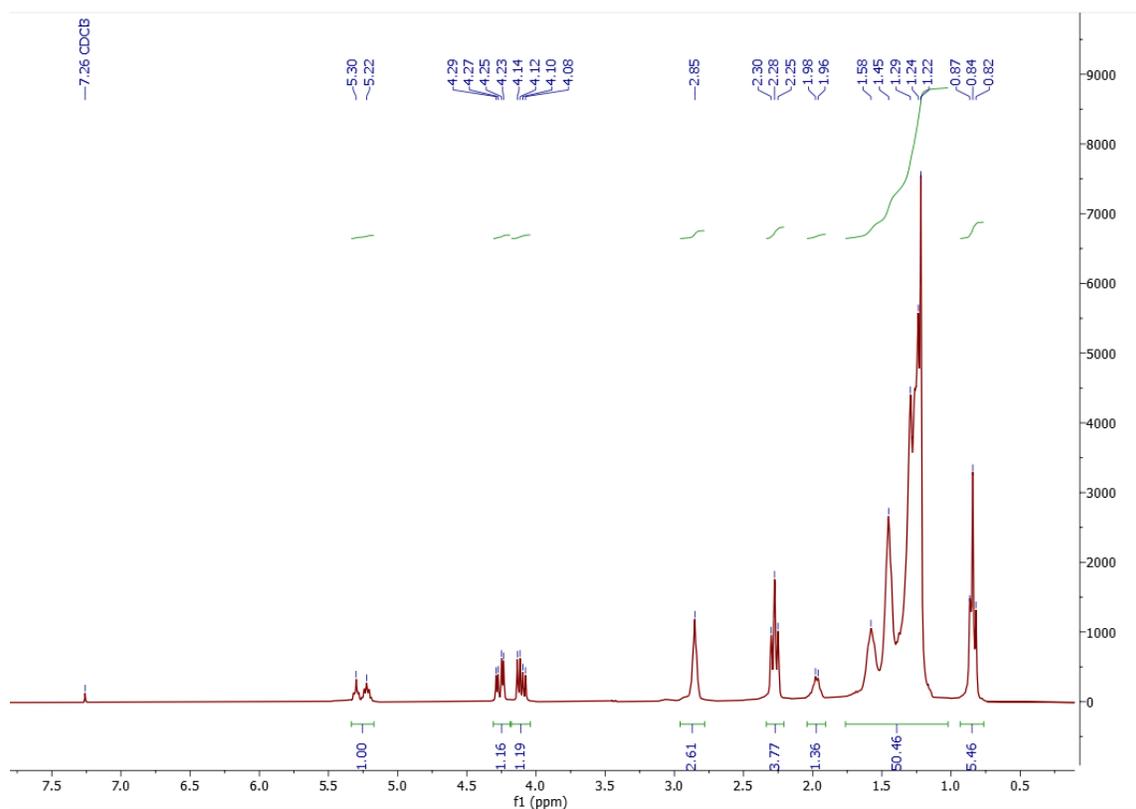


Figura 14. Espectro ¹H-RMN de epóxido a partir de aceite de oliva con H₂O₂ y ácido fórmico.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 5.30-5.22 (m, 1H, CH), 4.29-4.23 (dd, ³J_{HH} = 11.7, 3.8Hz, 1H, CH₂), 4.14-4.08 (dd, ³J_{HH} = 11.7, 5.8Hz, 1H, CH₂), 2.85 (m, 3H, CH), 2.30-2.25 (m, 4H, CH₂), 1.98-1.22 (m, 50H, CH₂), 0.87-0.82 ppm (m, 6H, CH₃).

Al observar las señales alrededor de δ 5.30 ppm, las cuales corresponden a los dobles enlaces presentes en el triglicérido y la señal en δ 2.85 ppm, la cual indica la formación del grupo epoxi, resulta acertado inferir que es posible llevar a cabo la reacción de epoxidación en estas condiciones, en las que se ocupan reactivos más sencillos y amigables con el medio ambiente.

- **Síntesis de epóxido utilizando un aceite usado desconocido.**

Ya que conocemos el comportamiento de la reacción de epoxidación, resulta importante llevarla a cabo utilizando aceite usado como reactivo de partida. A continuación, se presenta la **Figura 15** que muestra los espectros apilados del aceite usado y su epóxido correspondiente.

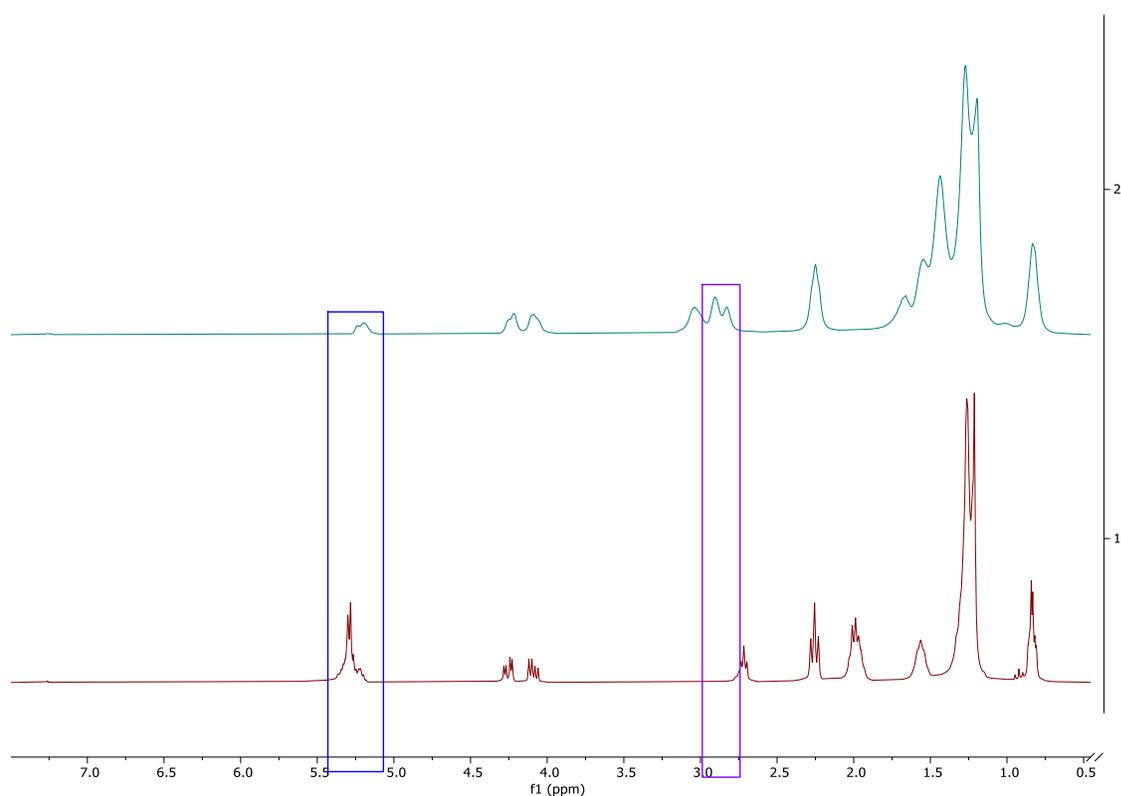


Figura 15. Espectros ^1H -RMN apilados de aceite usado desconocido (rojo) y epóxido de aceite usado desconocido (celeste)

Al observar los espectros apilados se hace énfasis en dos regiones principalmente. La región delimitada con azul corresponde a las señales de las insaturaciones, las cuales desaparecen para el espectro del epóxido. Por otro lado, la región delimitada con morado corresponde a las señales del grupo epoxi formado.

Al comparar la **Figura 8** con la **Figura 15** es válido mencionar que el aceite usado desconocido podría corresponder originalmente a aceite de maravilla o de maíz.

Dicho todo lo anterior sería correcto afirmar que es posible sintetizar epóxidos a partir de desechos de aceite vegetal.

- **Síntesis de poliésteres a partir de epóxidos.**

Los epóxidos obtenidos son interesantes por sí solos, pudiendo estos ser utilizados en la formación de hidrogeles donde podrían verse mejoradas la absorción, textura, flexibilidad, etc. (Riyajan & Traitananan, 2020; Thomas & Patil, 2023).

Para la reacción de copolimerización por apertura de anillo (ring opening copolymerization, ROCOP) con la que se obtienen los poliésteres, se utilizaron los epóxidos sintetizados previamente junto a un catalizador de bis(guanidina) (Mesías-Salazar *et al.*, 2019), cocatalizador yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) y 3 tipos de anhídridos distintos (ftálico, maleico y succínico) (Martínez de Sarasa Buchaca *et al.*, 2018).

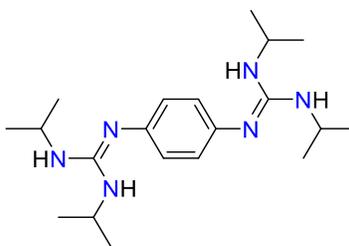


Figura 16. Organocatalizador Bis(guanidina).

A continuación, se presenta el ciclo catalítico tentativo con el sistema catalítico descrito anteriormente para el epóxido y anhídrido ftálico (PA).

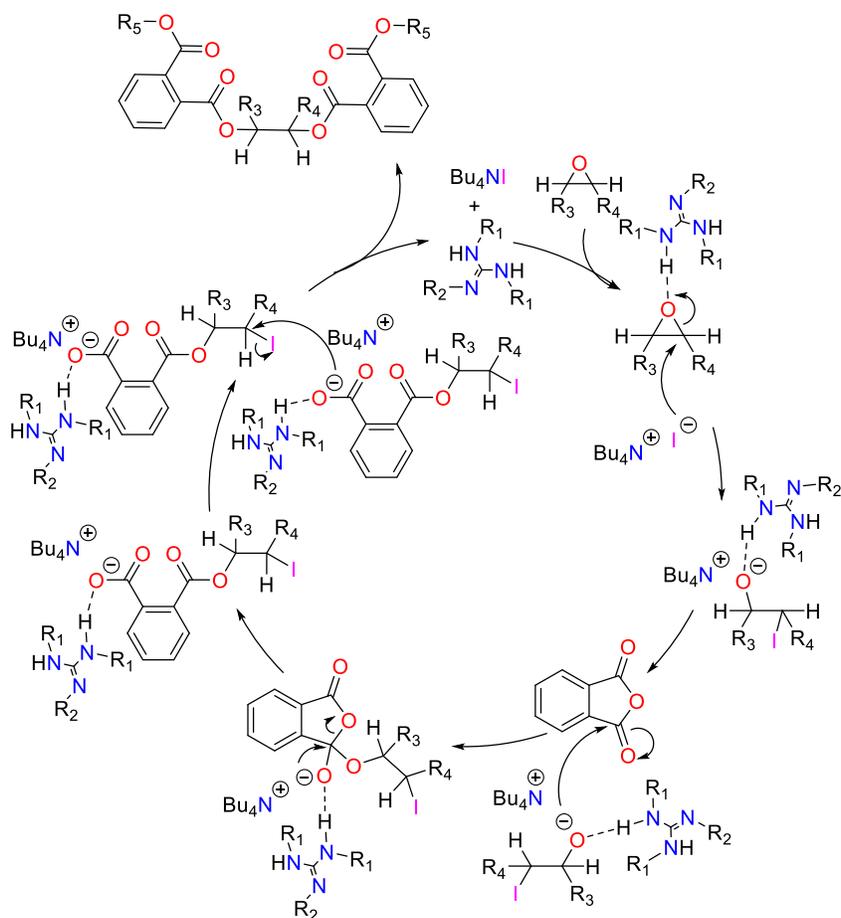


Figura 17. Ciclo catalítico tentativo para la reacción ROCOP con Bis(guanidina) y TBAI.

En la **Figura 17** se propone el ciclo catalítico de la reacción en cuestión. En este ciclo, el catalizador estabiliza el oxígeno del grupo epoxi mediante un puente de hidrógeno, lo que facilita el ataque nucleofílico del yoduro proveniente del TBAI. Luego, es el oxígeno del grupo epoxi el que ataca al anhídrido, y a través de un reordenamiento, uno de los oxígenos del anhídrido ataca al carbono de otra cadena monomérica donde está unido el yoduro. Esto libera el yoduro, regenerando así el TBAI y permitiendo la realización de ciclos catalíticos adicionales.

En una primera oportunidad se trabajó utilizando el anhídrido ftálico, con condiciones de 80 °C de temperatura para experimento 1 y 24 horas respectivamente (**Tabla 2**, experimento 1 y 2), donde se obtuvo una conversión moderada a 1 hora de reacción. Sin embargo, a las 24 horas de reacción, se logró una conversión cuantitativa. Luego se estudió como afecta la temperatura a la conversión de la reacción estudiada. Como se observa en la Tabla 2, a 50 °C

se obtiene una conversión del 32% (experimento 3), lo que comprobó la importancia del control de la temperatura en esta reacción. El siguiente parámetro por optimizar fue el tiempo, en donde a las 5 horas se mantuvo un gran porcentaje de conversión (experimento 4). Por último, se estudió como afectó la reacción el sistema catalítico usado, de modo que al añadir 1% mol de catalizador bis(guanidina) y x mol% de tetrabutilamonio ioduro (TBAI) la conversión de reacción disminuyó a un 46% (experimento 5). Interesante, en ausencia de catalizador y/o cocatalizador (experimentos 6-8) prácticamente no se observó la formación del producto. Por lo anteriormente descrito, las condiciones optimizadas para la preparación de este poliéster (PA) son 80 °C durante 5 h, agregando 5% mol del sistema catalítico en tolueno como solvente.

Tabla 2. Reacción de copolimerización por apertura de anillo de anhídrido ftálico.^[a]

Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión ^b (%)
1	80	1	49
2	80	24	>99
3	50	24	32
4	80	5	>99
5 ^c	80	5	46
6 ^d	80	5	Trazas
7 ^e	80	5	Trazas
8 ^f	80	5	46

^[a]Las reacciones fueron llevadas a cabo a 50 u 80 °C en tolueno por 1-24 h usando 5% mol de bis(guanidina) y TBAI. ^[b]La conversión se determinó mediante espectroscopia ¹H RMN. ^[c]Reacción con 1% mol de catalizador y co-catalizador. ^[d]No se añadió catalizador ni co-catalizador. ^[e]No se añadió TBAI. ^[f]No se añadió catalizador.

Para corroborar que la reacción sucedió, se utilizaron técnicas espectroscópicas. En la **Figura 18** se puede ver que las señales de los protones olefínicos del aceite de oliva (δ 5.28-5.43 ppm) fueron transformados en los epóxidos correspondientes (δ 2.81-3.14 ppm). Finalmente, se observa la desaparecieron las señales de los grupos epoxi y aparecen nuevas señales correspondientes al anillo aromático del anhídrido ftálico (δ 7.52-7.72 ppm). A continuación, se presentan las señales del espectro de protones para el poliéster formado (ver **Figura 18** y **Figura 19**).

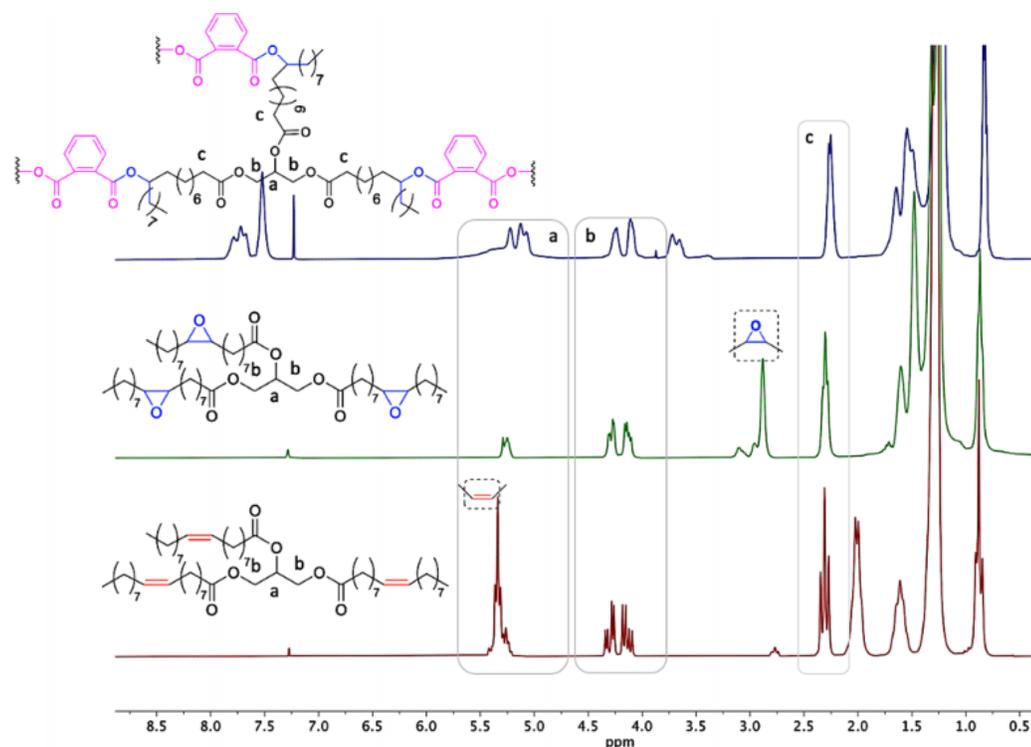


Figura 18. Espectro ^1H -RMN de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido ftálico (azul).

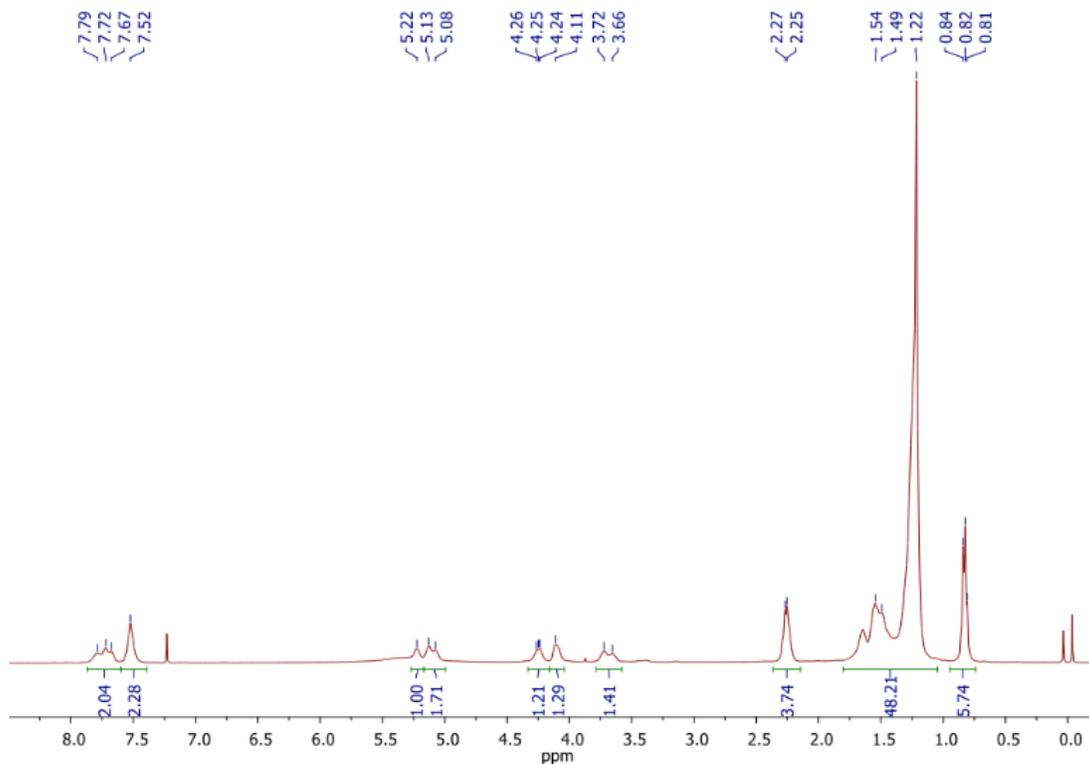


Figura 19. Espectro ^1H -RMN de poliéster de anhídrido ftálico.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ = 7.87-7.65 (m, 6H, H-Ar), 7.58 (s, 6H, H-Ar), 5.28 (s, 1H, CH), 5.21-5.02 (brs, 3H, OH), 4.29 (s, 2H, CH_2), 4.17 (s, 2H, CH_2), 3.80-3.63 (brs, 4H, CH), 2.28 (s, 6H, CH_2), 1.83-1.15 (m, 86H, CH_2), 0.85 ppm (s, 9H, CH_3).

Para el espectro de ^{13}C -RMN (**Figura 20**) se observa la aparición de señales en δ 129 y 131 ppm que dan cuenta del anillo aromático proveniente del anhídrido ftálico.

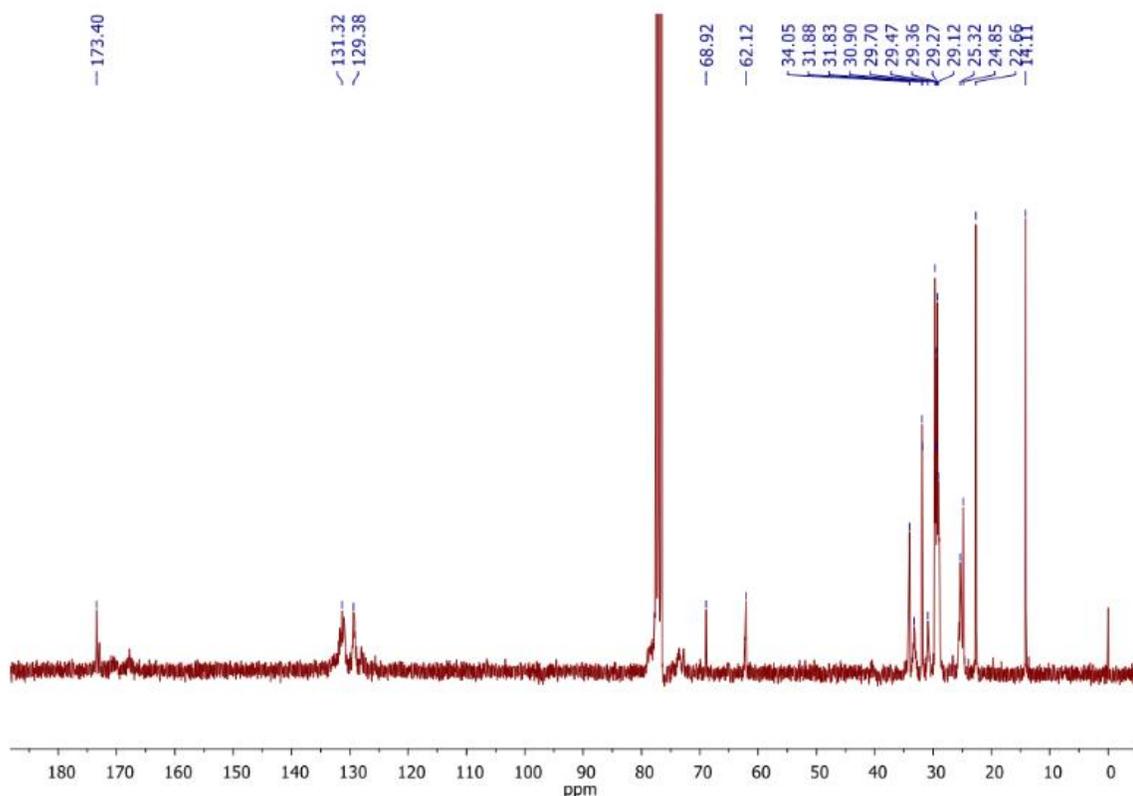


Figura 20. Espectro ^{13}C -RMN del poliéster con anhídrido ftálico.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 173.4, 131.0-128.8 (múltiples señales CH aromáticas), 68.9, 62.1, 34.0–22.7 (múltiples señales CH_2 alifáticos), 14.1 ppm.

El análisis por IR también resulta una buena técnica para ver los detalles de estas reacciones. En la **Figura 21** se observa como desaparece la señal de los alquenos (ν 3004 cm^{-1}) cuando se forman los epóxidos. Además, resulta interesante que en la formación del poliéster aparecen grupos hidroxilos terminales (ver espectro azul en la **Figura 21**).

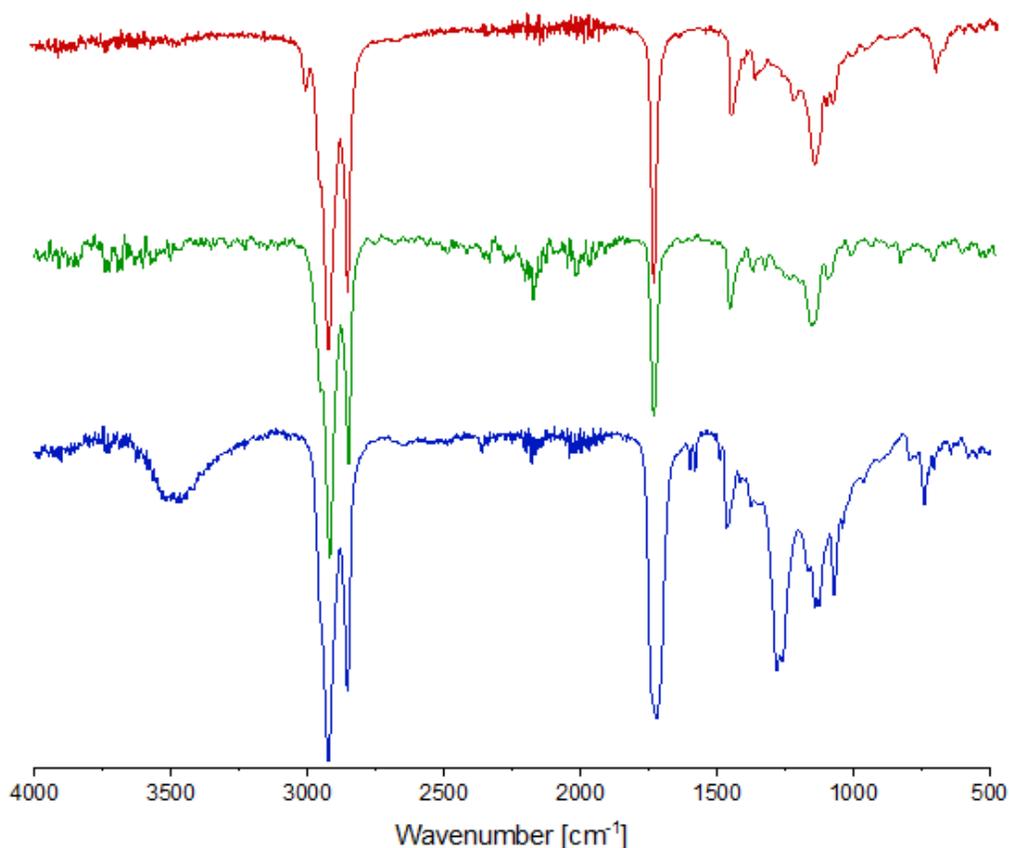
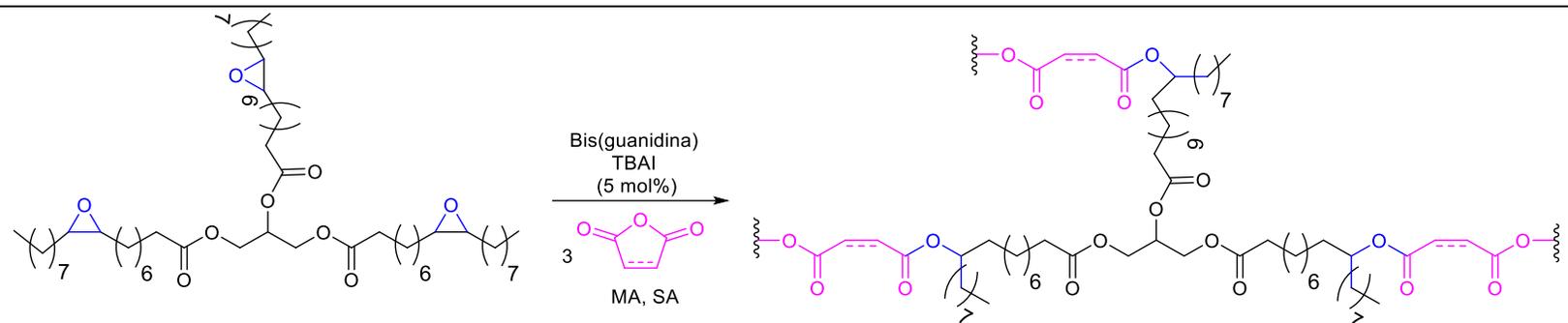


Figura 21. Espectro FT-IR de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido ftálico (azul).

Respecto a las reacciones ROCOP con anhídrido maleico, en general, se obtiene el poliéster en su forma *cis*, que por medio de isomerización puede ser transformado a *trans* (Hu *et al.*, 2020). Usando el mismo sistema catalítico descrito anteriormente, se llevó a cabo una serie de experimentos con anhídrido maleico y anhídrido succínico (**Tabla 3**). Primero se analizó la razón entre los isómeros *cis* y *trans* a 80 °C a diferentes tiempos (experimentos 1-3). Se observó que para 1 hora de reacción no se obtuvo una conversión completa, caso contrario cuando se dejó reaccionar por más tiempo, donde se consiguió una conversión cuantitativa. Además, bajo estas condiciones se adquirió mayoritariamente el isómero *cis*. Al investigar el impacto de la temperatura a 110 °C con tolueno a reflujo se obtuvo solo el isómero *trans* (experimento 4). Por último, las reacciones con anhídrido succínico no se comportan de igual manera, solo se obtuvo una baja conversión del 42 % y en condiciones extremas (experimento 6).

Tabla 3. ROCOP de anhídrido maleico (MA) o succínico (SA).^[a]

Experimento	Anhídrido	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión ^b (%)	% <i>cis/trans</i> ^c
1	MA	80	1	64	95/5
2	MA	80	5	>99	89/11
3	MA	80	24	>99	79/21
4	MA	110	24	>99	0/100
5	SA	80	24	Trazas	-
6	SA	110	72	42	-

^[a]Las reacciones fueron llevadas a cabo a 80 o 110 °C en tolueno por 1-72 h usando 5% mol de bis(guanidina) y TBAI. ^[b]La conversión se determinó mediante espectroscopia ¹H RMN del crudo de la mezcla de reacción. ^[c]La razón *cis-trans* se determinó mediante espectroscopia ¹H RMN del crudo de la mezcla de reacción.

Se utilizaron métodos espectroscópicos para corroborar los productos de reacción al igual que para el poliéster del anhídrido ftálico. Los protones olefínicos del isómero *cis* se pueden encontrar alrededor de δ 6.33 ppm, mientras que los del isómero *trans* en δ 6.88 ppm como se muestra en la **Figura 22**. La formación del poliéster del anhídrido succínico fue confirmada por las señales alrededor de δ 2.65 ppm, correspondientes a los grupos metileno (**Figura 24**). A continuación, se presentan las señales de los espectros de protones de los poliésteres obtenidos con anhídrido maleico y succínico.

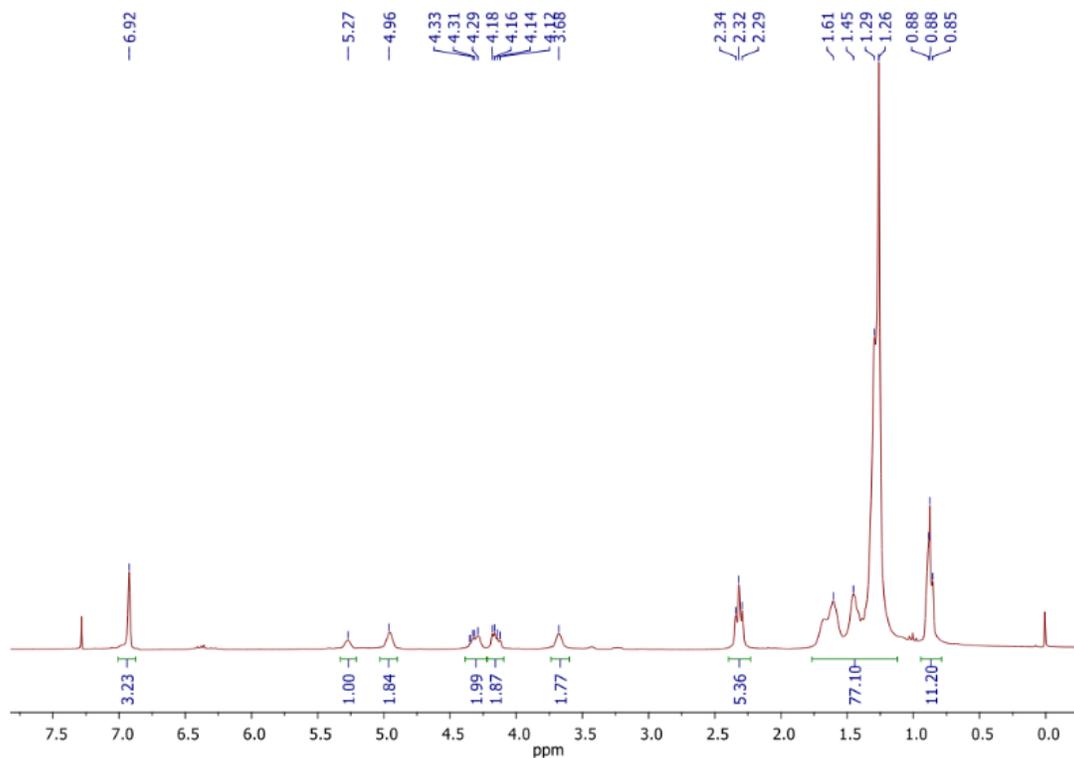


Figura 22. Espectro ^1H -RMN de poliéster de anhídrido maleico (*trans*).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 6.92 (s, 3H, *trans* CH=CH), 5.27 (s, 1H, CH), 4.96 (s, 3H, OH terminal), 4.30 (d, $J = 11.6, 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 4.17 (dd, $J = 12.2, 5.8$ Hz, 2H, CH_2), 3.68 (s, 2H, CH), 2.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, CH_2), 1.77–1.10 (m, 77H, CH_2), 0.88 ppm (s, 9H, CH_3).

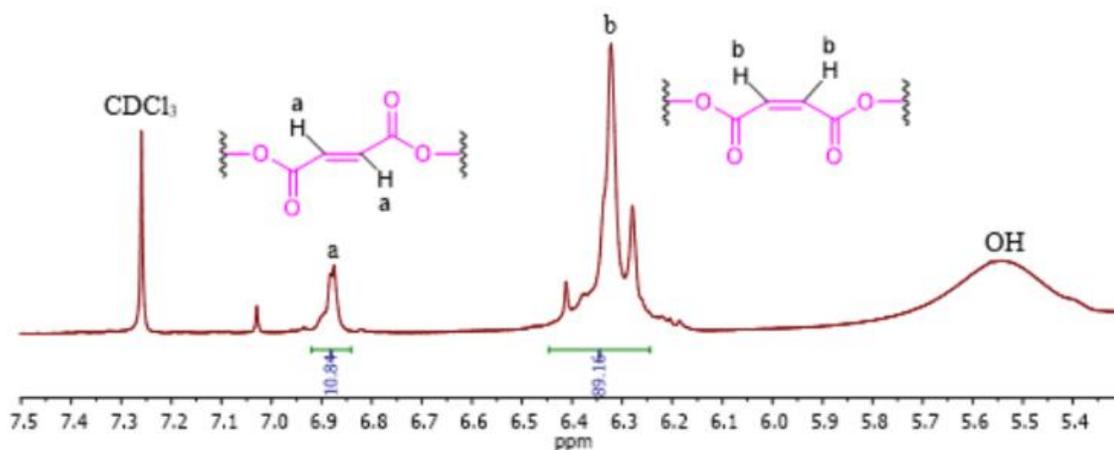


Figura 23. Espectro ^1H -RMN del poliéster de anhídrido maleico (*cis-trans*).

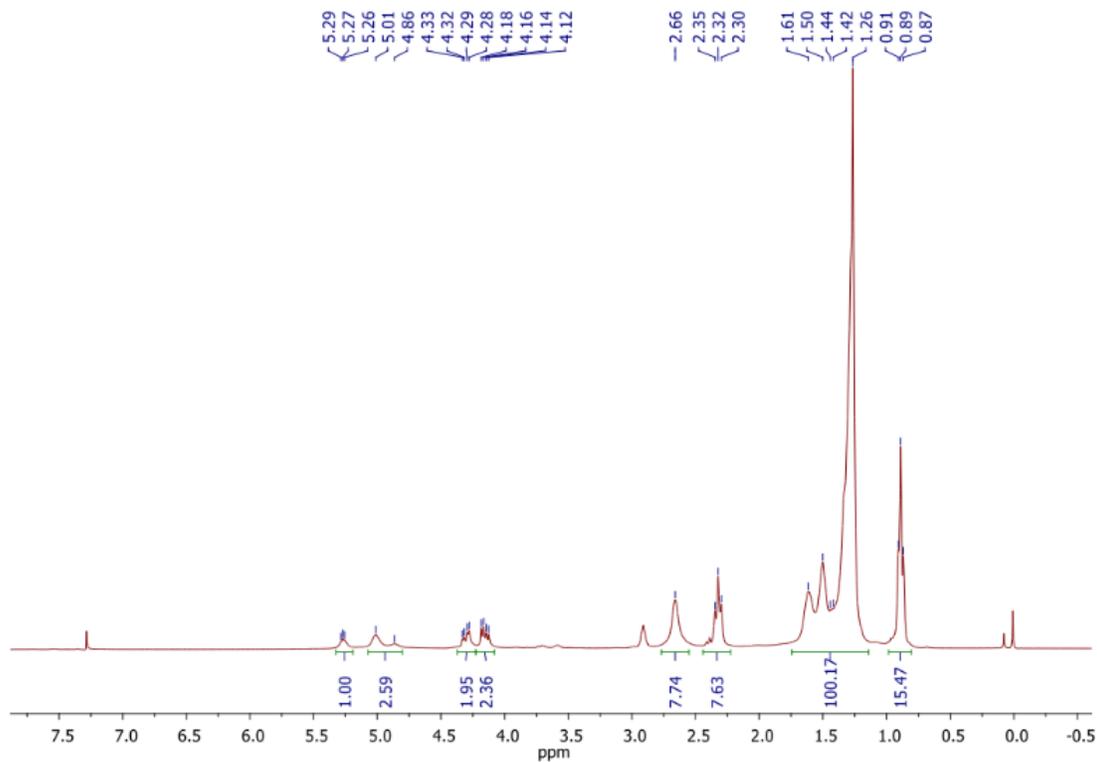


Figura 24. Espectro ^1H -RMN de poliéster de anhídrido succínico.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 5.27 (s, 1H, CH), 5.08–4.81 (brs, 3H, OH terminal), 4.31 (dd, $J = 11.9, 4.3$ Hz, 2H, CH_2), 4.15 (dd, $J = 11.9, 5.9$ Hz, 2H, CH_2), 2.66 (s, 6H, CH_2), 2.32 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H, CH_2), 1.71–1.15(m, 102H, CH_2), 0.89 ppm (t, $J = 6.0$ Hz, 12H, CH_3).

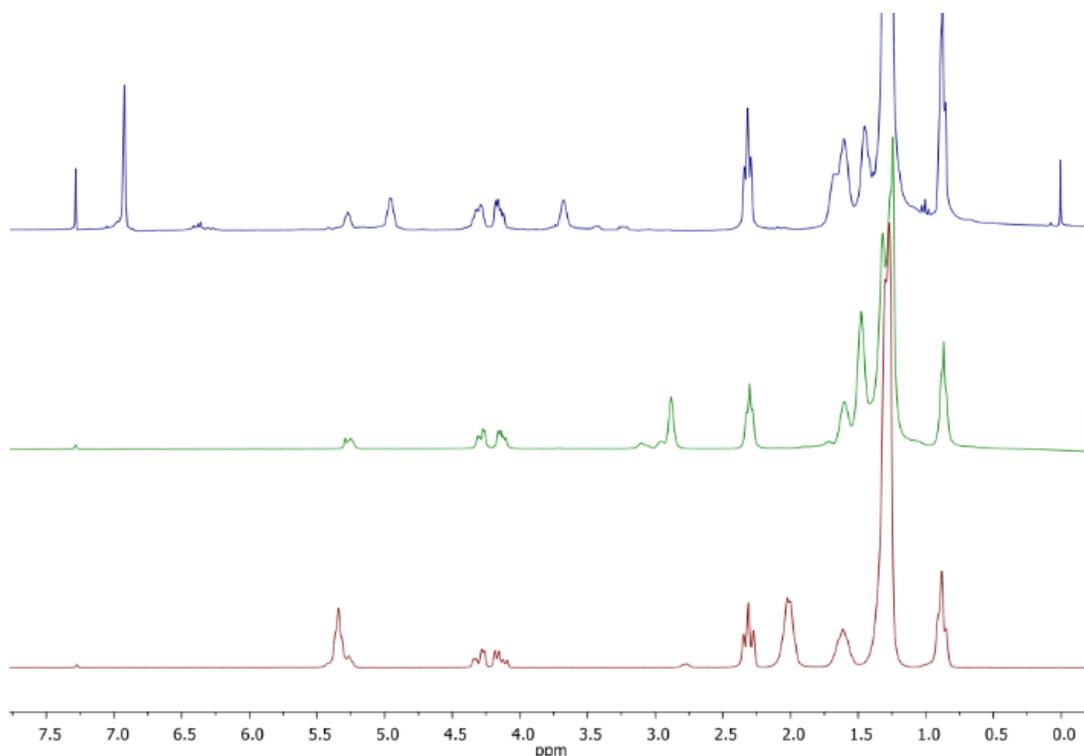


Figura 25. Espectro ^1H -RMN de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido maleico (azul).

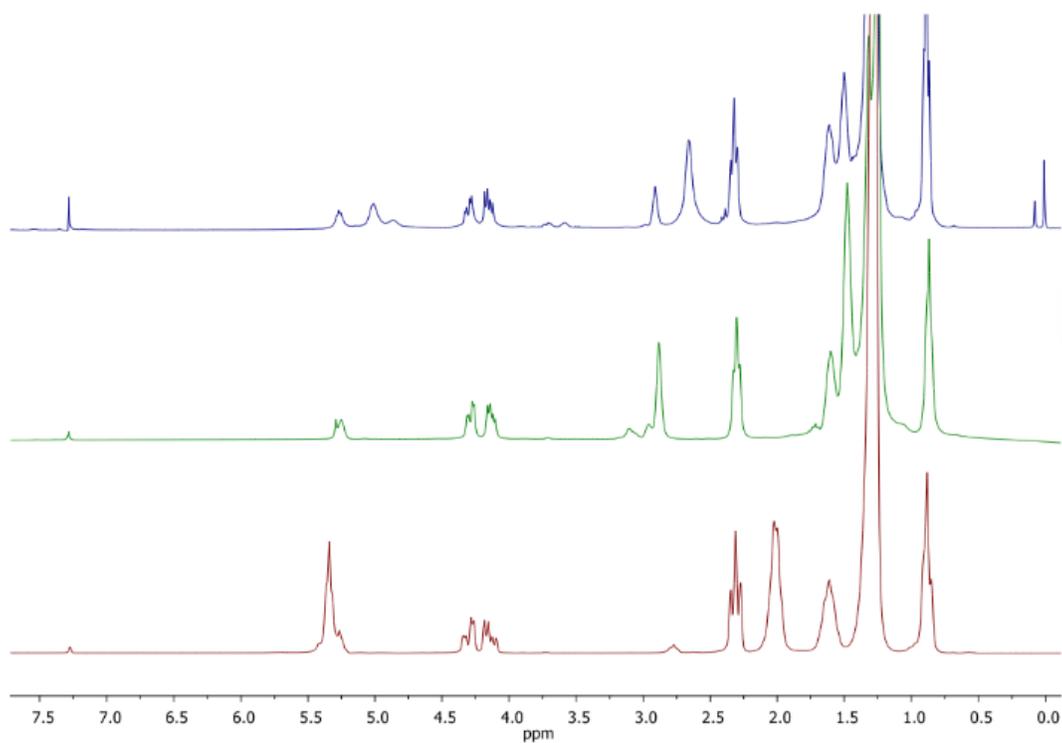


Figura 26. Espectro ^1H -RMN de aceite de oliva (rojo), epóxido de aceite de oliva (verde) y poliéster de anhídrido succínico (azul).

Finalmente se realizaron los análisis TGA para cada compuesto obteniéndose la **Tabla 4**. El aceite de oliva y el epóxido muestran un TGA similar, sin embargo, la pérdida de masa sobre los 500 °C es mayor para el aceite de oliva que para el epóxido. Para los poliésteres estos son estables hasta los 300°C excepto por el isómero *trans* del MA, donde su descomposición térmica ocurre de manera distinta.

Tabla 4. Análisis de masa perdida por TGA.

Pérdida de peso (%)						
Compuesto	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
Aceite de oliva	0.0	0.0	0.0	12.1	98.5	98.5
Epóxido de aceite de oliva	0.0	0.0	0.0	19.0	96.5	97.3
Poliéster de PA	0.0	0.0	3.3	48.9	90.5	90.7
Poliéster <i>cis-trans</i> de MA	0.0	0.3	5.9	46.6	80.1	90.4
Poliéster <i>trans</i> de MA	1.6	5.9	11.6	52.4	93.5	94.8

Tabla 5. Pesos moleculares e índices de polidispersidad obtenidos de los poliésteres sintetizados.

Entrada	Poliéster	Mn _(exp) (Da) ^[a]	PDI ^[a]
1	Poliéster de PA	1044	1.08
2	Poliéster de MA	1464	1.20

^[a]Determinado mediante GPC relativo a polimetilmetacrilato (PMMA) estándar en cloroformo.

Como se muestra en la **Tabla 5**, los pesos moleculares obtenidos para los poliésteres son bajos, lo que indica que estos poliésteres son oligómeros.

También, se estudió por separado la influencia del solvente en la reacción, reduciendo la cantidad de tolueno de 10 mL a aproximadamente 1 mL. A continuación, en la Tabla 6 se presentan los parámetros utilizados en el estudio.

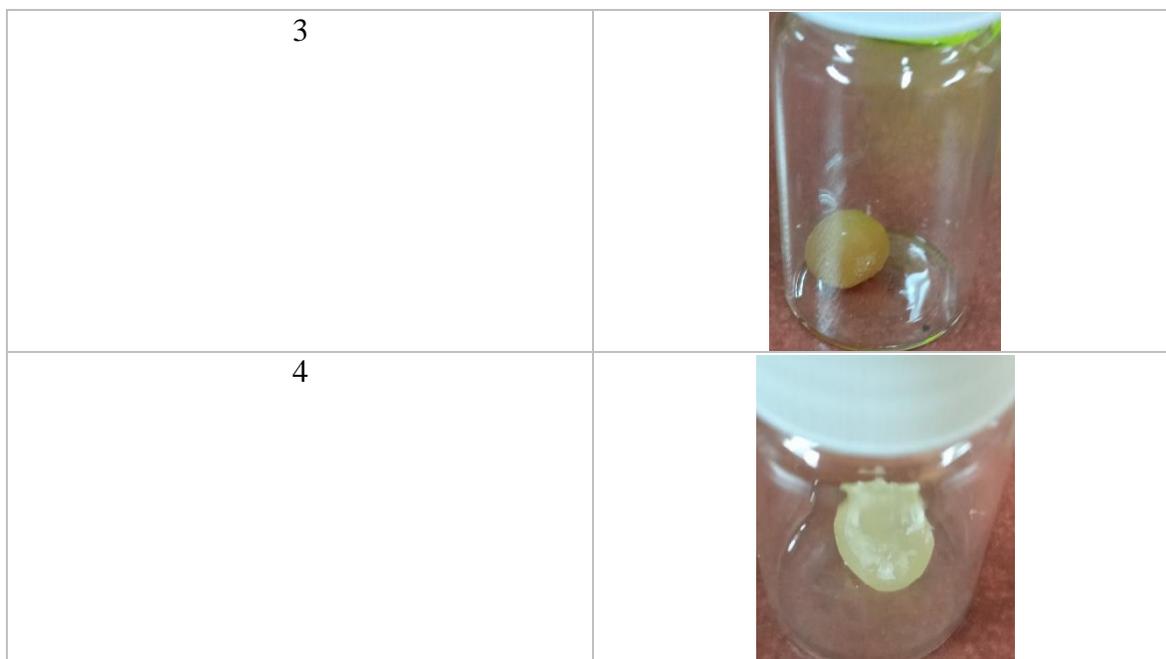
Tabla 6. Parámetros en la síntesis de poliésteres con anhídrido ftálico.

Experimento	Epóxido	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Catalizador	Cocatalizador
1	A partir de aceite de oliva	80	21	Con catalizador	Con TBAI
2	A partir de aceite de oliva	80	22	Sin catalizador	Con TBAI
3	A partir de aceite usado	80	20	Sin catalizador	Con TBAI
4	A partir de aceite de oliva ^[a]	80	22	Con catalizador	Sin TBAI

^[a]Epoxido sintetizado utilizando el procedimiento con H₂O₂.

Tabla 7. Productos obtenidos.

Experimento	Producto
1	
2	



Como se observa en la **Tabla 7**, a diferencia de los poliésteres anteriores que se obtuvieron como líquidos viscosos, estos son completamente sólidos y tienen una apariencia similar a las gomas de silicona. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que, al disminuir la cantidad de solvente, las moléculas se encuentran en un espacio más reducido, lo que permite una mayor interacción entre las fuerzas intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals.

Tabla 8. Pesos moleculares e índices de polidispersidad obtenidos de los poliésteres sintetizados.

Entrada	$M_{n(\text{exp})}$ (Da)	PDI
1	3102	1.66
2	3241	1.73
3	2219	1.32
4	2796	1.47

Se realizó un análisis de los pesos moleculares promedio, como se observa en la **Tabla 8**, y se encontró que estos fueron mayores a los obtenidos anteriormente. El índice de

polidispersidad que se encuentra en el rango de 1 a 2 indica que el producto es más bien monodisperso, dicho de otra forma, se tienen macromoléculas de tamaño similar.

También, se llevaron a cabo más experimentos utilizando solo TBAI como catalizador. A continuación, se presenta el ciclo catalítico propuesto para la reacción.

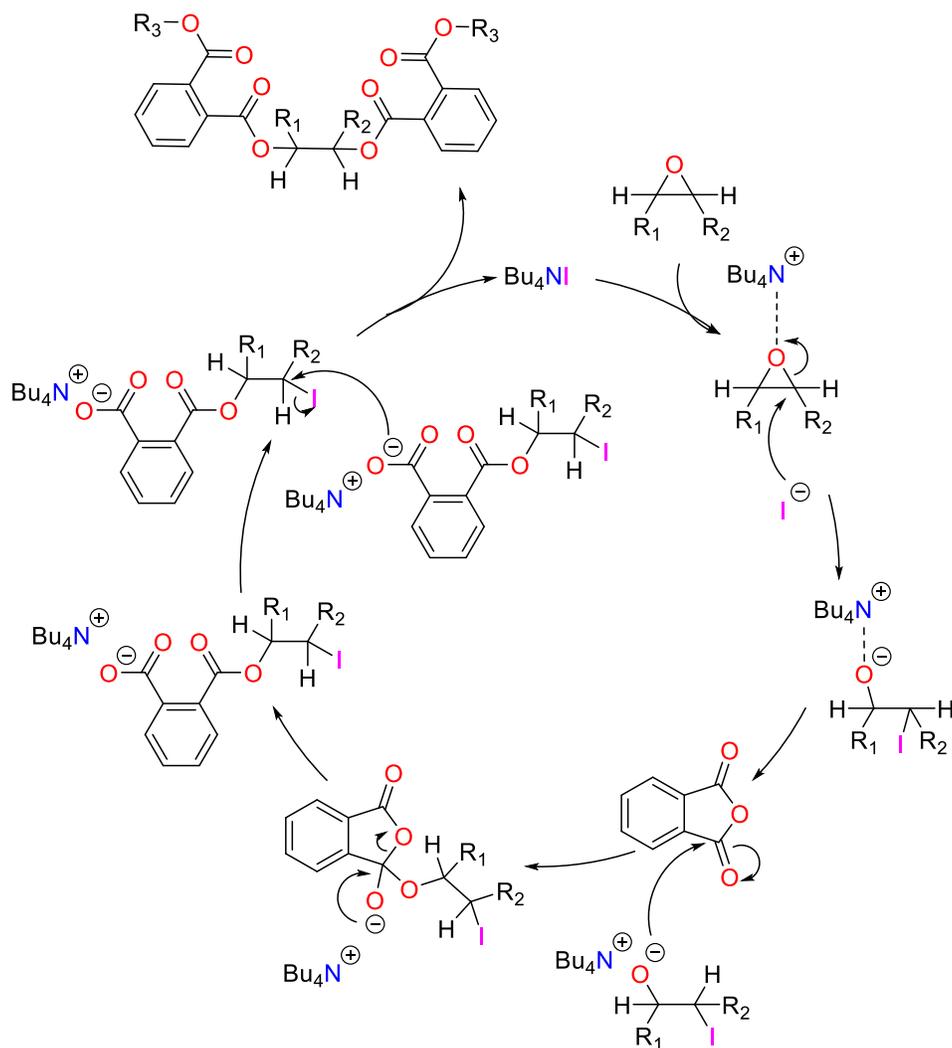


Figura 27. Ciclo catalítico tentativo para la reacción ROCOP solo con TBAI.

La **Figura 27** ilustra el ciclo catalítico propuesto, donde a diferencia del ejemplo mostrado en la **Figura 17**, en este caso es el catión de la sal de yoduro el que ayuda a estabilizar el oxígeno del epóxido y permite que el yoduro ataque uno de los carbonos del grupo epóxido, lo que resulta en la misma reacción de apertura del anillo.

Los resultados de los experimentos se encuentran descritos en la Tabla 9, donde se variaron las relaciones de epóxido/anhídrido, la cantidad de catalizador y de tolueno presentes en las reacciones. A pesar de las variaciones en la relación de los monómeros, el producto aun mantenía anhídrido incrustado dentro que no reaccionó.

Tabla 9. ROCOP de PA con 1 mL de solvente.

Experimento	Epóxido/Anhídrido (mmol:mmol)	Catalizador	Cocatalizador	Producto
5	2:6	-	10 μmol	Sólido
6 ^[a]	2:6	-	29 μmol	Líquido
7 ^[b]	2:2	-	10 μmol	Sólido
8	2:1.5	-	10 μmol	Sólido
9	2:2	-	10 μmol	Sólido
10 ^[c]	4:4	-	10 μmol	Sólido

Nota: ^[a]Reacción llevada a cabo en microondas durante 2 h. Sin tolueno. ^[b]No se añadió tolueno. ^[c]Se añadió 1.5 mL de tolueno.

A continuación, se presentan los espectros IR de los experimentos 1, 2, 3, 5, 8 y 9 de las tablas **Tabla 6** y **Tabla 9**. En los espectros acoplados se observan las mismas señales para todos los productos obtenidos, exceptuando la señal alrededor de ν 2300 cm^{-1} correspondiente al CO_2 del ambiente en el momento de medir. Entre las señales más importantes se destacan las señales en ν 2925 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos C-H de $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ presentes en las cadenas poliméricas, en ν 1740 cm^{-1} está la señal característica del estiramiento de los carbonilos, en ν 1142 cm^{-1} se encuentra la señal del estiramiento C-O de los grupos ésteres. Cabe señalar que las señales características de los anillos aromáticos no se logran observar, esto debido a que los anillos de benceno se encuentran en poca cantidad dentro de la cadena en comparación con los $-\text{CH}_2-$.

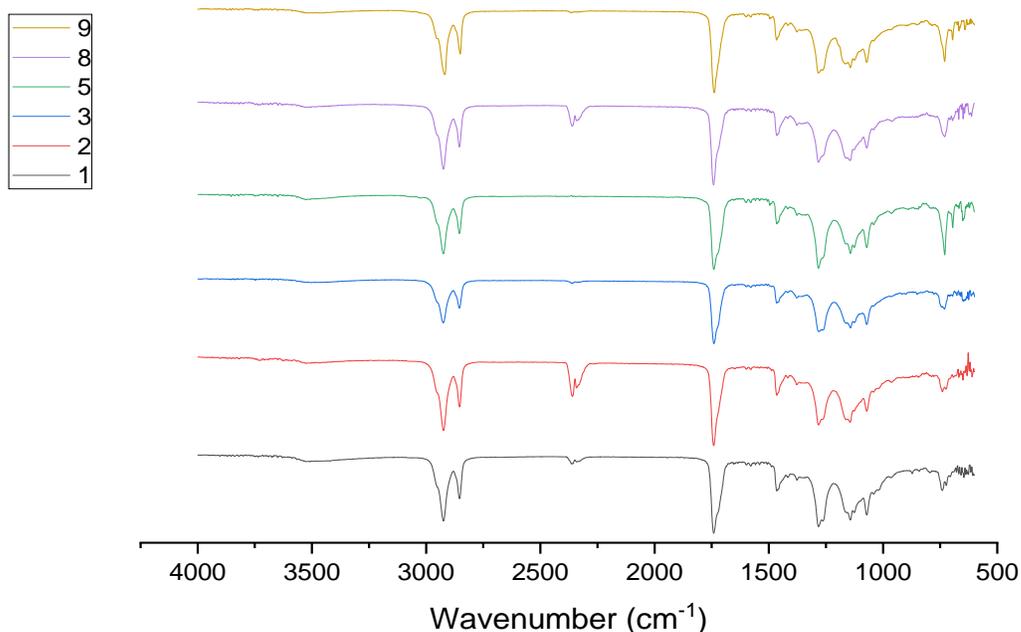


Figura 28. Espectros FT-IR de 6 productos sólidos.

Lo siguiente que se hizo fue medir los pesos moleculares de los compuestos mediante GPC (**Tabla 10**). En todos los casos se produjeron dos fracciones de polímero con diferentes pesos moleculares. Estas dos fracciones probablemente corresponden a los macrooligómeros generados, uno con un peso molecular más alto y otro con un peso molecular más bajo.

Tabla 10. Pesos moleculares promedios para biopoliésteres sintetizados con PA.

Experimento	$T_r^{[a]}$	$M_w^{[b]}$	$M_n^{[c]}$	PDI ^[d]
5	8,3583	1924	1835	1,05
	7,9917	8286	6164	1,34
8	8	15769	7880	2,00
	8,375	1748	1620	1,08
9	8,0167	7070	5450	1,30
	8,375	1831	1738	1,05
10 ^[e]	8	19126	8752	2,19
	8,3667	1895	1815	1,04

Nota: ^[a] T_r : tiempo de retención. ^[b] M_w : peso molecular promedio. ^[c] M_n : peso molecular promedio en número. ^[d]PDI: índice de polidispersidad. ^[e]Se añadió 1.5 mL de tolueno.

Observando los datos, se puede deducir que no existe mayor variación en los pesos moleculares al variar los milimoles del anhídrido.

Junto a la generación del biopolímero de anhídrido ftálico, también era de interés utilizar anhídrido maleico. Por lo tanto, se llevaron a cabo los siguientes experimentos donde se varió la cantidad de anhídrido y de solvente utilizado. Los resultados se muestran a continuación en la **Tabla 11**.

Tabla 11. ROCOP de MA con aceite de oliva epoxidado.

Experimento	Epóxido/Anhídrido (mmol:mmol)	Catalizador	Cocatalizador	Producto
Blanco	1:1	-	-	-
11 ^[a]	1:3	-	10 μ mol	Sólido
12	1:1	-	10 μ mol	Líquido

Nota: ^[a]Reacción llevada a cabo con 3.0 mL de tolueno.

De estas reacciones se obtuvo un producto sólido (experimento 12) y un producto viscoso (experimento 11). Para el producto viscoso del experimento 11, se realizó un análisis mediante ¹H-RMN (**Figura 29**), mientras que el otro producto (experimento 12) era insoluble en una variedad de solventes deuterados, al igual que los biopolímeros de PA. En el espectro de la **Figura 29** podemos observar que el producto está formado en un 50% *cis* y 50% *trans* aproximadamente.

A continuación, se presenta el espectro ¹H-RMN del experimento 11.

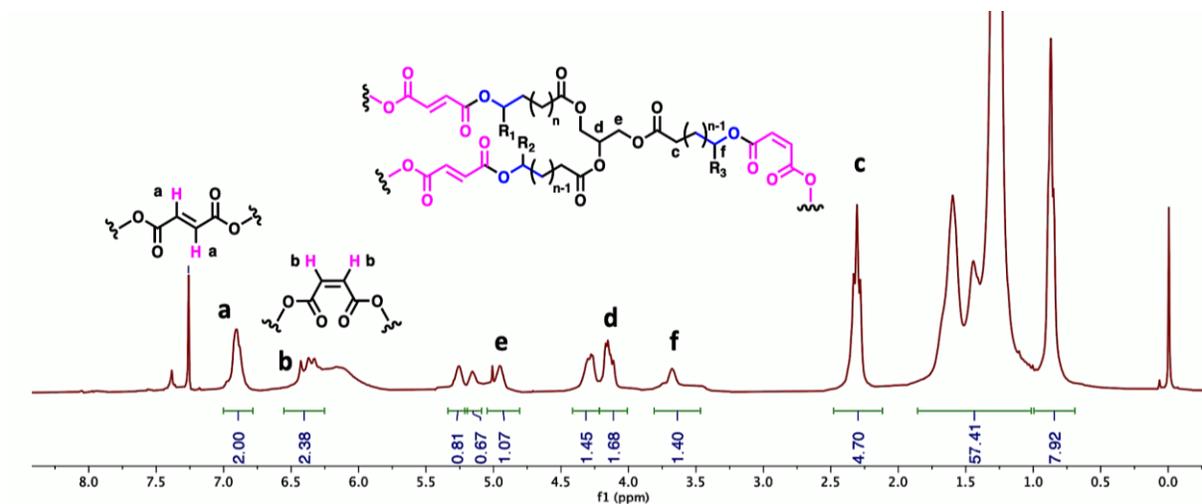


Figura 29. Espectro ^1H -RMN del experimento 11

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 6.92 (s, 2H, *trans* CH=CH), 6.48 (s, 2H, *cis* CH=CH), 5.25-4.96 (s, 3H, CH), 4.15 (s, 1H, CH), 3.68 (s, 2H, CH), 2.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 5H, CH_2), 1.86–1.00 (m, 57H, CH_2), 0.88 ppm (s, 8H, CH_3).

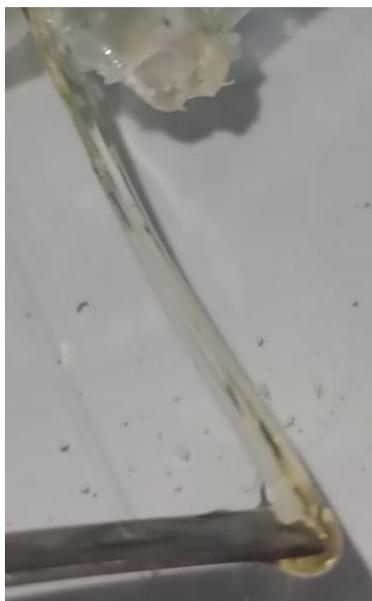


Figura 30. Fotografía del experimento 11.

También se determinaron los pesos moleculares para ambos productos como se muestra en la **Tabla 12**, las fracciones con valores de M_n más altos están en el rango de 6438 y 8684 Da, y con valores del índice de la polidispersidad (PDI) que varían desde 1 hasta 1.5.

Tabla 12. Pesos moleculares promedios para biopoliésteres sintetizados con MA.

Experimento	$T_r^{[a]}$	$M_w^{[b]}$	$M_n^{[c]}$	PDI ^[d]
11	8	9574	6438	1,49
	8,333	1711	1234	1,39
12	7,79	10897	8684	1,23
	8	3812	3729	1,02
	8,4	1771	1656	1,04

Nota: ^[a] T_r : tiempo de retención. ^[b] M_w : peso molecular promedio. ^[c] M_n : peso molecular promedio en número. ^[d]PDI: índice de polidispersidad.

Los experimentos 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 y 12 se sometieron a ensayos de compresión para determinar el módulo de Young, el cual se presenta en la **Figura 31**.

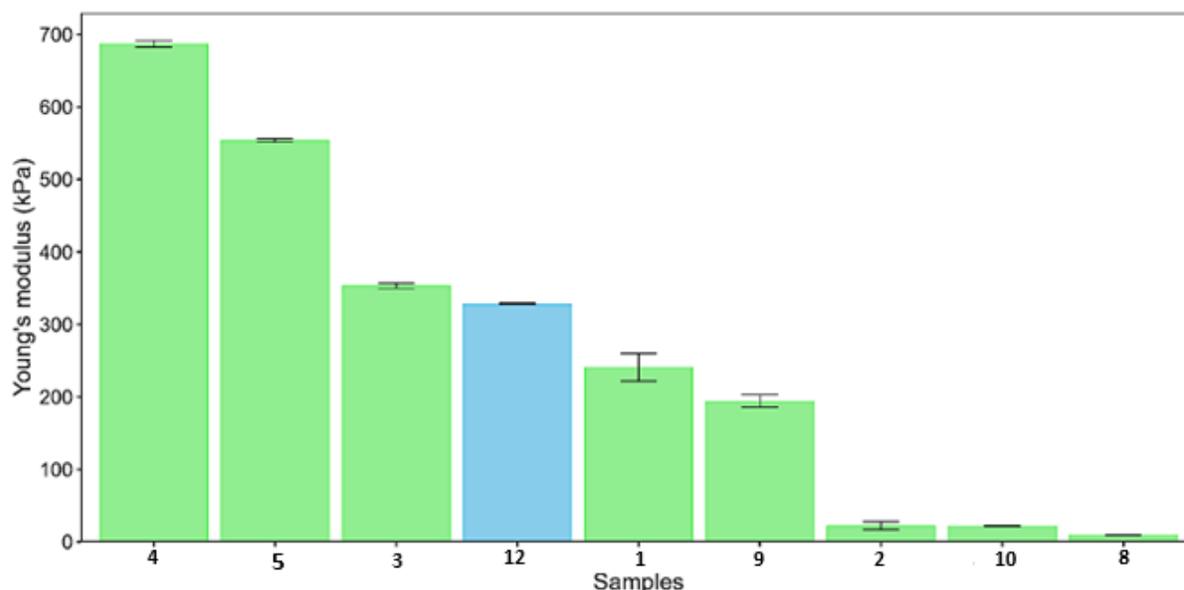


Figura 31. Módulos de Young para los distintos biopoliésteres de PA y MA.

De la figura anterior, podemos decir que el valor del módulo de Young para el experimento 12, correspondiente al biopoliéster con anhídrido maleico, es comparable con aquellos formulados con anhídrido ftálico. Al mismo tiempo, resulta interesante destacar el experimento 3, en el cual se utilizó aceite de desecho como materia prima. Por otro lado, el experimento 8 es el que contiene menor cantidad de PA y, por consiguiente, presenta menor valor para el módulo de Young.

Por último, se buscó darle alguna utilidad como material de impresión 3D como lo muestran Guit et al., 2020. Se logró imprimir unas probetas mezclando nuestro material formado con PA junto con polivinilacohol (PVA).



Figura 32. Fotografías de probeta de PVA (izquierda) y mezcla de biopoliéster de PA con PVA (derecha).

Sin embargo, estos son estudios recientes que aún requieren de un análisis más exhaustivo y comprensión más profunda para lograr determinar cuáles son los mejores parámetros de trabajo. Además, es necesario estudiar la posibilidad de trabajar los biopoliésteres por sí solos, sin necesidad de combinarlos con otro material.

IV. Conclusiones.

La base de esta investigación es utilizar un residuo vegetal generado por las personas con el fin de cuidar el medio ambiente, transformándolo en una macromolécula que pueda tener diversos usos. Para lograr esto, se llevaron a cabo varios experimentos, comenzando con las reacciones de epoxidación. En el espectro $^1\text{H-RMN}$, la señal alrededor de δ 5.33 ppm indica la presencia de dobles enlaces, y cuando esta señal desaparece y aparece una señal en δ 2.8 ppm correspondiente al grupo epoxi, podemos afirmar que la reacción se ha llevado a cabo. Es aún más interesante cuando se realiza la reacción con peróxido de hidrógeno y ácido

fórmico, ya que estos compuestos son más fáciles de trabajar y producen los mismos resultados. Además, se logró demostrar que la epoxidación se puede realizar utilizando residuos de aceites vegetales, sin necesidad de conocer el origen exacto del aceite. Sin embargo, es importante mencionar que el aceite utilizado en este caso fue de origen doméstico, por lo que sería relevante realizar estudios con aceites que tengan un ciclo de uso más intensivo.

Cabe destacar que los epóxidos pueden ser utilizados por sí solos como plastificantes y recubrimientos en la fabricación de otros polímeros para conferirles diferentes propiedades.

En cuanto a los poliésteres formados, se logró optimizar la reacción utilizando como parámetros 80 °C durante 5 horas y agregando un 5% molar del sistema catalítico en tolueno como solvente. También se logró la formación de macromoléculas utilizando diferentes anhídridos, como el ftálico, cuya formación se evidencia en el espectro ¹H-RMN mediante las señales correspondientes al anillo aromático del anhídrido en δ 7.52-7.72 ppm. Sin embargo, las reacciones con los anhídridos maleico y succínico fueron más complicadas, resultando en la formación de isómeros *cis* y *trans* en el caso del anhídrido maleico, y porcentajes de formación del 42% en condiciones extremas para el anhídrido succínico.

Los análisis TGA demostraron que, en general, los poliésteres son estables hasta los 300 °C, con la excepción del isómero *trans* del anhídrido maleico.

En los últimos ensayos realizados con menor cantidad de solvente, se observaron cambios físicos en los polímeros formados. Estos últimos eran sólidos en comparación con los primeros, que eran líquidos viscosos. Además, los poliésteres formados presentaron un mayor peso molecular promedio, variando entre 2000 y 8700 g/mol aproximadamente, en comparación con los poliésteres anteriores que estaban en el rango de 1000 a 1500 g/mol. También es importante destacar el experimento 11, el cual resultó bastante diferente al resto sintetizado anteriormente.

Por otra parte, los módulos de Young fueron determinados para varios experimentos, en los cuales se demostró que el valor para el biopoliéster de MA es similar a los biopoliésteres de PA, y lo que es aún más llamativo es que el realizado con aceite de desecho es uno de los que mayor módulo de Young presenta.

Es por todo lo descrito anteriormente que es importante continuar con la investigación de estos nuevos materiales, con el fin de conocer todas sus propiedades y buscar alguna aplicabilidad, como lo puede ser la impresión 3D.

V. Bibliografía.

- Aly, K. I., Sun, J., Kuckling, D., & Younis, O. (2020). Polyester resins based on soybean oil: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 27(9), 286. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02244-9>
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry : Theory and Practice*. Oxford University Press.
- Awogbemi, O., Onuh, E. I., & Inambao, F. L. (2019). Comparative study of properties and fatty acid composition of some neat vegetable oils and waste cooking oils. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 14(3), 417–425. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctz038>
- Bach, Q.-V., Vu, C. M., Vu, H. T., Hoang, T., Dieu, T. V., & Nguyen, D. D. (2020). Epoxidized soybean oil grafted with CTBN as a novel toughener for improving the fracture toughness and mechanical properties of epoxy resin. *Polymer Journal*, 52(3), 345–357. <https://doi.org/10.1038/s41428-019-0275-3>
- Bakare, I. O., Pavithran, C., Okieimen, F. E., & Pillai, C. K. S. (2006). Polyesters from renewable resources: Preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(5), 3748–3755. <https://doi.org/10.1002/app.23386>
- Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Lühs, W., Machmüller, G., Metzger, J. O., Rüschen, Klaas, M., Schäfer, H. J., & Schneider, M. P. (2000). New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(13), 2206–2224. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000703\)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000703)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P)
- Castejón, D., Fricke, P., Cambero, M., & Herrera, A. (2016). Automatic ¹H-NMR Screening of Fatty Acid Composition in Edible Oils. *Nutrients*, 8(2), 93. <https://doi.org/10.3390/nu8020093>
- Chen, R. (2014). *Bio-based polymeric materials from vegetable oils* [Iowa State University, Digital Repository]. <https://doi.org/10.31274/etd-180810-554>
- Chien Bong, C. P., Alam, M. N. H. Z., Samsudin, S. A., Jamaluddin, J., Adrus, N., Mohd Yusof, A. H., Muis, Z. A., Hashim, H., Salleh, M. M., Abdullah, A. R., & Chuprat, B. R. Bin. (2021). A review on the potential of polyhydroxyalkanoates production

- from oil-based substrates. *Journal of Environmental Management*, 298, 113461. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113461>
- Font de Mora, E., Torres, C., & Valero, A. (2015). Thermoeconomic Analysis of Biodiesel Production from Used Cooking Oils. *Sustainability*, 7(5), 6321–6335. <https://doi.org/10.3390/su7056321>
- Frota de Albuquerque Landi, F., Fabiani, C., Castellani, B., Cotana, F., & Pisello, A. L. (2022). Environmental assessment of four waste cooking oil valorization pathways. *Waste Management*, 138, 219–233. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.037>
- Garcia-Montoto, V., Verdier, S., Dayton, D. C., Mante, O., Arnaudguilhem, C., Christensen, J. H., & Bouyssiere, B. (2021). Phosphorus speciation analysis of fatty-acid-based feedstocks and fast pyrolysis biocrudes *via* gel permeation chromatography inductively coupled plasma high-resolution mass spectrometry. *RSC Advances*, 11(43), 26732–26738. <https://doi.org/10.1039/D1RA03470G>
- Gaur, V. K., Sharma, P., Sirohi, R., Varjani, S., Taherzadeh, M. J., Chang, J.-S., Yong Ng, H., Wong, J. W. C., & Kim, S.-H. (2022). Production of biosurfactants from agro-industrial waste and waste cooking oil in a circular bioeconomy: An overview. *Bioresource Technology*, 343, 126059. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126059>
- Guit, J., Tavares, M. B. L., Hul, J., Ye, C., Loos, K., Jager, J., Folkersma, R., & Voet, V. S. D. (2020). Photopolymer Resins with Biobased Methacrylates Based on Soybean Oil for Stereolithography. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(2), 949–957. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01143>
- Hu, L.-F., Zhang, C.-J., Chen, D.-J., Cao, X.-H., Yang, J.-L., & Zhang, X.-H. (2020). Synthesis of High-Molecular-Weight Maleic Anhydride-Based Polyesters with Enhanced Properties. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(12), 5817–5823. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01075>
- Jafari, M., Kadivar, M., & Keramat, J. (2009). Detection of Adulteration in Iranian Olive Oils Using Instrumental (GC, NMR, DSC) Methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(2), 103–110. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1333-8>
- Khan, H. M., Ali, C. H., Iqbal, T., Yasin, S., Sulaiman, M., Mahmood, H., Raashid, M., Pasha, M., & Mu, B. (2019). Current scenario and potential of biodiesel production from waste cooking oil in Pakistan: An overview. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2238–2250. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.010>
- Kim, J.-H., Oh, Y.-R., Hwang, J., Kang, J., Kim, H., Jang, Y.-A., Lee, S.-S., Hwang, S. Y., Park, J., & Eom, G. T. (2021). Valorization of waste-cooking oil into sophorolipids and application of their methyl hydroxyl branched fatty acid derivatives to produce engineering bioplastics. *Waste Management*, 124, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.003>
- Kurańska, M., Beneš, H., Prociak, A., Trhlíková, O., Walterová, Z., & Stochlínska, W. (2019). Investigation of epoxidation of used cooking oils with homogeneous and

- heterogeneous catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117615. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117615>
- Lopes, M., Miranda, S. M., & Belo, I. (2020). Microbial valorization of waste cooking oils for valuable compounds production – a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(24), 2583–2616. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1704602>
- M. Shahbandeh. (s. f.). *Vegetable oils: global consumption 2022/23* | Statista. Recuperado 2 de julio de 2023, de <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>
- Martínez de Sarasa Buchaca, M., de la Cruz-Martínez, F., Martínez, J., Alonso-Moreno, C., Fernández-Baeza, J., Tejeda, J., Niza, E., Castro-Osma, J. A., Otero, A., & Lara-Sánchez, A. (2018). Alternating Copolymerization of Epoxides and Anhydrides Catalyzed by Aluminum Complexes. *ACS Omega*, 3(12), 17581–17589. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02759>
- Martínez, J., de la Cruz-Martínez, F., de Sarasa Buchaca, M. M., Caballero, M. P., Ojeda-Amador, R. M., Salvador, M. D., Fregapane, G., Tejeda, J., Castro-Osma, J. A., & Lara-Sánchez, A. (2021). Valorization of agricultural waste and CO₂ into bioderived cyclic carbonates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105464. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105464>
- Math, M. C., Kumar, S. P., & Chetty, S. V. (2010). Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. *Energy for Sustainable Development*, 14(4), 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.08.001>
- Mesías-Salazar, Á., Martínez, J., Rojas, R. S., Carrillo-Hermosilla, F., Ramos, A., Fernández-Galán, R., & Antiñolo, A. (2019). Aromatic guanidines as highly active binary catalytic systems for the fixation of CO₂ into cyclic carbonates under mild conditions. *Catalysis Science & Technology*, 9(15), 3879–3886. <https://doi.org/10.1039/C9CY00667B>
- Moretti, C., Junginger, M., & Shen, L. (2020). Environmental life cycle assessment of polypropylene made from used cooking oil. *Resources, Conservation and Recycling*, 157, 104750. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104750>
- Paul, S., Zhu, Y., Romain, C., Brooks, R., Saini, P. K., & Williams, C. K. (2015). Ring-opening copolymerization (ROCOP): synthesis and properties of polyesters and polycarbonates. *Chemical Communications*, 51(30), 6459–6479. <https://doi.org/10.1039/C4CC10113H>
- Pelemo, J., Awobemi, O., Inambao, F., & Onuh, E. I. (2021). HYBRIDIZATION OF WASTE COOKING OIL: AN INNOVATIVE TECHNIQUE FOR IMPROVED FEEDSTOCK. *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, 11(3), 441–454.
- Ring-opening Copolymerization*. (s. f.). Recuperado 2 de julio de 2023, de <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Epoxides.html>

- Riyajan, S.-A., & Traitananan, K. (2020). Fabrication and properties of macrocellular modified natural rubber-poly (vinyl alcohol) foam for organic solvent/oil absorption. *Industrial Crops and Products*, *153*, 112404. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112404>
- Suzuki, A. H., Botelho, B. G., Oliveira, L. S., & Franca, A. S. (2018). Sustainable synthesis of epoxidized waste cooking oil and its application as a plasticizer for polyvinyl chloride films. *European Polymer Journal*, *99*, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.014>
- Thomas, J., & Patil, R. (2023). Enabling Green Manufacture of Polymer Products via Vegetable Oil Epoxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *62*(4), 1725–1735. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03867>
- Wai, P. T., Jiang, P., Shen, Y., Zhang, P., Gu, Q., & Leng, Y. (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *RSC Advances*, *9*(65), 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>
- Xia, Y., & Larock, R. C. (2010). Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry*, *12*(11), 1893. <https://doi.org/10.1039/c0gc00264j>
- Zheng, T., Wu, Z., Xie, Q., Fang, J., Hu, Y., Lu, M., Xia, F., Nie, Y., & Ji, J. (2018). Structural modification of waste cooking oil methyl esters as cleaner plasticizer to substitute toxic dioctyl phthalate. *Journal of Cleaner Production*, *186*, 1021–1030. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.175>