

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONATO DE GLICEROL ACRILATADO Y SU  
COPOLIMERIZACIÓN CON ACEITE DE SOYA EPOXIDADO ACRILATADO ASEA.**

TESIS QUE PRESENTA

**M. EN CM. SUSANA VALENCIA BERMUDEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES**

DIRECTOR DE TESIS  
DRA. SUSANA HERNANDEZ LÓPEZ

CODIRECTOR  
DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE 2025

# ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Glicerol</b> .....	<b>5</b>
<b>1.2 Carbonato de glicerol (CG)</b> .....	<b>9</b>
1.2.1 Rutas de síntesis de carbonato de glicerol.....	11
1.2.1.1 Fosgenación .....	12
1.2.1.2 Adición de CO y CO <sub>2</sub> .....	12
1.2.1.3 Glicerol y urea .....	14
1.2.1.4 Transcarbonatación del glicerol.....	15
1.2.2 Reactividad del CG .....	18
<b>1.3 Carbonato de glicerol acrilatado (CGA)</b> .....	<b>19</b>
<b>1.4 Polímeros base biológica</b> .....	<b>21</b>
1.4.1 Polimetacrilatos .....	22
1.4.2 Poliuretanos acrilatados.....	23
<b>1.5 Aceites vegetales</b> .....	<b>24</b>
1.5.1 Aceite de soya .....	27
1.5.1.1 Aceite de soya epoxidado acrilatado (ASEA).....	29
<b>1.6 Técnicas de caracterización</b> .....	<b>30</b>
1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).....	30
1.6.1.1 Espectrómetro de infrarrojo .....	33
1.6.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) .....	34
1.6.3 Espectroscopia Raman .....	37
1.6.4 Difracción de rayos X .....	41
1.6.5 Análisis térmicos .....	43
1.6.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	44
1.6.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	45
1.6.6 Cromatografía en capa fina .....	47

<b>CAPÍTULO II. OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>48</b>
<b>2.1 Objetivos .....</b>	<b>48</b>
<b>2.2 Hipótesis.....</b>	<b>48</b>
<b>2.3 Justificación.....</b>	<b>48</b>
<b>CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1 Equipos de caracterización.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 Reactivos y disolventes .....</b>	<b>52</b>
<b>3.3 Metodología experimental.....</b>	<b>53</b>
3.3.1 Ruta de síntesis.....	53
3.3.2 Etapa preliminar: Preparación de catalizador CaO.....	53
3.3.3 Etapa 1: Carbonatación de glicerol.....	54
3.3.4 Etapa 2: Acrilatación del CG.....	56
3.3.5 Etapa 3: Polimerización.....	57
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1 Obtención y caracterización del CaO.....</b>	<b>59</b>
4.1.1 Análisis termogravimétrico CaO.....	59
4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo y Raman de CaO.....	60
4.1.3 Difracción de rayos X de CaO.....	62
<b>4.2 Obtención y caracterización de CG (Etapa 1).....</b>	<b>64</b>
4.2.1 Seguimiento de reacción de carbonatación.....	64
4.2.2 Resultados de diseño experimental.....	65
4.2.3 FTIR, <sup>1</sup> H-RMN y TGA de CG purificado.....	66
<b>4.3 Obtención y caracterización del CGA (Etapa 2).....</b>	<b>69</b>
4.3.1 Seguimiento de reacción de acrilatación.....	69
4.3.2 FTIR, <sup>1</sup> H-RMN y TGA del CGA purificado.....	70
<b>4.4 Polimerización de CGA y ASEA (Etapa 3).....</b>	<b>74</b>
4.4.1 Homopolimerización de CGA y ASEA.....	74
4.4.2 Copolimerización de C-ASEA-CGA 1:1 y C-ASEA-CGA 1:2.....	78
4.4.3 Caracterización de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA.....	82
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>85</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de transportadores de energía de biodiesel y glicerol, adaptada de (Rodrigues et al., 2017).	6
Figura 2. Glicerol.	7
Figura 3. Combustión de glicerol.	9
Figura 4. Carbonato de glicerol.	9
Figura 5. Aplicaciones de carbonato de glicerol, adaptada de referencias (Algoufi et al., 2017; Sonnati et al., 2013).	10
Figura 6. Diferentes rutas de conversión para la síntesis de Carbonato de glicerol adaptada de (Van Mileghem, De Borggraeve, et al., 2018).	11
Figura 7. Síntesis de CG a partir de glicerol y fosgeno.	12
Figura 8. Síntesis de CG a partir de glicerol y monóxido de carbono.	13
Figura 9. Síntesis de CG a partir de glicerol y dióxido de carbono.	13
Figura 11. Síntesis de CG a partir de glicerol y una fuente de carbonato.	15
Figura 12. Transesterificación del glicerol.	16
Figura 13. Múltiple reactividad del Carbonato de glicerol (Selva & Fabris, 2009).	19
Figura 14. Carbonato de glicerol acrilatado (CGA).	19
Figura 15. Algunas estructuras de soporte (scaffolds) naturales representativos (Lillie et al., 2017; Martín & Kleij, 2016; Van Zee & Coates, 2015).	21
Figura 16. Tipos de aceites vegetales (Montero & Meier, 2011).	25
Figura 17. Estructura representativa del aceite de soya.	27
Figura 18. Estructura representativa de aceite de soya epoxidado, ASE.	28
Figura 19. Aceite de soya epoxidado acrilatado ASEA.	30
Figura 20. Correlaciones sencillas entre vibraciones de grupos y regiones de absorción infrarroja (Gary D. Christian, 2009).	32
Figura 21. Diagrama esquemático de un espectrómetro de infrarrojo (Naranjo et al., 2008).	33
Figura 22. Orientación de los espines RMN (McMurry, 2008).	35
Figura 23. La diferencia de energía $E$ entre los estados de espín nucleares depende de la fuerza del campo magnético aplicado (McMurry, 2008).	36
Figura 24. La operación esquemática de un espectrómetro de RMN (McMurry, 2008).	37
Figura 25. Ilustración esquemática de la absorción en el infrarrojo medio (IR), la dispersión de Rayleigh, la dispersión de Stokes, la dispersión anti-Stokes y la fluorescencia. (Espectroscopia Raman - Aplicaciones en el estudio y análisis de materiales, n.d.).	38

Figura 26. Representación energética de las diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón sobre una muestra (Otero & Cano, 2015).	40
Figura 27. Espectro Raman que muestra la banda de Rayleigh, a $0\text{ cm}^{-1}$ en el centro, a la izquierda la banda Raman-Stokes, y a la derecha Raman Anti-Stokes (Otero & Cano, 2015).	40
Figura 28. Efecto de difracción de onda (Callister, 2012).	42
Figura 29. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B') (Callister, 2012).	42
Figura 30. Patrón de difracción del hierro (Callister, 2012)	43
Figura 31. Eventos térmicos de una muestra medidos por DSC (Naranjo et al., 2008).	44
Figura 32. Etapas de síntesis de polímero base biológica	53
Figura 33. Horno tubular	54
Figura 34. Reacción de carbonatación (Etapa 1)	54
Figura 35. Reacción de acrilatación (etapa 2)	56
Figura 36. Horno tubular para polimerización.	57
Figura 37. Estructura representativa del copolímero ASEA-CGA.	58
Figura 38. Termograma de TGA de $\text{CaCO}_3$ .	59
Figura 39. FTIR de $\text{CaCO}_3$ y $\text{CaO}$	61
Figura 40. Espectroscopia Raman de $\text{CaO}$ .	61
Figura 41. DRX de $\text{CaO}$ sintetizado	62
Figura 42. Patrón de DRX de $\text{CaO}$ de la tarjeta 9006703.	63
Figura 43. Patrón de DRX de $\text{Ca(OH)}_2$ de tarjeta 1529752.	63
Figura 44. Seguimiento de reacción de carbonatación.	64
Figura 45. Cromatoplaqueta de Glicerol (G) y carbonato de glicerol (CG)	65
Figura 47. $^1\text{H}$ -RMN del carbonato de glicerol.	68
Figura 48. TGA del glicerol y carbonato de glicerol	69
Figura 49. Seguimiento de reacción de acrilatación	70
Figura 50. CGA sin purificar y CGA purificado	71
Figura 51. $^1\text{H}$ -RMN de CGA.	72
Figura 52. Termograma de TGA <b>a)</b> % peso y <b>b)</b> DTG (%peso/ $^{\circ}\text{C}$ ) de CGA, CG, Glicerol.	73
Figura 53. Termograma de DSC de CGA y ASEA	74
Figura 54. IR de monómero CGA y H-CGA (a los 40 min de polimerización).	75
Figura 55. Polímero de CGA.	76
Figura 56. Exoterma de polimerización de CGA y de H-CGA.	76

Figura 57. IR de seguimiento de monómero ASEA y H-ASEA (a los 120 min de polimerización)	77
Figura 58. DSC de C-ASEA-CGA 1:1 y 1:2	79
Figura 60. Seguimiento IR C-ASEA-CGA 1:2	80
Figura 61. a) Exoterma inicial y final de la copolimerización C-ASEA-CGA 1:1 y b) Exoterma inicial y final de la copolimerización C-ASEA-CGA 1:2	81
Figura 62. Copolímero C-ASEA-CGA 1:1	81
Figura 63. DSC de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA (Valencia et al., 2025)	82
Figura 64. TGA de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA	83
Figura 65. DTG de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA	84

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
AESO	Acrylated epoxidized soybean oil
ASE	Aceite de soya epoxidado
ASEA	Aceite de soya epoxidado acrilatado
BA	Acrilato de butilo
BPO	Peróxido de benzoilo
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de calcio
C-ASEA-CGA 1:1	Copolímero aceite de soya epoxidado acrilatado y carbonato de glicerol acrilatado relación molar 1:1
C-ASEA-CGA 1:2	Copolímero aceite de soya epoxidado acrilatado y carbonato de glicerol acrilatado relación molar 1:2
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de calcio
CAGR	Tasa de crecimiento anual compuesto
CaO	Óxido de calcio
CAS	American Chemical Abstracts Service
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CG	Carbonato de glicerol
CGA	Carbonato de glicerol acrilatado
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COD	Crystallography Open Database
CuI	Yoduro de cobre
d	doblete
DMC	Carbonato de dimetilo
DMF	N,N-dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EA	Acrilato de etilo
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier
G	Glicerol
GC	Glycerol carbonate
GCA	Acrylated glycerol carbonate
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
H-ASEA	Homopolímero de ASEA
H-CGA	Homopolímero de CGA
IPN	Polímeros Interpenetrados
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de potasio
KI	Yoduro de potasio

m	multiplete
MgO	Óxido de Magnesio
MMA	Metacrilato de metilo
MV	Vainillina metacrilatada
ODO	2-oxo-1,3-dioxolano
OH	Grupo hidroxilo
PdCl <sub>2</sub>	Cloruro de paladio (II)
PETA	Triacrilato de pentaeritritol
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PLA	Ácido poliláctico
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
Ppm	Partes por millón
q	Quintuplete
rf	Radiofrecuencia
R <sub>f</sub>	Factor de retención
RMN	Resonancia magnética nuclear
Sn	Estaño
t	Triplete
TAEA	Tris-(2-aminoetil) amina
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalización
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TLC	Cromatografía en capa fina
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
TMS	Tetrametil silano
UPE	Poliésteres insaturados
VE	Ésteres vinílicos

## RESUMEN

El carbonato de glicerol acrilatado (GCA) es un monómero de origen renovable con características multifuncionales, resultado de la integración de grupos carbonato cíclico y metacrilato, lo que le confiere una elevada reactividad y lo posiciona como un precursor prometedor para el desarrollo de polímeros avanzados y sostenibles. Su interés radica en que puede derivarse de glicerol, un subproducto abundante de la industria del biodiésel, su uso contribuye al aprovechamiento de recursos renovables y a la reducción del impacto ambiental asociado a los materiales poliméricos tradicionales basados en combustibles fósiles.

En este estudio, el GCA se obtuvo mediante un proceso de síntesis en dos etapas. En la primera etapa, el carbonato de glicerol (GC) se generó a partir de la reacción de transcarbonatación entre glicerol y carbonato de dimetilo (DMC), utilizando óxido de calcio (CaO) como catalizador. Este método se llevó a cabo bajo condiciones suaves de temperatura (65-75 °C) y variando la relación catalizador/glicerol en el orden de 0.02 a 0.1 mol/mol, sin empleo de disolventes.

En la segunda etapa, el grupo hidroxilo libre del carbonato de glicerol se funcionalizó mediante reacción con anhídrido metacrílico, en presencia de la resina ácida Amberlite IRC120H como catalizador, lo que permitió la introducción del grupo acrilato y la obtención final del carbonato de glicerol acrilatado (GCA). La identidad estructural y la pureza del producto se verificaron mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), confirmando la presencia de las señales características asociadas a los grupos carbonato y acrilato, y corroborando la obtención del monómero.

Para desarrollar un material completamente biobasado, el monómero GCA se copolimerizó con aceite de soya epoxidado acrilatado (ASEA) en relaciones molares de 1:1 y 1:2, mediante polimerización por radicales libres a 140 °C sin adición de iniciador. Los copolímeros obtenidos presentaron propiedades de transparencia y brillo, una temperatura de transición vítrea mayor, que va relacionada a su rigidez del material.

El uso del GCA como monómero multifuncional abre nuevas oportunidades para el diseño de polímeros ecológicos con aplicaciones potenciales en recubrimientos, adhesivos y materiales compuestos, contribuyendo así al desarrollo de alternativas biobasadas dentro de la química de materiales sostenibles.

## ABSTRACT

Acrylated glycerol carbonate (GCA) is a renewable monomer with multifunctional characteristics resulting from the integration of cyclic carbonate and methacrylate groups. This combination imparts high reactivity and positions GCA as a promising precursor for the development of advanced and sustainable polymers. Its significance lies in the fact that it can be derived from glycerol, an abundant byproduct of the biodiesel industry; its use contributes to the use of renewable resources and to the reduction of the environmental impact associated with traditional polymeric materials based on fossil fuels.

In this study, GCA was synthesized through a two-step process. In the first stage, glycerol carbonate (GC) was produced via a transcarbonation reaction between glycerol and dimethyl carbonate, using calcium oxide (CaO) as a catalyst. This reaction was conducted under soft temperature conditions (65–75 °C) and with catalyst-to-glycerol molar ratios ranging from 0.02 to 0.1 mol/mol, without the use of solvents.

In the second step, the free hydroxyl group of glycerol carbonate was functionalized through a reaction with methacrylic anhydride in the presence of Amberlite IRC120H, an acid resin catalyst. This step enabled the incorporation of the acrylate group and the final synthesis of acrylated glycerol carbonate (GCA). The structural identity and purity of the product were confirmed by nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), confirming the presence of the characteristic signals associated with the carbonate and acrylate groups, and corroborating the production of the monomer.

To develop a fully bio-based material, the GCA monomer was copolymerized with acrylated epoxidized soybean oil (AESO) at molar ratios of 1:1 and 1:2 via free-radical polymerization at 140 °C, without the addition of an initiator. The resulting copolymers exhibited transparency and gloss properties, as well as a higher glass transition temperature, which is related to the material's stiffness.

The use of GCA as a multifunctional monomer opens new opportunities for the design of environmentally friendly polymers with potential applications in coatings, adhesives, and composite materials, contributing to the advancement of bio-based alternatives in sustainable materials chemistry.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de procesos respetuosos con el medio ambiente en los cuales se utilizan materias primas renovables, es un tema que está recibiendo cada vez más atención. Las nuevas tendencias económicas y ambientales respaldan esta afirmación, y promueven el interés en el desarrollo de nuevos procesos innovadores para la fabricación de productos químicos que cubran eficientemente las necesidades del mercado bajo una concepción sostenible de la producción industrial (Soares et al., 2006).

En este contexto, ante la incertidumbre sobre la disponibilidad y el costo del petróleo, nos insta a desarrollar nuevos polímeros que provengan de fuentes naturales disponibles en el medio ambiente. Estos materiales pueden transformarse en polímeros funcionales, capaces de competir y resultar útiles en una amplia gama de aplicaciones.

Este trabajo emplea el glicerol como materia prima, un compuesto que puede encontrarse naturalmente en forma de ésteres de ácidos grasos y también actúa como intermediario clave en el metabolismo de los organismos vivos. Adicionalmente, el glicerol es un subproducto de diversos procesos como la fabricación de biodiésel, la saponificación de jabón y la producción de propileno, entre otros.

Por otro lado, se utiliza el aceite de soya epoxidado acrilatado, una resina económica derivada de recursos renovables, reconocida por sus buenas propiedades fisicoquímicas. Posee grupos terminales acrilato capaces de polimerizar (K. Liu, 1997), que podrían formar polímeros entrecruzados con propiedades interesantes.

Para llevar el trabajo de investigación se establecieron 3 etapas de síntesis:

La primera etapa, el glicerol se transforma en un carbonato cíclico de 5 miembros (Carbonato de glicerol), de alta reactividad, debido a la presencia de un grupo hidroxilo primario (sitio nucleofílico) y de un grupo 2-oxo-1,3-dioxolano (ODO, sitio electrofílico). Para la síntesis posterior, se aprovecha la función nucleofílica del oxígeno del grupo hidroxilo para realizar la acrilatación descrita en la segunda etapa.

En la segunda etapa se lleva a cabo la reacción de acrilatación, en la que el carbonato de glicerol reacciona con el anhídrido metacrílico para obtener el monómero Carbonato de glicerol acrilatado (CGA). Este monómero presenta grupos acrilato, que permiten su copolimerización

con aceites vegetales que poseen grupos acrilatos en su estructura; en este trabajo se seleccionó como comonomero el aceite de soya epoxidado acrilatado (ASEA) ya que proviene de un aceite vegetal, no tóxico y además biodegradable.

La tercera y última etapa corresponde a la copolimerización del ASEA con el CGA. Ambos monómeros acrilatados reaccionan mediante polimerización por radicales libres para formar una red polimérica tridimensional. La combinación de CGA y ASEA, los cuales poseen grupos acrilato que favorecen el entrecruzamiento, lo que se traduce en una mejora significativa de las propiedades de rigidez y térmicas del material resultante.

Por tanto, el objetivo principal de este trabajo de investigación es obtener un polímero de base biológica (biobasado) tipo carbonato-acrilatado, derivado de recursos renovables, que presente propiedades térmicas comparables a las de un polímero convencional. De esta manera, se busca incorporar el material a un proceso de desarrollo químico sostenible y cumplir con los objetivos ambientales que hoy en día nos demandan.

## CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

La síntesis de moléculas de origen biológico ofrece una buena alternativa y oportunidad para reducir la dependencia del petróleo y mejorar el equilibrio medioambiental. Este enfoque contribuye a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y responde a la creciente demanda de los consumidores por productos más seguros y saludables (Caro et al., 2019).

En este trabajo de investigación se utilizan materias de recursos naturales, como el glicerol y el aceite de soya epoxidado acrilatado para sintetizar un polímero biobasado. A continuación, se especifican sus características y propiedades de los materiales.

### 1.1 Glicerol

El glicerol es el material de partida para la síntesis de este trabajo. Se trata de un material interesante como componente básico para producir moléculas de base biológica con alto valor agregado. En el mercado químico, se ha convertido en una prioridad tanto en la industria de los plásticos, como lubricante, disolvente y tensioactivo; y se espera un aumento en la tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 16,67% durante el período previsto de 2019 –2027 (Previsión del mercado mundial de productos químicos de base biológica, 2018).

En los últimos años, la disponibilidad del glicerol a bajo costo, junto con la necesidad de explorar nuevas rutas sintéticas, económicas, para generar productos químicos a partir de fuentes no petroquímicas, han creado un gran interés en la molécula de glicerol, debido a sus derivados de amplio espectro con alto valor (Ochoa-Gómez et al., 2009).

El glicerol constituye la columna vertebral de los triglicéridos y se obtiene principalmente por la saponificación o transesterificación; métodos considerados ecológicos y actualmente preferidos.

Químicamente, el glicerol (1,2,3-propanetriol) posee varios grupos funcionales reactivos en su estructura molecular, lo que le confiere una gran versatilidad química. Se puede obtener a partir de biomasa (incluida la colza y aceite de girasol) mediante hidrólisis o metanólisis de triglicéridos (Zhou et al., 2008), Figura 1.

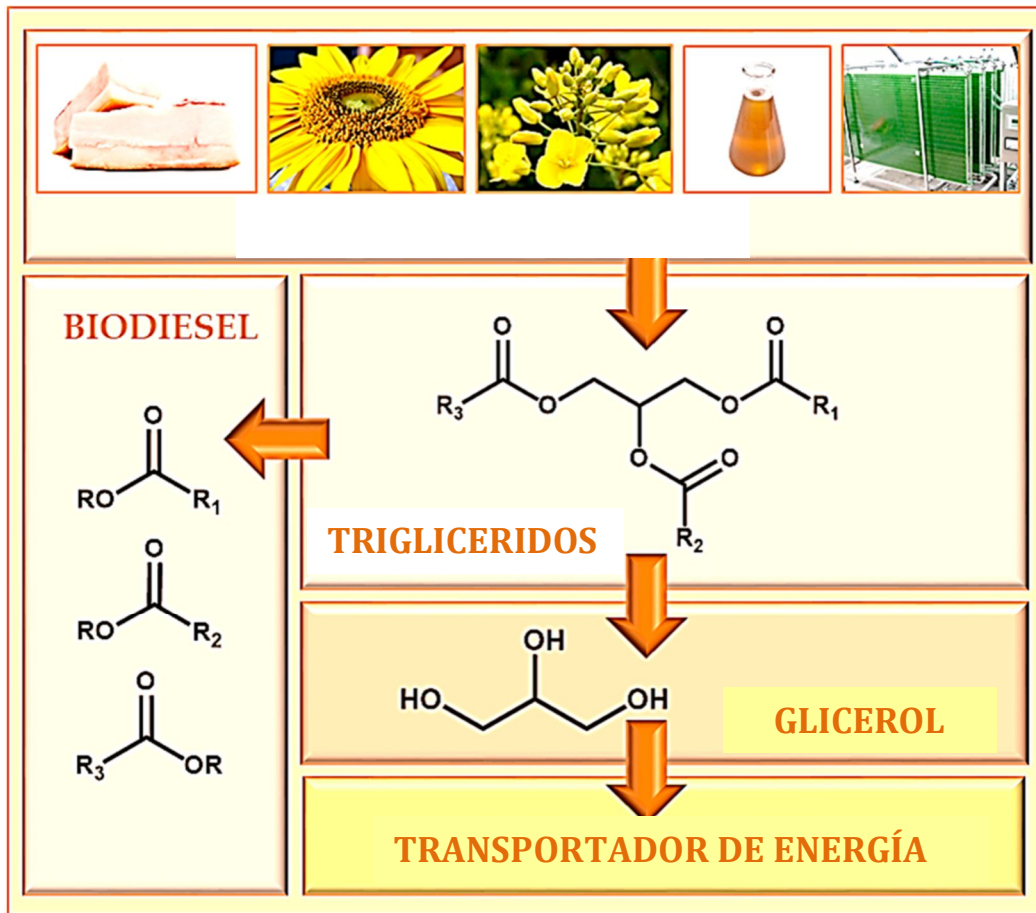


Figura 1. Producción de transportadores de energía de biodiesel y glicerol, adaptada de (Rodrigues et al., 2017).

Tradicionalmente, el glicerol se ha obtenido como subproducto en cuatro procesos diferentes: fabricación de jabón, producción de ácidos grasos, producción de ésteres grasos y fermentación microbiana (Z. Wang et al., 2001). También se puede sintetizar a partir de óxido de propileno (Morrison, 2000); o producirse mediante la fermentación de azúcares como la glucosa, ya sea directamente o como subproducto de la conversión industrial de lignocelulosa en etanol (Soares et al., 2006).

En la industria del biodiésel, la transesterificación de aceites vegetales como colza, soya o palma genera alrededor de 100 kg de glicerol por cada tonelada de biodiésel (Simons, 2007).

- **Propiedades del glicerol**

El glicerol (Figura 2) es un líquido viscoso, incoloro, inodoro y de sabor dulce. El nombre glicerol proviene de la palabra griega glykys, que significa "dulce". En la literatura, glicerina y glicerol tienden a usarse indistintamente; sin embargo, glicerina suele designar específicamente las soluciones acuosas comerciales de glicerol.

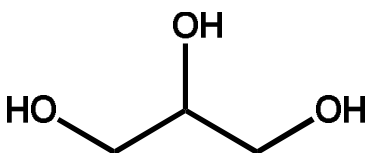


Figura 2. Glicerol.

Sus propiedades físicas y químicas lo convierten en un compuesto orgánico versátil. Se emplea glicerol en productos alimenticios, cosméticos, artículos de tocador y medicamentos, ya sea como constituyente o como parte del procesamiento, ya que actúa como humectante, edulcorante, disolvente o conservante. Sus características higroscópicas son especialmente valiosas en la industria alimentaria, donde actúa como relleno en productos bajos en grasa (Pagliaro & Rossi, 2008).

El glicerol se ha utilizado en formulaciones de espumas rígidas, aunque su eficacia, así como su función, son muy a menudo dudosas, debido a que la reactividad del grupo OH secundario es menor que la de los grupos OH primarios. En las formulaciones de espuma en aerosol, su incorporación contribuye principalmente a cumplir los requisitos de relación volumen/peso entre el polioliol y los componentes de isocianato.

El glicerol también se utiliza en la fabricación de trioles mediante propoxilación y etoxilación. Estos trioles tienen aplicaciones tanto en poliuretano rígido como flexible. Por ejemplo, el Voranol 9815, es un polioxipropileno iniciado con glicerol.

En alimentos y bebidas puede encontrarse en quesos, yogures, leche en polvo o condensada, pastas precocidas, cereales, panes y productos de repostería, así como en bebidas alcohólicas, vinagres, salsas, mostaza, condimentos, edulcorantes de mesa, mantequilla, dulces y sopas. Aporta un valor energético de 4,32 kcal/g.

Algunas propiedades del glicerol se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del glicerol (Mota et al., 2017).

Descripción	Valor
Formula molecular	$C_3H_5(OH)_3$
Peso molecular (g)	92
Punto de fusión (°C)	17.8
Punto de ebullición (°C)	290
Viscosidad (Pa s <sup>-1</sup> )	1.5
Presión de vapor a 20°C	<1
Densidad a 20°C (g ml <sup>-1</sup> )	1.261
Calor de fusión a 18.07°C (cal g <sup>-1</sup> )	47.49
Calor específico (cal g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	0.579
Calor de combustión (Kcal mol <sup>-1</sup> )	397

La glicerina sirve como disolvente y humectante en aplicaciones farmacéuticas como elixires, ungüentos y cápsulas para uso medicinal. Los supositorios de glicerina se recomiendan para tratar el estreñimiento en niños y adultos.

Actúa como humectante, emoliente y vehículo en pastas de dientes, cremas para la piel, lociones, afeitado, desodorantes y productos de maquillaje. La glicerina es un componente importante de los jabones finos.

- **El glicerol en el sector energético**

Otro enfoque para utilizar el glicerol es el sector energético. El glicerol puede emplearse como combustible para aportar calor en plantas de biodiésel (Figura 3). Sin embargo, requiere una purificación previa para eliminar sales y evitar la corrosión. Además, una combustión incompleta puede generar acroleína, un compuesto tóxico que se forma a 200–300 °C.

La glicerina procedente de la producción de biodiesel no puede utilizarse sin un paso de purificación, debido al alto contenido de sales disueltas, que pueden corroer y dañar los equipos.

El crecimiento de la industria del biodiesel ha provocado un excedente de glicerol, lo que ha afectado significativamente su precio y ha aumentado su disponibilidad.

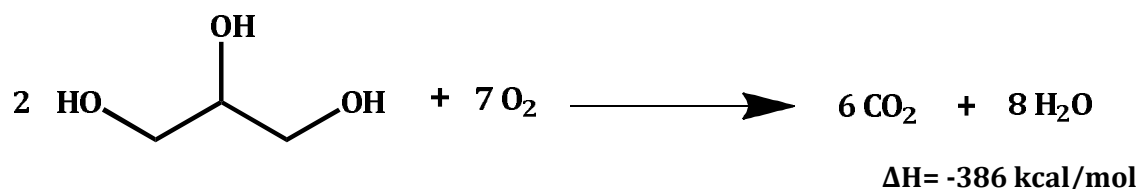


Figura 3. Combustión de glicerol.

## 1.2 Carbonato de glicerol (CG)

El carbonato de glicerol (CG, Figura 4), también denominado 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona, es un compuesto derivado del glicerol. Es un carbonato cíclico de cinco miembros que se destaca por sus propiedades físicas y químicas, ya que presenta una interesante reactividad química gracias a sus dos funciones distintas: el grupo hidroxilo y el grupo carbonato cíclico. Se considera un componente renovable y versátil, debido a sus diversas aplicaciones (Perosa, 2016).

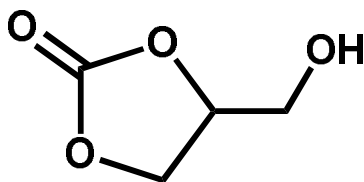


Figura 4. Carbonato de glicerol.

El CG es químicamente estable, no inflamable (Punto de inflamación  $>204^\circ\text{C}$ ), soluble en agua y presenta propiedades ecológicas: baja toxicidad, buena biodegradabilidad, muy baja volatilidad (punto de ebullición  $110\text{-}115^\circ\text{C}$  a  $0,1 \text{ mm Hg}$ ) y un alto contenido renovable que oscila entre el 76 y el 100% dependiendo de su ruta de síntesis (Clements, 2003).

El CG se puede utilizar como molécula plataforma para dar lugar a otros productos de valor añadido, como cosméticos, detergentes, productos intermedios para la química y síntesis de polímeros, entre otros tal como se ilustra en la Figura 5 (Caro et al., 2019).

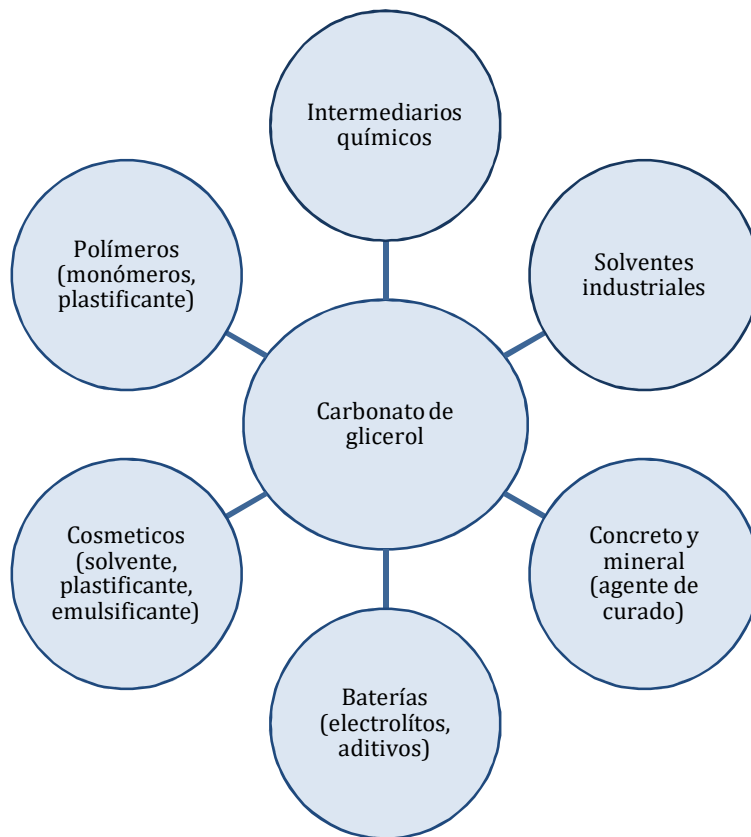


Figura 5. Aplicaciones de carbonato de glicerol, adaptada de referencias (Algoufi et al., 2017; Sonnati et al., 2013).

El CG es útil en varios campos (Behr et al., 2008), por ejemplo, en la síntesis de polímeros como poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y poliamidas, así como de tensioactivos y aceites lubricantes. Puede utilizarse en la síntesis de intermedios muy valiosos como el glicidol (Jeong et al., 1998) que se emplea en la industria textil, del plástico, farmacéutica y cosmética. Asimismo, el CG y sus derivados se pueden utilizar como electrolitos, disolventes apróticos polares sostenibles (De la Cruz-Martínez et al., 2019), disolventes en baterías de iones de litio, componentes novedosos para membranas de separación de CO<sub>2</sub>, etc., en lugar de carbonatos de etileno y propileno (Kovvali & Sirkar, 2002).

Debido a sus posibles usos finales, el carbonato de glicerol (CAS #931-40-8) es uno de los derivados de glicerol de interés científico e industrial, debido a que es un sustituto ecológico de importantes compuestos derivados del petróleo como el carbonato de etileno o el carbonato de propileno (Shieh et al., 2002).

El desarrollo de rutas exitosas para producir CG a partir de materias primas renovables supone un tema clave para distintos sectores industriales, ya que se puede obtener un producto valioso en grandes volúmenes y precios bajos, competitivo frente a compuestos derivados del petróleo (Ochoa-Gómez et al., 2009)

Las rutas sintéticas para la obtención de CG siguen en desarrollo, paralelo al creciente interés por sus aplicaciones (Sonnati et al., 2013).

### 1.2.1 Rutas de síntesis de carbonato de glicerol

Existen diferentes rutas de conversión (Figura 6) que involucran varios reactivos como fuente de carbonilo, como el fosgeno, el monóxido de carbono, la urea, el dióxido de carbono o los carbonatos orgánicos.

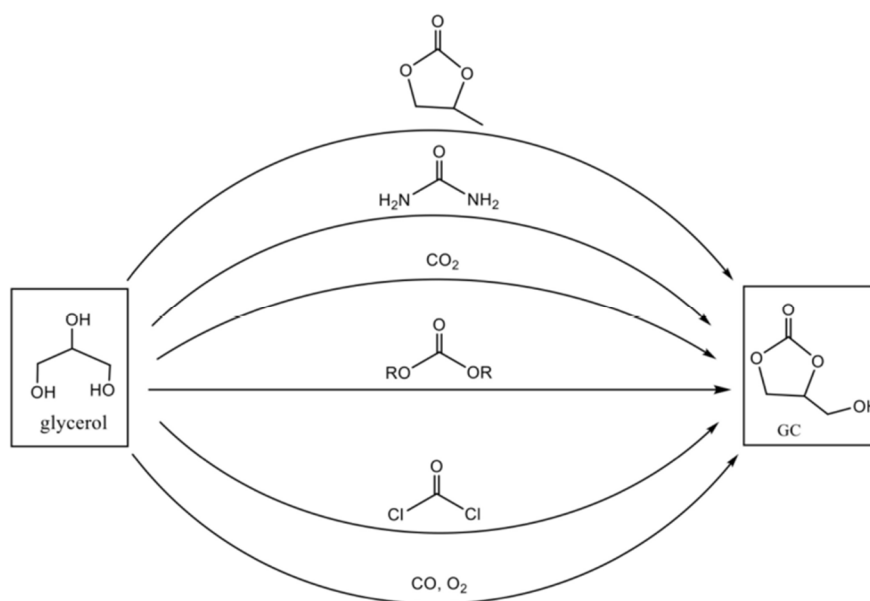


Figura 6. Diferentes rutas de conversión para la síntesis de Carbonato de glicerol adaptada de (Van Mileghem, De Borggraeve, et al., 2018).

Sin embargo, algunos de estos procesos están limitados debido a la toxicidad de los reactivos y la dificultad de implementar las reacciones químicas, como es el caso del fosgeno y el monóxido de carbono (Caro et al., 2019). El dióxido de carbono es, por supuesto, el reactivo más ecológico,

pero los procesos conocidos para la síntesis directa de CG a partir de CO<sub>2</sub> a menudo emplean reactivos de estaño tóxicos y las conversiones de glicerol son bajas (en el rango del 30%). Por lo tanto, estos procesos son económicamente menos viables para la preparación a escala industrial (Ochoa-Gómez et al., 2012)

Algunas rutas de síntesis para la obtención del CG se describen a continuación:

### 1.2.1.1 Fosgenación

Esta primera ruta es la tradicionalmente empleada para la síntesis del CG y otros carbonatos cíclicos a partir de glicoles, cuya patente fue data a finales del siglo XIX; sin embargo, este proceso ha desaparecido debido al impacto ambiental negativo de los compuestos que emplea, como es el caso del fosgeno (Serrano et al., 2015). La reacción se muestra en la Figura 7 donde a partir del glicerol y fosgeno se obtiene el CG y el ácido clorhídrico como subproducto.

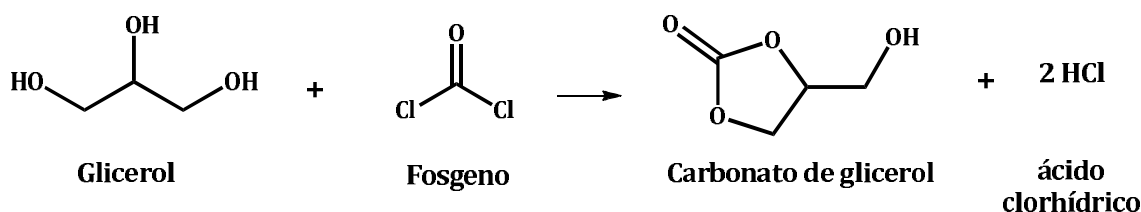


Figura 7. Síntesis de CG a partir de glicerol y fosgeno.

### 1.2.1.2 Adición de CO y CO<sub>2</sub>

- **Síntesis con monóxido de carbono CO**

El CG puede sintetizarse mediante la reacción de glicerol con monóxido de carbono y oxígeno en presencia de catalizadores o reactivos adicionales (Figura 8).

Hay 2 tipos de sistemas catalíticos que proporcionan buenos rendimientos: catalizadores de Cu(I) (Teles, H., & Nascimento, N. R., & Whelan, H. 1994) y PdCl<sub>2</sub> (1,10-fenantrolina) con KI (Hu et al., 2010).

Mizuno *et al.* (2010) describen la carbonilación del glicerol con monóxido de carbono, catalizada por azufre o selenio, seguida de una etapa de oxidación. Desafortunadamente, esta síntesis conduce a la formación de una gran cantidad de subproductos poco atractivos.

Esta ruta sintética tiene usos limitados debido a la toxicidad del monóxido de carbono y la dificultad inherente para manejarlo de manera segura tanto, a escala de laboratorio como industrial (Li & Wang, 2010).

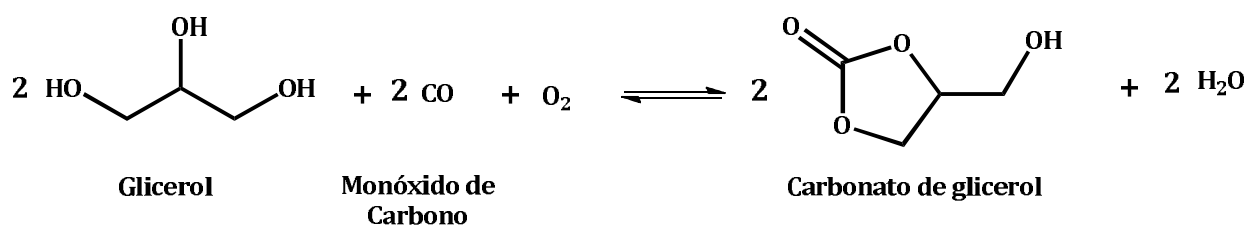


Figura 8. Síntesis de CG a partir de glicerol y monóxido de carbono.

- **Síntesis con Dióxido de carbono CO<sub>2</sub>**

El carbonato de glicerol (CG) también puede sintetizarse mediante la reacción de glicerol con dióxido de carbono en presencia de catalizadores a base de estaño (Sn), uno de los primeros sistemas catalíticos descritos en la literatura (Aresta *et al.*, 2006), Figura 9. La adición de disolventes alcohólicos, como el metanol, tiende a acelerar la velocidad y a mejorar en gran medida el rendimiento (de 7 a 35%). Los cálculos termodinámicos mostraron que la reacción del glicerol con dióxido de carbono era termodinámicamente limitada (Li & Wang, 2011).

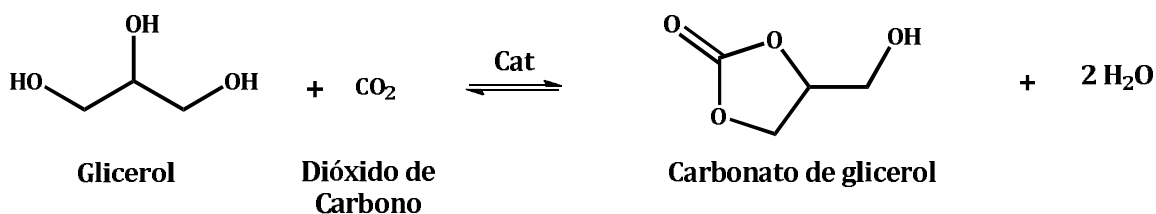


Figura 9. Síntesis de CG a partir de glicerol y dióxido de carbono.

Se llevaron a cabo trabajos similares sobre la conversión de 1,2-dioles en carbonatos cíclicos de 5 miembros utilizando diferentes catalizadores: complejos de rodio con ligandos de fosfina (Ezhova et al., 2012), óxido de magnesio (Du et al., 2008), bases orgánicas (1,5,7-triazabicyclo[4,4,0] dec-5-eno) (Huang et al., 2008), catalizador a base de ceria (CeO<sub>2</sub>) (Tomishige et al., 2004), catalizadores de Sn bajo CO<sub>2</sub> supercrítico (Sonnati et al., 2013).

Ochoa-Gómez et al., 2011 propusieron un enfoque sintético alternativo y obtuvieron un rendimiento del 80% utilizando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como fuente de carbonatación a 80 °C durante 30 min. También sintetizó CG a partir de 3-cloro-1,2-propanodiol y dióxido de carbono utilizando trietilamina como disolvente y agente de activación.

### 1.2.1.3 Glicerol y urea

La reacción entre glicerol y urea, catalizada por ácidos de Lewis u otros compuestos, constituye un enfoque prometedor para la síntesis de carbonato de glicerol. Esta reacción se lleva a cabo con proporciones molares equivalentes a temperaturas de 130–150 °C a vacío, lo que permite eliminar el amoníaco y favorecer la conversión. Entre los catalizadores más estudiados destacan los metales basados en níquel, sales de zinc, como ZnSO<sub>4</sub> (Megawati et al., 2019) y MgSO<sub>4</sub> que son catalizadores homogéneos eficaces (Fujita et al., 2013).

Aunque se han obtenido buenos rendimientos, aún se requiere optimizar los mecanismos y condiciones de síntesis para lograr catalizadores más eficientes a temperatura ambiente.

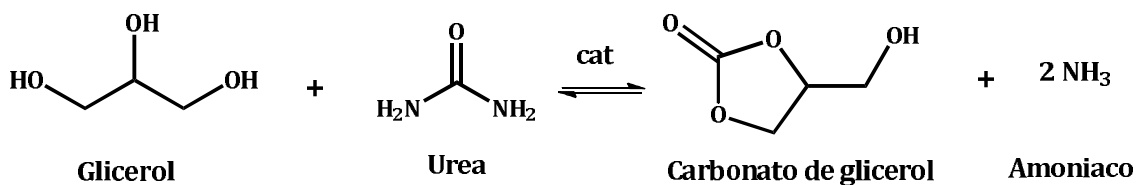


Figura 10. Síntesis de CG a partir de glicerol y urea (Sonnati et al., 2013)

### 1.2.1.4 Transcarbonatación del glicerol

Esta ruta es la que ha despertado mayor interés en la investigación sobre la síntesis del carbonato de glicerol, ya que permite operar a temperaturas moderadas en un medio de reacción exclusivamente líquido. Huntsman Petrochemical patentó un método para la producción de CG por esta vía empleando varios carbonatos orgánicos en medio alcalino (Bell et al., 1957).

La transcarbonatación es una reacción de intercambio de carbonatos entre un alcohol y un compuesto que actúa como fuente de carbonato (Vriet, 2005). Este proceso ocurre mediante el ataque nucleofílico del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del alcohol sobre el átomo de carbono carbonílico del grupo carbonato. De esta manera, el carbonato de glicerol (CG) puede sintetizarse por transcarbonatación entre una fuente de carbonato y un triol, como el glicerol, tal como se muestra en la Figura 11.

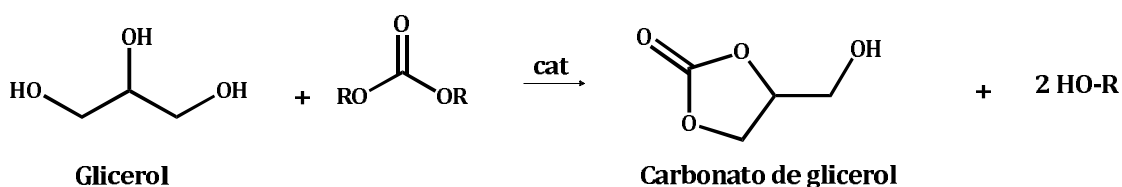


Figura 11. Síntesis de CG a partir de glicerol y una fuente de carbonato.

En literatura se han reportado dos fuentes de carbonato: el carbonato de alquileo (carbonato de etileno, carbonato de propileno) y el carbonato de dialquilo (carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo).

En la reacción de transesterificación, Figura 12, el glicerol reacciona con un carbonato orgánico en presencia de un catalizador básico (CaO), empleándose generalmente un exceso del carbonato de dimetilo que se aprovecha para actuar como reactivo y disolvente (Ochoa-Gómez et al., 2012). El carbonato de dimetilo (DMC) como fuente de carbonilo para sintetizar el CG, ha sido estudiada ampliamente debido a que es una sustancia química ambientalmente benigna e industrialmente utilizada (Fiorani et al., 2018; J. Yong Ryu, 2010; Wang et al., 2009).

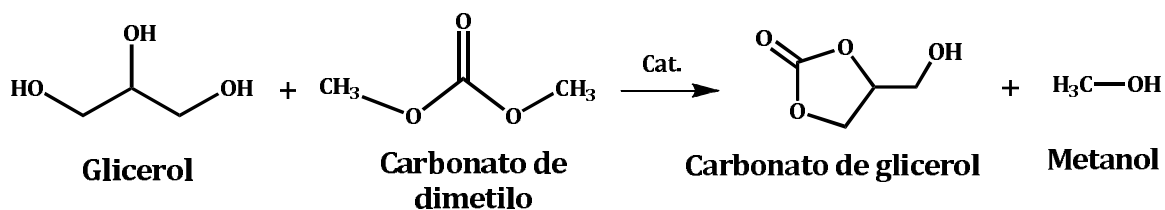


Figura 12. Transesterificación del glicerol

Se conocen muchos catalizadores para esta transesterificación, por ejemplo, bases inorgánicas (Ochoa-Gómez et al., 2009; Rokicki et al., 2005; Simanjuntak et al., 2011), aminas terciarias (Munshi et al., 2014; Ochoa-Gómez et al., 2012; Simanjuntak et al., 2015), lipasas (Kim et al., 2007) y carbenos N-heterocíclicos (Hervert et al., 2014). Donde las bases inorgánicas son los catalizadores preferidos para la preparación industrial de CG a partir de glicerol y DMC, principalmente en función de su costo (Mileghem, De Borggraeve, et al., 2018).

La Tabla 2 muestra las condiciones de síntesis que diferentes autores han trabajado con el glicerol y el carbonato de dimetilo. Se presentan las condiciones de temperatura, presión, catalizador utilizado y el porcentaje de rendimiento obtenido del CG.

Para la síntesis de carbonato de glicerol (CG) a partir de glicerol y carbonato de dimetilo (DMC), se seleccionó el procedimiento reportado por Ochoa-Gómez et al. (2009). Este método fue elegido debido a que ofrece un equilibrio adecuado entre rendimiento, simplicidad operativa y sostenibilidad del proceso. En esta ruta, el glicerol y el DMC reaccionan en una relación molar 3:1 a una temperatura de 75 °C, bajo presión atmosférica (0.1 MPa), empleando óxido de calcio (CaO) como catalizador heterogéneo. Dichas condiciones permiten obtener un rendimiento de 91 %, sin necesidad de disolventes orgánicos ni equipos de alta presión, lo que favorece un proceso más seguro, económico y alineado con los principios de la química verde.

El método de Ochoa-Gómez et al. (2009) se consideró más conveniente en comparación con las otras propuestas reportadas en la tabla 2. En primer lugar, algunos procedimientos, como los de Aresta et al. (2006), Iliham y Saka (2009) y Tan et al. (2010), requieren altas temperaturas ( $\geq 180$  °C) y presiones elevadas (hasta 5 MPa), lo cual incrementa el consumo energético y la complejidad del sistema experimental. En segundo lugar, varios estudios emplean catalizadores

enzimáticos o complejos metálicos (por ejemplo, Kim et al., 2007; Lee et al., 2010; Min & Lee, 2011), que presentan un costo elevado y demandan condiciones estrictas de operación, limitando su aplicación a gran escala.

Asimismo, se descartaron los métodos que utilizan disolventes tóxicos o de difícil manejo, como benceno o dimetilformamida (DMF), reportados por Martínez et al. (2021) y Souza et al. (2012a), debido a sus implicaciones ambientales y de seguridad. Finalmente, otros catalizadores propuestos, como las hidrotalcitas modificadas o los óxidos mixtos (por ejemplo, Bai et al., 2011; Kumar et al., 2012), implican procesos de síntesis complejos y menos reproducibles.

Tabla 2. Condiciones de síntesis de Glicerol y Carbonato de dimetilo (Sonnati et al., 2013)

Referencia	Relación de reactantes	Disolvente	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento CG (%)	Catalizador
(R. Grey, 1992)	2:1 (DMC-glicerol)	---	120	0.1	6	92	3.3 mol% de Bromuro de tetrabutil amonio
(Rokicki et al., 2005)	3:1 (DMC-glicerol)	---	75	0.1	3	97	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
(Aresta et al., 2006)	1:1 (DMC-glicerol)	---	180	5	15	65	6 mol% n-Bu <sub>2</sub> Sn (OMe) <sub>2</sub>
(Ochoa-Gómez et al., 2009)	3-5:1 (DMC-glicerol)	---	75	0.1	1.5	91	CaO
(Martínez et al., 2021)	2-5:1 (DMC-glicerol)	Benceno	60	0.1	2	95	4 mol% CaO
(Souza et al., 2012a)	5:1 (DMC-glicerol)	DMF	100	0.1	1	75	Mg-Al hidrotalcita no calcinada
(Bai et al., 2011)	2:1 (DMC-glicerol)	---	78	0.1	1	99	3% KF/hidroxiapatita
(Malyaadri et al., 2011)	5:1 (DMC-glicerol)	---	75	0.1	1.5	95	Mg/Al/Zr
(Kumar et al., 2012)	5:1 (DMC-glicerol)	DMF	100	0.1	0.5	79	Hidrotalcita hidromagnesita calcinada
(Kim et al., 2007)	1:1 (DMC-glicerol)	THF	60	0.1	30	99	Lipasa (Novozima 435)
(Lee et al., 2010)	10:1 (DMC-glicerol)	---	70	0.1	48	90	90 lipasa (Novozima 435)
(Tudorache et al., 2012)	10:1 (DMC-glicerol)	---	60	0.1	4	59	12 % lipasa ( <i>Aspergillus niger</i> )
(Min & Lee, 2011)	10:1 (DMC-aceite de maíz)	---	60	0.1	15	62	10 % lipasa (Novozima 435)
(Seong et al., 2011)	6:1 (DMC-aceite de soya)	Ter-butanol	60	0.1	48	92	10 wt% lipasa (Novozima 435)
(Ilham & Saka, 2009)	42:1 (DMC-aceite de colza)	DMC supercrítico	350	0.1	0.2	-	Ninguno
(Tan et al., 2010)	39:1 (DMC-aceite de maíz)	DMC supercrítico	380	0.1	0.5	-	Ninguno

El uso de CaO como catalizador proporciona alta actividad y selectividad, es económico, reutilizable y fácil de manejar, lo que facilita su implementación tanto en escala laboratorio como en procesos industriales. Por estas razones, el método de Ochoa-Gómez et al. (2009) representa una alternativa confiable, eficiente y ambientalmente responsable para la producción de carbonato de glicerol.

Diversos estudios han evaluado la actividad de catalizadores básicos sólidos, estableciendo que su eficacia sigue el orden:  $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{CaCO}_3$  (Kouzu et al., 2008), lo que confirma la idoneidad del CaO como catalizador para este tipo de reacciones. No obstante, su actividad catalítica depende fuertemente de la pureza del material, ya que el CaO tiende a reaccionar con la humedad del aire y el  $\text{CO}_2$  atmosférico, formando hidróxido de calcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  y carbonato de calcio  $[\text{CaCO}_3]$ , respectivamente.

Ochoa-Gómez et al., 2009, demostraron experimentalmente que el CaO impuro presenta menores conversiones y rendimientos (74 % y 64 %, respectivamente) en comparación con un CaO obtenido por calcinación a 900 °C (94 % de conversión y 91.1 % de rendimiento). En su estudio, la calcinación del  $\text{CaCO}_3$  a 900 °C durante toda la noche permitió obtener un CaO de alta pureza, lo que se tradujo en una mayor eficiencia y estabilidad catalítica durante la reacción.

### **1.2.2 Reactividad del CG**

Además de su origen biológico y su síntesis relativamente simple, el carbonato de glicerol presenta una notable reactividad gracias a la existencia, de un grupo hidroxilo primario y de un grupo 2-oxo-1,3-dioxolano (ODO), en la misma molécula.

El CG tiene sitios electrofílicos y nucleofílicos (Figura 13): tres sitios electrófilos que son el carbono del carbonilo y los dos carbonos alquilenos del grupo ODO, y un sitio nucleofílico que es el oxígeno del grupo hidroxilo (Selva & Fabris, 2009).

El grupo hidroxilo del carbonato de glicerol permite unir la molécula con otra sin degradar el grupo ODO. Esta es una forma obvia de incorporar la funcionalidad ODO en una nueva molécula.

Debido a esta rica reactividad, el CG podría usarse como componente biológico para la síntesis de sustancias químicas más complejas (Sonnati et al., 2013).

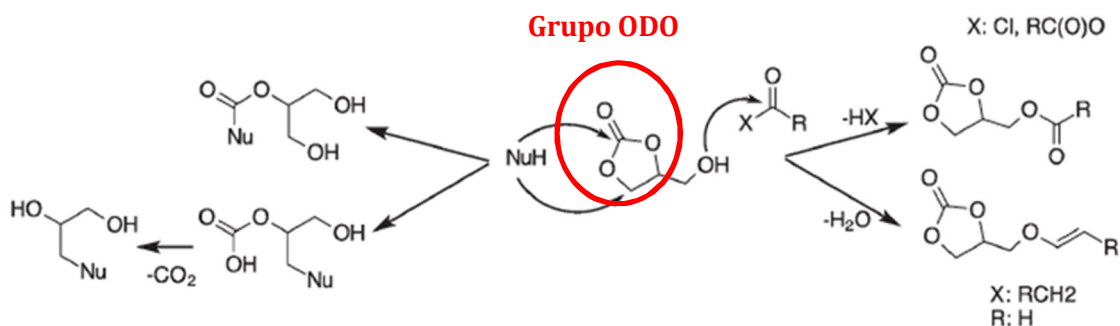
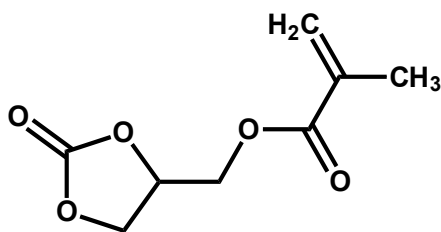


Figura 13. Múltiple reactividad del Carbonato de glicerol (Selva & Fabris, 2009).

### 1.3 Carbonato de glicerol acrilatado (CGA)

Los monómeros de carbonatos cíclicos han sido estudiados desde la década de 1950 (Fegley & Rowland, 1952). Varios autores y empresas han publicado diferentes vías sintéticas sobre la función de los carbonatos cíclicos y su inserción en monómeros (Katz, 1987). Entre estos monómeros, el metacrilato-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il) de metilo o Carbonato de glicerol acrilatado (también llamado carbonato de glicerol acrilatado CGA, Figura 14) es el monómero más estudiado para la síntesis de polímeros con carbonato cíclico funcionalizado (Camara et al., 2014).

La reactividad alta de los monómeros de carbonato metacrilato cíclico se presenta tanto para fotopolimerizaciones como para polimerizaciones radicales térmicas (Morales-Cerrada et al., 2021).



Carbonato de glicerol acrilatado  
Figura 14. Carbonato de glicerol acrilatado (CGA)

Camara *et al.* (2014), estudiaron la copolimerización por radicales del carbonato de glicerol acrilatado (CGA) y demostraron que el grupo carbonato incrementa la reactividad del doble enlace metacrílico. Así, la polimerización del CGA fue 1.7 veces más rápida que la del metacrilato de metilo (MMA). Asimismo, observaron que la homopolimerización del CGA puede inducir la gelificación, dependiendo de la concentración del monómero y del disolvente empleado. El dimetilsulfóxido (DMSO), utilizado como disolvente, mostró un comportamiento favorable, ya que no se observó gelificación hasta una concentración de  $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En contraste, al utilizar tolueno, acetonitrilo o metiletilcetona, la gelificación se produjo a concentraciones más bajas. Este fenómeno se atribuye a la reacción de transferencia de hidrógeno del radical del carbonato cíclico al radical metacrílico, lo que permite la combinación del radical del carbonato cíclico con otro radical metacrílico y, posteriormente, su entrecruzamiento. (Morales-Cerrada et al., 2021).

Se han realizado estudios de la copolimerización de CGA con acrilato de butilo (BA), metacrilato de metilo (MMA) para obtener polímeros reticulables. Se utilizaron diferentes proporciones de BA y MMA para evaluar el efecto sobre las propiedades termomecánicas (Morales-Cerrada et al., 2021).

Camara *et al.* (2014), estudiaron la copolimerización de CGA con acrilato de butilo (BA) y metacrilato de metilo (MMA), así como su reticulación con tris-(2-aminoetil) amina (TAEA), con el propósito de producir termoestables híbridos de hidroxietano-acrilato. El grupo carbonato facilitó la reacción con la amina para formar un enlace de uretano sin recurrir a isocianatos tóxicos y dañinos. En el copolímero obtenido se evaluaron las propiedades de adherencia y dureza, considerando su potencial de aplicación en recubrimientos.

Por su parte, Park *et al.* (2001) sintetizaron copolímeros de CGA y una mezcla de metacrilato de metilo con acrilato de etilo (MMA-EA) a distintas concentraciones. Para ello, se prepararon películas a partir de mezclas de MMA-EA al 2 % y al 5 % en solución de N,N-dimetilformamida (DMF), depositadas sobre placas de vidrio y secadas al vacío durante tres días a temperatura ambiente. Las pruebas de claridad óptica, junto con el análisis DSC, demostraron que las mezclas eran miscibles en todo el rango de composición.

## 1.4 Polímeros base biológica

Hoy en día, el desarrollo de productos químicos de base biológica y de alto valor añadido que sustituyan las moléculas derivadas del petróleo, es uno de los principales objetivos de la comunidad científica y la industria (De la Cruz-Martínez et al., 2019).

Durante las últimas décadas, se han realizado grandes esfuerzos para pasar de una industria basada en el petróleo a biorrefinerías con el fin de satisfacer las demandas sociales de un desarrollo económico sostenible y respetuoso con el medio ambiente (Esposito & Antonietti, 2015; Liu et al., 2017).

En este contexto, nuevas moléculas derivadas de la biomasa residual como las que se muestran en la Figura 15, se han utilizado como monómeros para la producción de polímeros ya sea como disolventes (Camp, 2018; Clarke et al., 2018; Farrán et al., 2015), y como intermediarios químicos (Mika et al., 2018; Van Putten et al., 2013). Sin embargo, las biorrefinerías aún enfrentan desafíos significativos, entre ellos la carencia de tecnologías adecuadas para obtener materiales de partida versátiles a partir de materias primas renovables, cuya complejidad química dificulta su aprovechamiento.

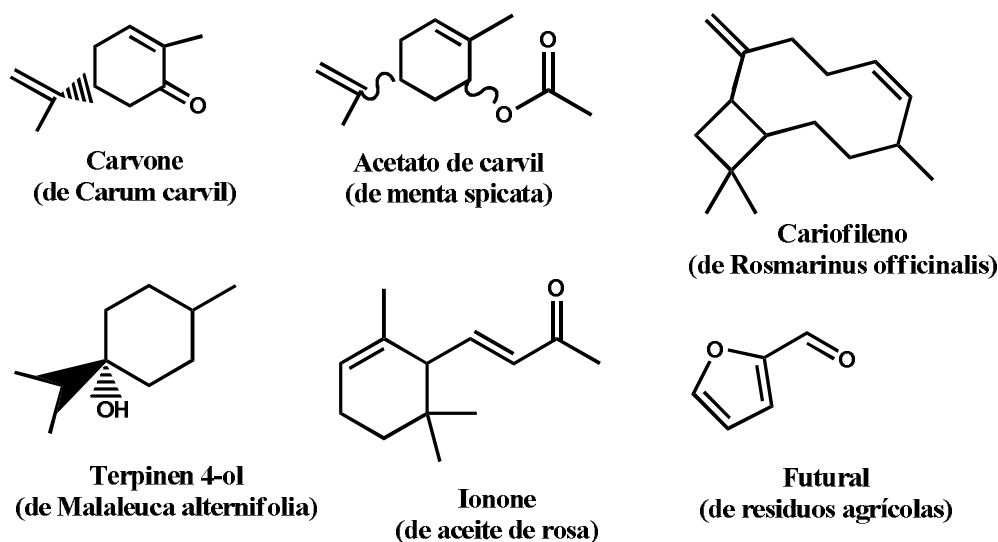


Figura 15. Algunas estructuras de soporte (scaffolds) naturales representativos (Lillie et al., 2017; Martín & Kleij, 2016; Van Zee & Coates, 2015),

Bajpai, (2019) define a los polímeros de base biológica (polímeros biobasados) como aquellos polímeros sostenibles producidos a partir de recursos renovables, como la biomasa, en lugar de utilizar recursos fósiles convencionales como el petróleo y el gas natural. Su producción se fundamenta principalmente en procesos biológicos y bioquímicos. Se caracterizan por su carácter de carbono neutral o de compensación de carbono, en el que la concentración de dióxido de carbono atmosférico no aumenta ni siquiera después de su incineración.

Los polímeros de base biológica se elaboran a partir de ingredientes naturales u orgánicos, como el almidón de maíz, patata, tapioca, arroz o trigo (Narayan, 2006). También se pueden fabricar a partir de aceites, como el de semillas de palma, linaza o soya, o de productos de fermentación, como el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxialcanoato (PHA) y el polihidroxibutirato (PHB) (Greene, 2014).

Algunos otros, se pueden sintetizar a partir de aceites vegetales carbonatados, actualmente, son estudiados poliuretanos libres de isocianatos a partir del aceite de linaza y otros aceites, provenientes de fuentes naturales (Martínez et al., 2021).

Hay diferentes tipos de polímeros biodegradables, capaces de descomponerse en una variedad de entornos, incluidos el suelo, el aire o el compost. Estos polímeros biodegradables se obtienen principalmente a partir de maíz, caña de azúcar, trigo, celulosa, colágeno, caseína, soya o triglicéridos (Greene, 2014).

A continuación, se mencionan algunos trabajos sobre polímeros de base biológica obtenidos a partir del aceite de soya epoxidado y acrilatado (ASEA), así como una descripción general de las propiedades reportadas.

### **1.4.1 Polimetacrilatos**

Los polimetacrilatos son polímeros ampliamente utilizados en aplicaciones de recubrimiento debido a su fácil producción, bajo costo y propiedades favorables, entre las que destacan su relativamente alta estabilidad térmica, resistencia a la ruptura y transparencia. Varias de estas propiedades pueden mejorarse mediante procesos de reticulación con distintos acrilatos.

El ASEA es uno de los monómeros que se han estudiado para la síntesis de polímeros, como los polimetacrilatos y los poliuretanos, así como de otros materiales, como polioles.

Fu et al., (2010), sintetizaron el ASEA a partir de la reacción entre ácido acrílico y aceite de soya epoxidado (ASE) en una relación molar de grupos epoxi y ácido acrílico 1:1.1 utilizando trifenilfosfina como catalizador en una concentración del 1.5% del peso total de ASE y ácido acrílico. Asimismo, prepararon una resina acrilatada mediante la mezcla de ASEA con un comonomero de estireno de bajo peso molecular, empleando el peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador. Se evaluaron sus propiedades térmicas, mecánicas y de biodegradabilidad.

Por su parte, Saithai et al. (2013) realizaron un estudio del efecto del número de grupos acrilato presentes en el ASEA sobre el grado y densidad de reticulación, así como la temperatura de transición vítrea del copolímero generado del ASEA con poli(metacrilato de metilo) PMMA. La preparación del copolímero se realizó mezclando un 50% en peso de metacrilato de metilo (MMA), un 50% en peso de ASEA y un 1% en peso de peróxido de benzoílo como iniciador. Los resultados mostraron que la  $T_g$  depende directamente del número de grupos acrilato: a mayor cantidad, se obtiene un mayor grado de reticulación y una  $T_g$  más alta

C. Zhang et al. (2015) prepararon polímeros biorenovables a partir de ASEA y vainillina metacrilada (MV) mediante polimerización por radicales libres. Estudiaron el efecto de la relación ASEA/MV sobre las propiedades termomecánicas de los copolímeros y concluyeron que el aumento del contenido de MV se traduce en un aumento del módulo de almacenamiento, la temperatura de transición vítrea, el módulo de Young y la resistencia a la tracción. Sin embargo, tanto la estabilidad térmica como la elongación disminuyeron, al aumentar el contenido de MV. Las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica de los copolímeros generados, los convierten en candidatos idóneos para aplicaciones en materiales compuestos avanzados.

### **1.4.2 Poliuretanos acrilatados**

Algunos estudios como los de Li et al. (2021), desarrollaron un revestimiento para madera a base de agua, amigable con el medio ambiente. Sintetizaron una resina de acrilato de poliuretano (PUA) a base de agua a partir de ASEA y de triacrilato de pentaeritritol (PETA), logrando su curado rápido con una fuente de luz LED UV de 395 nm. La resina de acrilato de poliuretano (PUA) exhibió buena dureza, adhesión, brillo, flexibilidad, resistencia al desgaste y a la intemperie, lo que resultó muy prometedor en el campo de los revestimientos para madera.

Wu et al. (2018) prepararon una resina acrilato-epoxi verde, abriendo el anillo del aceite de soya epoxidado; la resina obtenida presentaba una viscosidad baja y buenas propiedades térmicas. Debido a que los grupos acrilato y epoxi presentes en el aceite de soya epoxidado acrilatado son altamente reactivos, se puede obtener un polímero de red flexible al mezclarlo con otros componentes. Además, la cadena larga de ácidos grasos no polares de ASEA hace que el recubrimiento tenga excelentes propiedades térmicas, tenacidad y estabilidad en el almacenamiento, lo que también ha atraído gran atención en el campo del acrilato de poliuretano (Li et al., 2018).

## **1.5 Aceites vegetales**

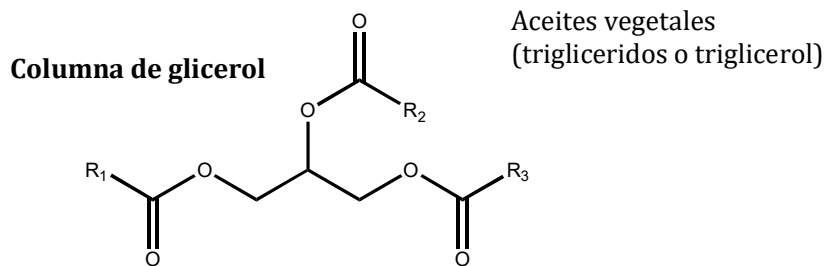
Los principales constituyentes de los aceites vegetales son los triacilglicerol (triglicéridos), que son el producto de la esterificación del glicerol con tres ácidos grasos. Los ácidos grasos representan el 95% del peso total de los triglicéridos y su contenido es característico de cada aceite vegetal. Las estructuras de algunos ácidos grasos estudiados con frecuencia se presentan en la Figura 16. Como sugiere el nombre, los aceites vegetales se extraen de las semillas de plantas y sirven como fuente de energía para el proceso de germinación.

Los aceites vegetales, tanto de plantas (como los de soya, palma, linaza y girasol) como de animales (como los de pescado), son recursos valiosos para la preparación de una variedad de polímeros (Meier et al., 2007). Debido a su disponibilidad universal, biodegradabilidad inherente y bajo precio, los aceites vegetales se han convertido en un área de gran interés para la investigación académica e industrial como productos químicos de plataforma para la síntesis de materiales poliméricos (Miao et al., 2014).

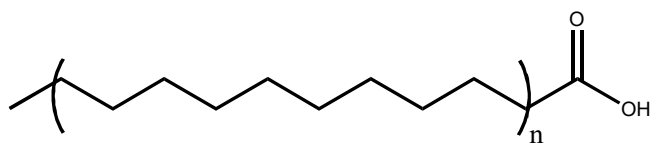
Algunas características importantes que se pueden mencionar de los aceites vegetales son:

- (1) Son precursores de cadenas monoméricas que pueden usarse para sintetizar varios polímeros, incluidos poliuretano, poliéster, poli éter y poliolefina.
- (2) Los aceites vegetales son adecuados para la síntesis de polímeros hidrófobos.
- (3) Los aceites vegetales son adecuados para producir monómeros con estructuras similares a los monómeros derivados del petróleo (Miao et al., 2014).

Los aceites vegetales, obtenidos principalmente de frutas y semillas oleaginosas, son grasas líquidas a temperatura ambiente y constituidas por una mezcla de lípidos, especialmente triglicéridos.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cadenas de cadenas grasas



Cadenas insaturadas de ácidos grasos

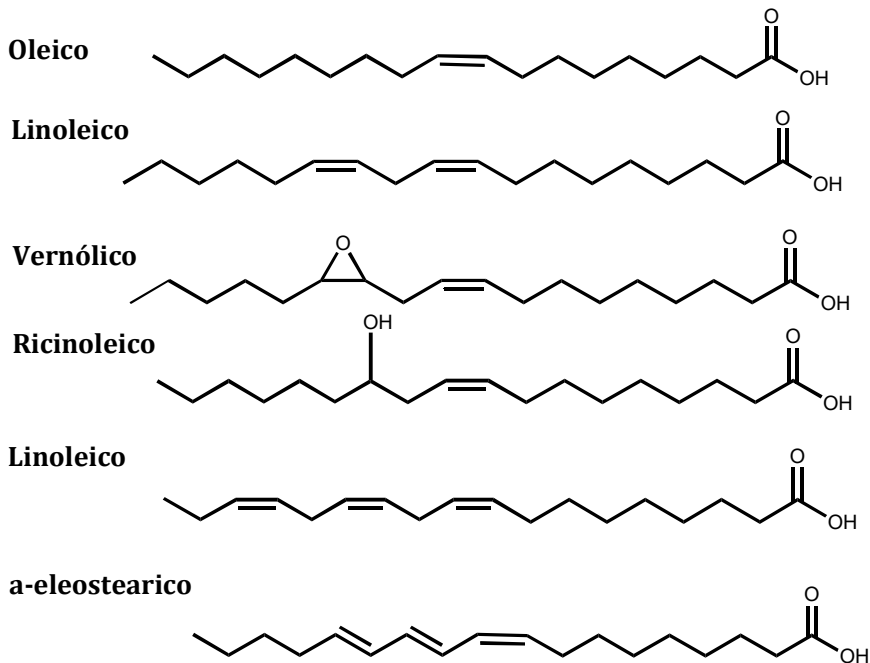


Figura 16. Tipos de aceites vegetales (Montero & Meier, 2011).

Recientemente, se revisó la aplicación de los triglicéridos en la ciencia de los polímeros, centrándose en los sistemas reticulados para aplicaciones de recubrimientos y resinas, con la conclusión de que se espera que los triglicéridos desempeñen un papel clave durante el siglo XXI para sintetizar polímeros a partir de fuentes renovables (Güner et al., 2006). Además de estos sistemas reticulados, se pueden obtener polímeros lineales procesables a partir de aceites vegetales.

Dado que los aceites de triglicéridos varían ampliamente en sus propiedades físicas según la composición de sus ácidos grasos, la elección del aceite de triglicéridos es importante para las propiedades del polímero.

El aceite de linaza, por ejemplo, se utiliza habitualmente para la preparación de aglutinantes de pintura, ya que está compuesto por ácidos grasos insaturados reactivos que se endurecen mediante la oxidación atmosférica.

El aceite de ricino es un reactivo importante para las redes de polímeros Interpenetrantes (IPN) porque contiene grupos hidroxilo capaces de reaccionar con grupos isocianato y carboxilo. Mediante simulaciones por computadora y el análisis de la conectividad molecular, es posible seleccionar la distribución de ácidos grasos del aceite para obtener polímeros con estructuras lineales, ramificadas o reticuladas (Wool et al., 2002). Con los materiales preparados de este modo se pueden producir adhesivos sensibles a la presión, elastómeros y cauchos.

Los aceites vegetales tienen varios sitios reactivos para su funcionalización, como los grupos éster y los dobles enlaces que se encuentran en los ácidos grasos insaturados, que pueden modificarse químicamente mediante reacciones de acrilatación, transesterificación, metátesis y epoxidación, que permiten que los triglicéridos se transformen en monómeros polimerizables (Tan & Chow, 2010). La epoxidación es una reacción favorita en la química orgánica porque los anillos epoxi son excelentes intermedios de reacción que pueden transformarse en una amplia variedad de grupos funcionales. La oxidación de los dobles enlaces presentes en los triglicéridos con moléculas como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) o los perácidos, da lugar a aceites vegetales epoxidados, que son útiles en la síntesis de monómeros y en la preparación de polímeros gracias a su bajo costo y baja toxicidad y a la posibilidad de su producción a gran escala (Tang et al., 2018).

### 1.5.1 Aceite de soya

La soya se ha convertido en uno de los productos agrícolas más consumido, es utilizado en todo el mundo como ingrediente en la alimentación humana y animal.

Los granos de soya contienen entre el 18% y el 21% de su aceite en peso. La soya se valora por su composición única y su uso versátil, ya que se utiliza tanto en alimentos como en materiales industriales. Es considerada de mayor potencial para convertirse en la fuente de proteína vegetal más importante para el ser humano (Henderson, 2017).

El aceite de soya contiene más de cuatro dobles enlaces por molécula, Figura 17 (Zhang et al., 2015), pero estos dobles enlaces no son muy activos para la polimerización típica de radicales libres, por lo que, los dobles enlaces deben convertirse en grupos funcionales más reactivos, como grupos epóxido, grupos acrilato, grupos hidroxilo e incluso en algunos triglicéridos bromoacrilados (Sinadinović-Fišer et al., 2001).

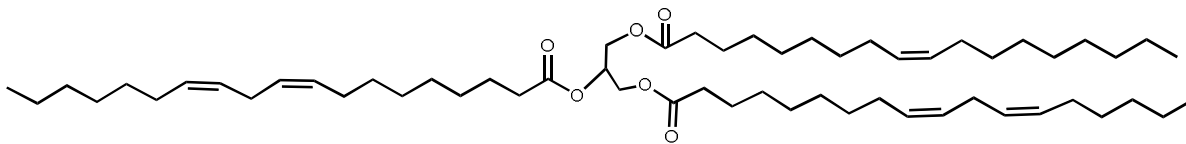


Figura 17. Estructura representativa del aceite de soya

- **Epoxidación**

La reacción de epoxidación de aceites vegetales está implicada, directa o indirectamente, en la producción de diversos materiales, como los polioles, poliaminas, poliésteres, resinas epóxicas, poliuretanos, entre otros. Uno de los métodos más comunes de epoxidación de aceites vegetales es la reacción de Prilezhaev, una oxidación que ocurre entre los dobles enlaces del aceite y un perácido para generar el anillo oxirano (grupo epoxi). La epoxidación es catalizada principalmente por ácidos, enzimas o resinas de intercambio iónico (Santiago & Barrera, 2022). Los grupos epóxidos son anillos de tres miembros altamente reactivos, son muy susceptibles al

ataque nucleofílico, lo que permite producir gran cantidad de materiales mediante la apertura del anillo (Singh et al., 2020).

El aceite de soya epoxidado (ASE) mostrado en la Figura 18, se produce desde hace 30 años y se encuentra disponible bajo diversos nombres comerciales (Saithai et al., 2013).

La apertura de anillo de oxirano del aceite de soya epoxidado (ASE) es un método comúnmente utilizado para preparar polioles (Lozada et al., 2009; Souza et al., 2012b).

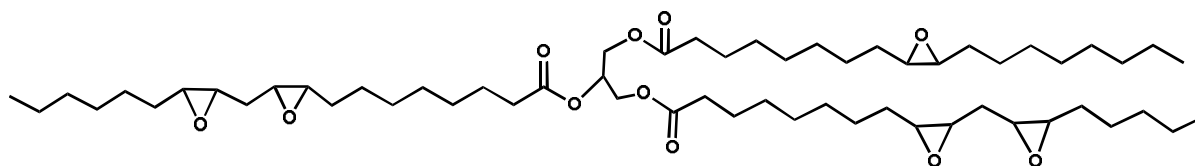


Figura 18. Estructura representativa de aceite de soya epoxidado, ASE

Petrovic desarrolló una amplia gama de poliuretanos PU, desde blandos y gomosos, hasta duros y vítreos a partir del aceite de soya epoxidado. Estudió el efecto del grado de reticulación y las propiedades del polímero en la síntesis de poliuretano con un tipo de triglicérido y diisocianato seleccionado (Guo et al., 2000; Petrović et al., 2000).

También, el aceite de soya epoxidado se ha polimerizado para formar materiales plásticos como resinas de co-estireno/divinilbenceno (Li et al., 2001; Li & Larock, 2002), resinas alílicas termoestables (Luo et al., 2011), una resina compuesta para moldeo de láminas (Lu et al., 2005) y un hidrogel (Xu et al., 2008), o incluso compuestos poliméricos, como un nanocompuesto de arcilla orgánica (Tanrattanakul & Saithai, 2009), y compuestos reforzados con fibra (Khot et al., 2001).

Cakmakli et al. (2004), plantean que los aceites vegetales se autooxidaban al exponerse a la luz solar en presencia de aire durante un período determinado, generando epóxidos, peróxidos e hidroperóxidos en sus cadenas moleculares. Además, estos aceites pueden copolimerizarse mediante injerto por polimerización por radicales libres con otros monómeros, como el metacrilato de metilo y el estireno.

- **Acrilatación**

La acrilatación de aceites vegetales epoxidados, es una de las técnicas interesantes para preparar polímeros. Se ha investigado la funcionalidad de los grupos acrilato, observando que los triglicéridos acrilados pueden homopolimerizarse o copolimerizarse con estireno. En estos polímeros, la resistencia a la tracción y el módulo aumentaron de manera exponencial a niveles bajos de funcionalidad de acrilato, mientras que, a niveles más altos de funcionalidad, el incremento fue lineal (La Scala & Wool, 2005).

Se ha encontrado que el aceite de soya epoxidado acrilatado muestra propiedades mecánicas más altas que el aceite de soya epoxidado (Tanrattanakul & Saithai, 2009), esta es la razón por la que en este trabajo se estudiará la polimerización del aceite de soya epoxidado acrilatado con el carbonato de glicerol acrilatado (CGA) para identificar el efecto en sus propiedades térmicas del polímero generado.

#### **1.5.1.1 Aceite de soya epoxidado acrilatado (ASEA)**

Las resinas a base de triglicéridos son una alternativa atractiva a resinas a base de petróleo debido a que son económicas, tienen buenas propiedades y se derivan de recursos renovables.

Además, la llegada de la tecnología de ingeniería genética, que puede cambiar drásticamente la composición de ácidos grasos de triglicéridos en aceites vegetales, ofrece un gran potencial para mejorar de forma económica las propiedades de estos polímeros.

Sin embargo, a diferencia de las resinas a base de petróleo, los reticulantes de triglicéridos tienen una amplia distribución de funcionalidades que van de cero a nueve grupos polimerizables por molécula (K. Liu, 1997). El ASEA es análogo a los ésteres vinílicos (VE) y los poliésteres insaturados (UPE), (Malik et al., 2007) y tiene múltiples sitios funcionales por molécula (Figura 19), lo que permite que las resinas se entrecrucen.

El ASEA se puede polimerizar a través de sus grupos terminales de acrilato reactivo y un iniciador de polimerización de radicales libres, incluidos iniciadores ultravioleta o bien, curado por haz de electrones apropiado o radiación de alta energía. En la literatura se han reportado diversos trabajos sobre su síntesis, caracterización y curado (Behera & Banthia, 2008).

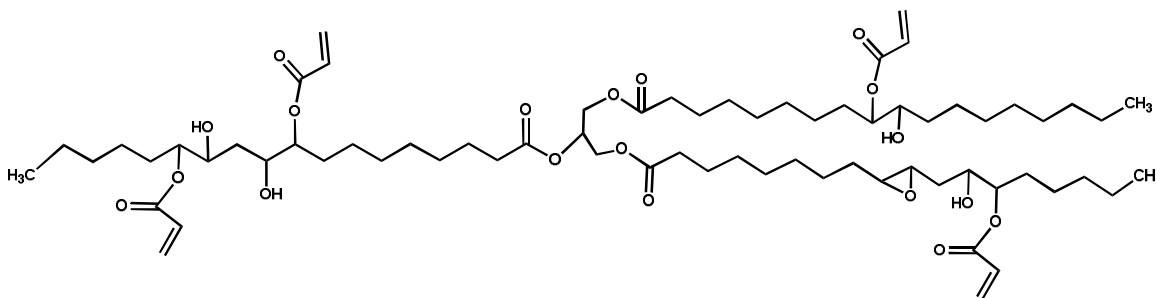


Figura 19. Aceite de soya epoxidado acrilatado ASEA

Scala y Wool estudiaron el efecto de la funcionalización química estireno y ASEA sobre las propiedades mecánicas, viscoelásticas, estabilidad térmica y curado con diferentes relaciones (S. Khot et al., 2001). Mediante análisis dinámico mecánico, determinaron que tanto el módulo de almacenamiento y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) aumentaban al aumentar el contenido de estireno en los copolímeros desarrollados (Sharma & Kundu, 2006).

En algunos otros trabajos se copolimerizó el ASEA con poli (metacrilato de metilo)(Li et al., 2010), lo que resultó en que las propiedades mecánicas de un copolímero ASEA-co-PMMA fueron superiores a las de su homopolímero de ASEA. Además, se reportó que el copolímero ASEA-co-PMMA presenta una estabilidad térmica buena debido a la estructura de red formada (Saithai et al., 2013).

## 1.6 Técnicas de caracterización

### 1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

Una de las técnicas de caracterización más utilizadas en la identificación de materiales es sin duda la espectroscopia de infrarrojo, ya que nos muestra los grupos funcionales presentes en los materiales, adicional, a que es una técnica complementaria para el reconocimiento de las moléculas sintetizadas. Se utilizó en todas las etapas de síntesis, en el seguimiento de las reacciones de carbonatación, acrilatación y polimerización.

- **Fundamento**

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), más comúnmente conocida como espectroscopía de infrarrojo, se ha consolidado como una herramienta clave para la caracterización e identificación de materiales poliméricos. Esta técnica se fundamenta en la interacción de la radiación electromagnética del rango infrarrojo ( $13300$  a  $20\text{ cm}^{-1}$ ) con la materia. Dicha radiación genera transiciones vibracionales y rotacionales características, que permiten reconocer la estructura química de las moléculas analizadas.

El espectro infrarrojo de cualquier sustancia es como la huella digital de los humanos: cada grupo químico del polímero (o aditivo) tiene un patrón de absorción de IR característico que puede correlacionarse con su estructura molecular (Naranjo et al., 2008).

Para que una molécula pueda absorber radiación en la región infrarroja, es necesario que, durante sus vibraciones o rotaciones, se produzca una variación neta en su momento dipolar. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos (Skoog et al., 2019).

La técnica presenta un amplio potencial para la caracterización de polímeros y aditivos, ya que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de manera rápida y sencilla, además de requerir un equipo de bajo costo.

- **Espectros infrarrojos**

Los grupos vibracionales en la región del infrarrojo absorben radiación en un rango específico de longitudes de onda, que puede verse modificado por la influencia de grupos vecinos. Cada molécula genera un espectro de absorción único y característico, lo que permite considerarlo como una “huella digital” molecular. En el caso de mezclas, los espectros resultan de la superposición de los espectros de los compuestos presentes; sin embargo, a menudo es posible distinguir los constituyentes individuales mediante la identificación de sus máximos de absorción.

En la Figura 20 se resumen las regiones de absorción de algunos grupos, como alcoholes, hidroxilos, carbonilos, olefinas y compuestos aromáticos insaturados. La franja comprendida

entre 6 y 15  $\mu\text{m}$  es altamente dependiente del entorno molecular y se conoce comúnmente como la región de la huella digital.

Aunque la espectroscopía infrarroja se usa principalmente para identificar estructuras, también permite cuantificar mezclas complejas mediante máximos de absorción, cuyas intensidades son proporcionales a la concentración de la especie absorbente.

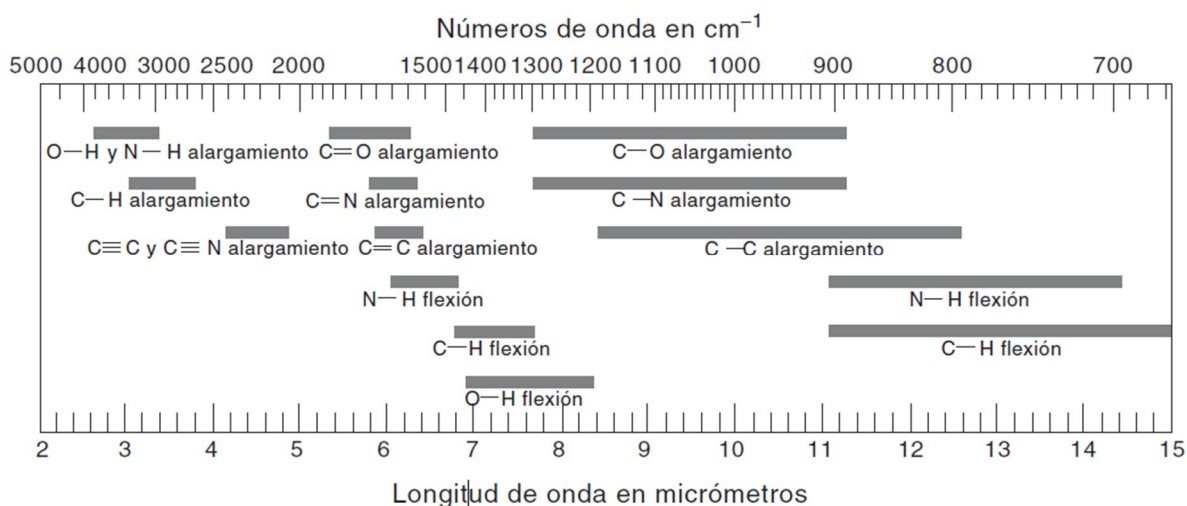


Figura 20. Correlaciones sencillas entre vibraciones de grupos y regiones de absorción infrarroja (Gary D. Christian, 2009).

### Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de vibraciones y rotaciones alrededor de los enlaces.

Estas vibraciones se clasifican en dos categorías fundamentales: estiramiento y flexión. En el primer caso, se produce una variación continua de la distancia interatómica a lo largo del eje que une a los átomos. En las vibraciones de flexión, en cambio, lo que cambia es el ángulo entre dos enlaces, y se distinguen cuatro tipos principales: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión.

### 1.6.1.1 Espectrómetro de infrarrojo

Un espectrómetro de infrarrojo mide el espectro de absorción de un material se representa esquemáticamente en la Figura 21, comprende los siguientes componentes principales: Fuente de infrarrojos, divisor de haz, compartimento de muestra, detector y unidad de proceso de señal.

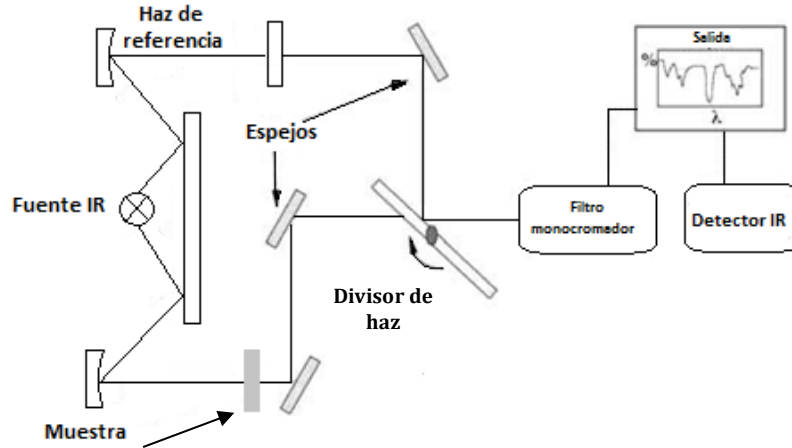


Figura 21. Diagrama esquemático de un espectrómetro de infrarrojo (Naranjo et al., 2008).

**Fuentes de infrarrojos:** Normalmente, la fuente de IR es un material refractario calentado a alta temperatura mediante un filamento metálico, generalmente de níquel-cromo.

La radiación IR emitida por la fuente depende de su temperatura; la energía IR emitida disminuye drásticamente a medida que disminuye la temperatura de la fuente. Los principales materiales refractarios utilizados son:

- a) GLOBALAR: Barra sinterizada de carburo de silicio.
- b) NERNST: Un tubo de circonio e itrio.
- c) EVER GLO: Esta fuente utiliza la radiación IR emitida por un cuerpo negro.
- d) Filamento de tungsteno.

**Divisor de haz:** El divisor de haz es un espejo semitransparente en movimiento donde se produce el fenómeno de interferencia, y toda la longitud de onda de la radiación IR se codifica

en un interferograma mediante una transformada de Fourier. Después de la interacción con la muestra, el interferograma puede decodificarse en el espectro de absorción IR mediante una deconvolución de Fourier.

**Detectores:** El detector es el componente del espectrofotómetro FTIR que registra los espectros IR de absorción de la muestra. Los detectores más importantes utilizados en los instrumentos FTIR son: DTGS/KBr, DTGS/CsI y DTGS/Polietileno.

### 1.6.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de gran utilidad, ya que permite localizar los hidrógenos en la estructura química del carbonato de glicerol y del carbonato de glicerol acrilatado, lo que, a su vez, nos ayuda a confirmar la obtención de dichas moléculas.

#### Fundamento

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en medir la absorción de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias, de alrededor de 4 a 900 MHz (Valencia-Bermúdez, 2020).

La RMN es una técnica espectroscópica basada en la absorción de energía por ciertos núcleos atómicos al exponerlos a radiación de radiofrecuencia. La interacción de esta radiación con un campo magnético externo induce transiciones entre los distintos niveles de energía asociados a las orientaciones del espín nuclear.

Esta técnica permite a químicos y bioquímicos analizar y definir con detalle la estructura de las moléculas y permite determinar la estereoquímica del esqueleto carbonado.

Algunos núcleos atómicos presentan un giro alrededor de su eje. Debido a su carga positiva, estos núcleos en rotación se comportan como pequeños imanes en barra, que interactúan con un campo magnético externo, denotado por  $B_0$ . No todos los núcleos actúan de esta manera, pero afortunadamente, el hidrógeno ( $^1\text{H}$ ) y el núcleo del carbono ( $^{13}\text{C}$ ) tienen espines (McMurry, 2008).

En ausencia de un campo magnético externo, los espines de los núcleos magnéticos presentan orientaciones aleatorias. Sin embargo, al situar una muestra que contiene dichos núcleos entre los polos de un imán potente, estos adoptan orientaciones definidas. Por ejemplo, un núcleo de  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$  en rotación puede alinearse con (paralelo al) o contra (antiparalelo al) el campo externo. Estas dos configuraciones no poseen la misma energía; la orientación paralela tiene una energía ligeramente menor, lo que la hace ligeramente más favorecida.

La Figura 22 muestra (a) donde los espines nucleares se orientan de manera aleatoria en la ausencia de un campo magnético externo, pero (b) tienen una orientación específica en la presencia de un campo externo,  $B_0$ . Los espines de color rojo están alineados paralelamente al campo externo, mientras que los azules están antiparalelos.

La frecuencia exacta necesaria para la resonancia depende de la intensidad del campo magnético externo y de la identidad de los núcleos.

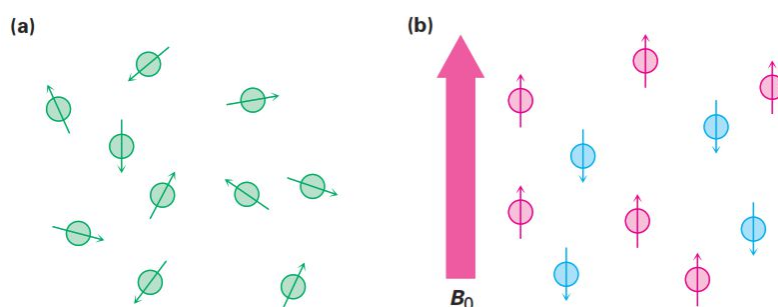


Figura 22. Orientación de los espines RMN (McMurry, 2008).

Si los núcleos alineados reciben radiación electromagnética de la frecuencia correcta, absorben energía y los que estaban en el estado de menor energía invierten su espín para pasar al estado de mayor energía. Este fenómeno corresponde a la resonancia magnética nuclear, nombre que se debe justamente a esa condición de resonancia.

Cuando se aplica un campo magnético intenso, la separación de energía entre los dos estados de espín aumenta, por lo que se requiere radiación de mayor frecuencia (y, por ende, de mayor energía) para inducir la inversión del espín Figura 23 c). En contraste, con un campo magnético

más débil, la diferencia energética es menor y la transición entre estados de espín nuclear puede lograrse con radiación de menor energía, Figura 23 **b**).

No solo los núcleos de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  presentan resonancia magnética nuclear (RMN); cualquier núcleo con un número impar de protones (como  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) o de neutrones (como  $^{13}\text{C}$ ) exhibe propiedades magnéticas.

En la práctica, se emplean imanes superconductores capaces de generar campos de hasta 21.2 T, aunque los más comunes se encuentran entre 4.7 y 7.0 T. En una fuerza de campo magnético de 4.7 T, llamada energía de radiofrecuencia (rf) a los 200 MHz pone en resonancia un núcleo de  $^1\text{H}$ , y una energía de rf de 50 MHz pone en resonancia un núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

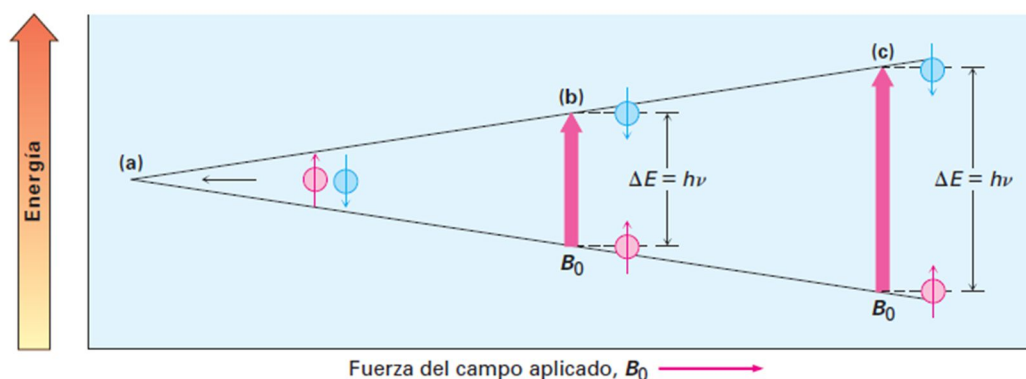


Figura 23. La diferencia de energía  $E$  entre los estados de espín nucleares depende de la fuerza del campo magnético aplicado (McMurry, 2008).

### Procedimiento de prueba

La prueba consiste en disolver una muestra orgánica en un disolvente adecuado (por lo general cloroformo deuterado,  $\text{CDCl}_3$ , el cual no tiene hidrógenos), y se coloca en un tubo de vidrio delgado entre los polos de un imán, como se muestra en la Figura 24.

En un campo magnético intenso, los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  pueden alinearse en dos orientaciones posibles. Al irradiar la muestra con una energía de radiofrecuencia constante y variar la intensidad del campo aplicado, cada núcleo entra en resonancia en un punto específico. La absorción se registra mediante un detector sensible, cuya señal electrónica se amplifica y se presenta en forma de espectro

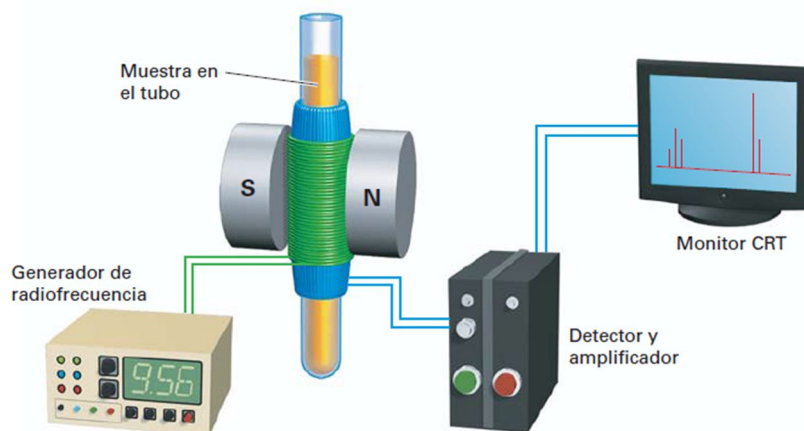


Figura 24. La operación esquemática de un espectrómetro de RMN (McMurry, 2008).

### 1.6.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman proporciona información sobre las vibraciones fundamentales de los materiales empleados para elucidar la estructura molecular.

La espectroscopia vibratoria puede llevar a cabo desde una simple prueba de identificación hasta un análisis cualitativo y cuantitativo de espectro completo en profundidad. Las muestras pueden examinarse a granel o en cantidades microscópicas en un amplio rango de temperaturas y estados físicos (por ejemplo, gases, líquidos, látex, polvos, películas, fibras o como superficie o capa incrustada).

La espectroscopía Raman y la de IR medio son técnicas complementarias y, por lo general, ambas son necesarias para medir completamente los modos vibracionales de una molécula. Aunque ambas vibraciones pueden estar activas tanto en Raman como en IR, estas se originan en procesos distintos. En general, la espectroscopia Raman es mejor para vibraciones simétricas de grupos no polares, mientras que la espectroscopia IR es mejor para vibraciones asimétricas de grupos polares (Larkin, 2017).

La espectroscopía Raman mide la diferencia de energía entre los modos de vibración analizando la luz dispersada. La dispersión se produce cuando un fotón polariza la nube de electrones de una molécula y la eleva a un estado de energía "virtual". La dispersión Raman se produce

cuando los fotones cambian su energía durante el proceso. Esto se debe a que la molécula activada se relaja y pasa a un estado de vibración superior o inferior al que tenía originalmente.

El principio físico de esta técnica se basa en el efecto Raman, descubierto por C. V. Raman, que consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente. Durante este proceso, la radiación cambia de frecuencia al intercambiar energía con la materia, según la ecuación de energía de los fotones.

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

Ecuación 1

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la luz incidente.

La dispersión Raman se denomina "Stokes" cuando la luz dispersada pierde energía. La dispersión. El procedimiento consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre la muestra. La mayor parte se dispersa elásticamente (Rayleigh), pero una fracción se dispersa inelásticamente, lo que provoca un cambio de frecuencia. Estas variaciones son características de la composición química y del estado físico de la muestra, lo que permite identificar compuestos y propiedades moleculares. Raman se denomina "anti-Stokes" cuando la luz dispersada gana energía, Figura 25. Las flechas hacia arriba representan la excitación, mientras que las flechas hacia abajo indican la emisión.

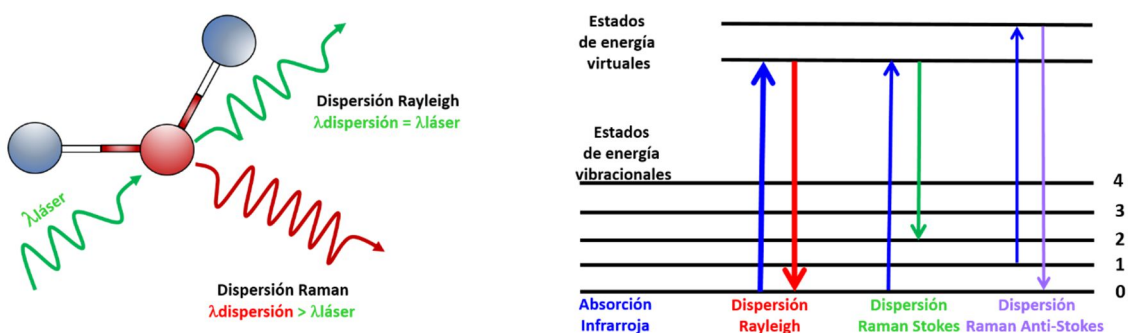


Figura 25. Ilustración esquemática de la absorción en el infrarrojo medio (IR), la dispersión de Rayleigh, la dispersión de Stokes, la dispersión anti-Stokes y la fluorescencia. (Espectroscopia Raman - Aplicaciones en el estudio y análisis de materiales, n.d.).

La dispersión Raman Stokes se produce cuando la molécula pasa del estado base a un estado virtual, antes de descender a un estado de vibración con energía superior a la que tenía originalmente. La dispersión Raman anti-Stokes se produce cuando la molécula inicia un estado de vibración excitado, pasa a un estado virtual y luego se relaja a su estado base. La señal anti-Stokes Raman se emplea poco debido a su baja intensidad, aunque aporta la misma información vibracional que la señal Stokes.

Por el contrario, la dispersión de Rayleigh se produce cuando la molécula vuelve a su estado de vibración fundamental. Libera un fotón con la misma energía que el incidente. Por tanto, la luz dispersada por Rayleigh tiene la misma frecuencia y el mismo color que la luz incidente. La dispersión Rayleigh es aproximadamente  $10^7$  veces más intensa que la luz dispersada Raman. Los espectrómetros modernos utilizan filtros eficientes para eliminar la luz dispersada Rayleigh. Esto facilita la detección de la dispersión Raman.

A nivel microscópico, el efecto Raman ocurre cuando la nube electrónica de una molécula es excitada por un fotón incidente a un estado virtual. Al regresar al estado fundamental, la molécula emite otro fotón; si la dispersión es inelástica, la molécula gana o pierde energía y retorna a un estado rotacional o vibracional distinto. La diferencia energética entre estados determina la variación en la frecuencia del fotón emitido Ecuación 1.

De acuerdo con la frecuencia de los fotones dispersados, se distinguen tres casos principales representados gráficamente en la Figura 26:

1. Dispersión Rayleigh: Ocurre en choques elásticos, en los que la frecuencia del fotón incidente y la del fotón emitido es la misma, sin variación de energía, por lo que no aporta información espectroscópica.
2. Dispersión Raman-Stokes: En choques inelásticos, el fotón emitido tiene una menor frecuencia, ya que transfiere energía a la molécula, que pasa a un estado vibracional o rotacional más alto.
3. Dispersión Raman Anti-Stokes: También inelástica, pero con emisión a una mayor frecuencia, pues la molécula parte de un estado excitado y, al decaer, transfiere energía al fotón.

La información espectroscópica se obtiene del análisis de los niveles de energía vibracional, característicos de los átomos de enlace, así como de su conformación y del entorno molecular.

Estos niveles tienen frecuencias de resonancia características, las cuales son función de la masa de las moléculas y la fortaleza de sus enlaces (Otero & Cano, 2015).

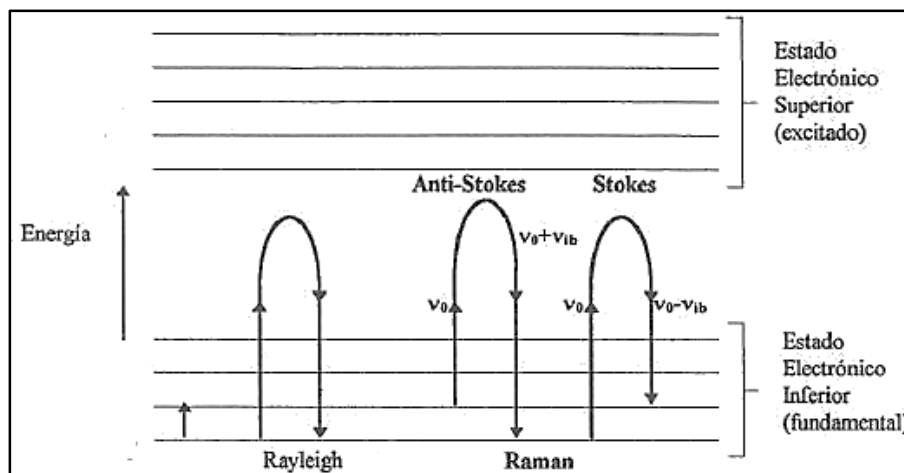


Figura 26. Representación energética de las diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón sobre una muestra (Otero & Cano, 2015).

En términos generales, un espectro Raman muestra la relación entre la intensidad de la luz dispersada y el número de onda. Se observa una banda central, correspondiente a la dispersión Rayleigh, a la misma frecuencia que el fotón incidente y de gran intensidad, y a cada lado de ella, se sitúan de manera simétrica las bandas Raman-Stokes y Raman Anti-Stokes (Figura 27).

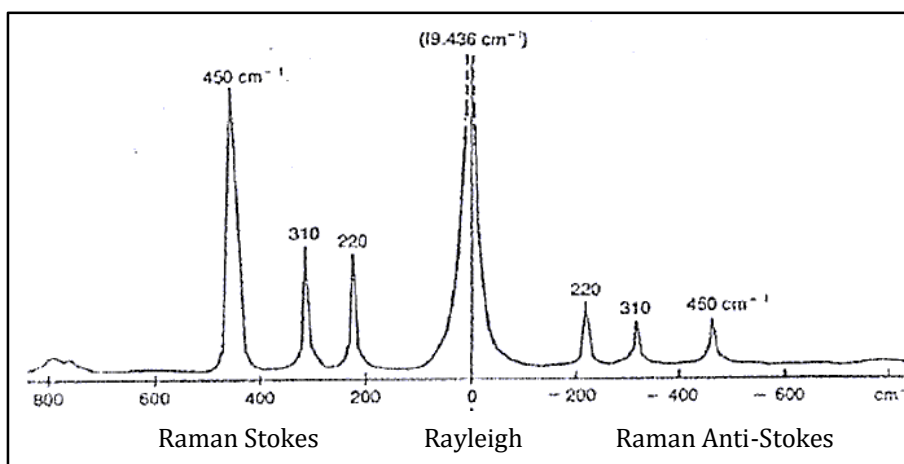


Figura 27. Espectro Raman que muestra la banda de Rayleigh, a  $0 \text{ cm}^{-1}$  en el centro, a la izquierda la banda Raman-Stokes, y a la derecha Raman Anti-Stokes (Otero & Cano, 2015).

### 1.6.4 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utilizó para corroborar la disposición de los átomos de CaO, ya que el patrón de difracción permite confirmar la obtención del catalizador y su composición, así como determinar si contiene  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , producto de la interacción de CaO con el agua del medio ambiente.

#### Fundamento

La difracción de rayos X permite determinar estructuras cristalinas y calcular distancias interplanares. Este fenómeno ocurre cuando una onda incide sobre un conjunto de obstáculos regularmente espaciados, cuyas separaciones son del orden de la longitud de onda, lo que produce dispersión.

En la Figura 28 se representan dos ondas, 1 y 2, que tienen la misma longitud de onda ( $\lambda$ ) y están en fase en O-O'. Al recorrer trayectorias distintas, se dispersan y generan las ondas 1' y 2' que continúan en fase. Se dice que se refuerzan entre sí mediante interferencia constructiva, al sumar sus amplitudes.

Cuando la diferencia de trayectorias entre ondas dispersadas equivale a un número impar de semilongitudes de onda (Figura 28b), estas quedan fuera de fase y se anulan por interferencia destructiva, lo que resulta en una amplitud nula.

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía y de una longitud de onda muy corta, comparable a las distancias interatómicas en los sólidos. Al incidir sobre un material, interactúan con los electrones de los átomos o iones presentes, lo que provoca que parte del haz se disperse en múltiples direcciones.

Teniendo dos planos paralelos de átomos A -A' y B -B' que tienen los mismos índices de Miller  $h, k$  y  $l$  y están separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ , se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide en estos dos planos según un ángulo  $\theta$  (Figura 29). Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q, tendrán interferencia constructiva siempre y cuando cumpla la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

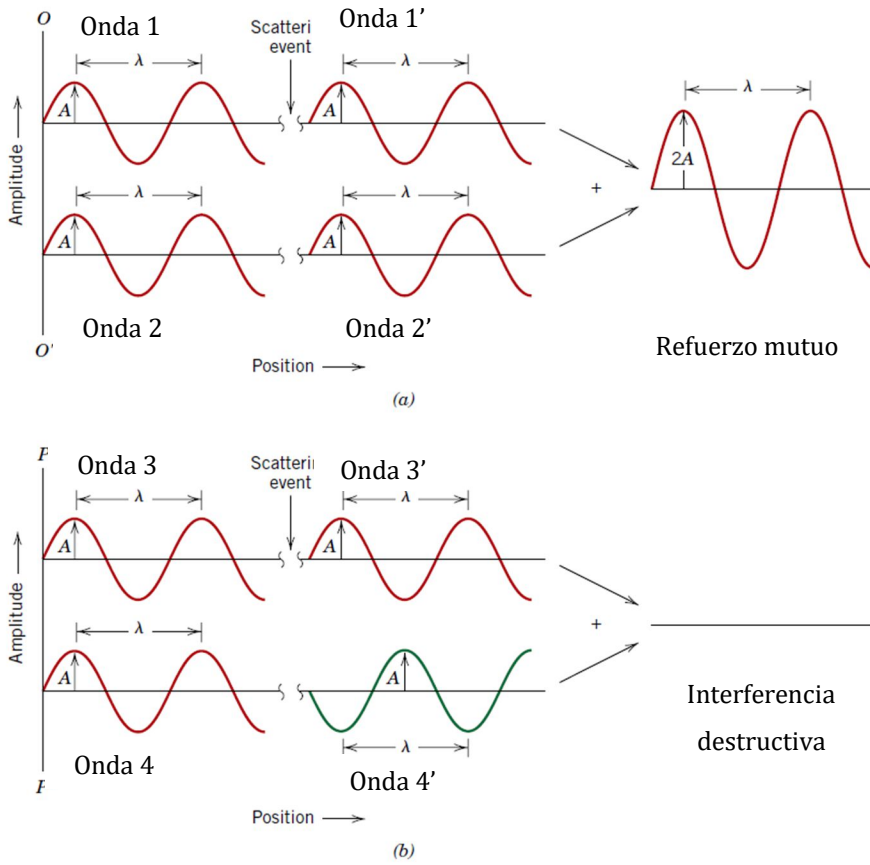


Figura 28. Efecto de difracción de onda (Callister, 2012).

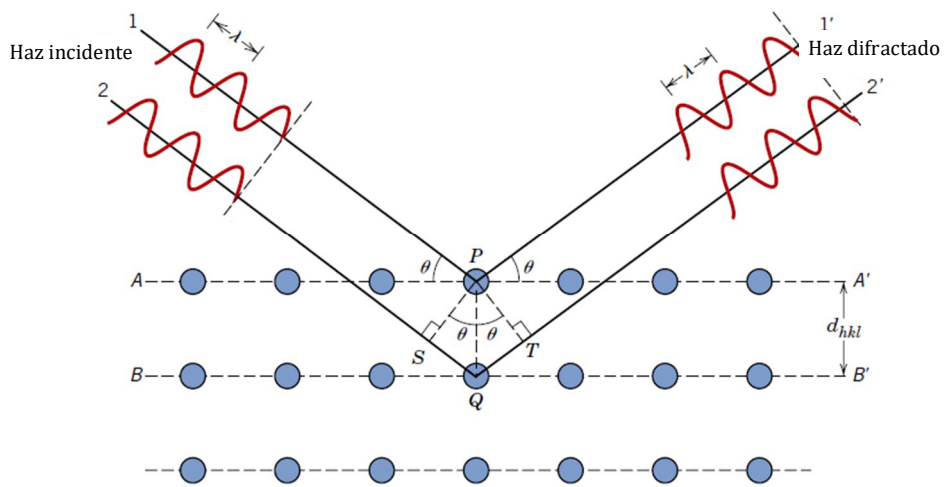


Figura 29. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B') (Callister, 2012).

Para la técnica de difracción se utiliza una muestra pulverizada, que se expone a una radiación de rayos X monocromática. De acuerdo con su disposición, se asegura de que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones de difracción.

El difractómetro es el instrumento empleado para medir los ángulos de difracción de rayos X en muestras en polvo. Cuenta con una fuente de rayos X y un contador que detecta los haces difractados. El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado (monitorizada por el contador) se registra en función de  $2\theta$ . El ángulo  $2\theta$  es el denominado ángulo de difracción y se determina experimentalmente (Callister, 2012).

La Figura 30 muestra el espectro de difracción de una muestra de hierro en polvo. Los picos intensos aparecen cuando ciertos planos cristalográficos satisfacen la condición de Bragg, y cada uno se asocia a un índice de planos específico.

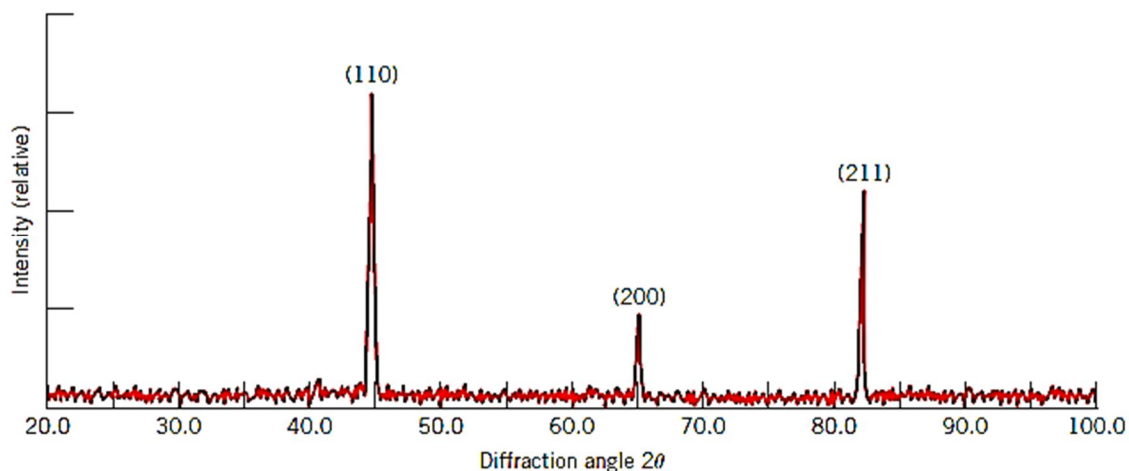


Figura 30. Patrón de difracción del hierro (Callister, 2012)

### 1.6.5 Análisis térmicos

A continuación, se describen los análisis térmicos utilizados en la caracterización térmica de los materiales. La calorimetría diferencial de barrido nos proporcionó información de las transiciones térmicas de los materiales, tanto su temperatura de transición vítrea, como la temperatura de polimerización y el grado de conversión. El análisis termogravimétrico nos

arrojó resultados de la estabilidad térmica de los materiales tanto del carbonato de glicerol, carbonato de glicerol acrilatado y los polímeros generados.

### 1.6.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica térmica que registra los cambios de entalpía de una muestra en función de un programa de temperatura y tiempo controlados. Permite identificar procesos como la transición vítrea, la fusión, la cristalización, la reticulación, las reacciones químicas, la evaporación y la descomposición.

En la Figura 31 se presenta un termograma de DSC esquemático que ilustra los posibles eventos térmicos de un compuesto polimérico (Naranjo et al., 2008). Esta técnica permite evaluar la variación de la capacidad calorífica o de la entalpía en función de la temperatura o el tiempo, lo que la convierte en una herramienta clave para el estudio cinético de reacciones químicas, procesos de reticulación y descomposición termo-oxidativa.

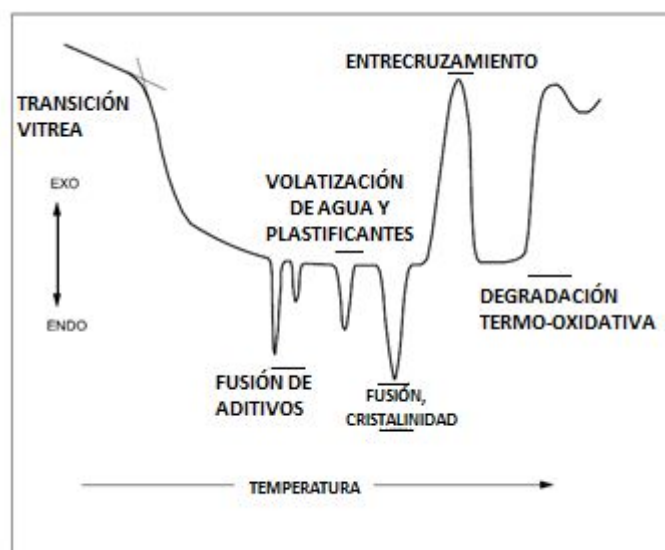


Figura 31. Eventos térmicos de una muestra medidos por DSC (Naranjo et al., 2008).

La prueba de DSC requiere muestras que están en el rango de mg (<20 mg), permite determinar las transiciones térmicas de los polímeros en un rango de temperaturas entre -180 °C y 600 °C.

Algunas transiciones térmicas que presentan los polímeros son:

**Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ):** La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), es la temperatura a la cual el mecanismo de relajación de las macromoléculas se detiene, cuando el polímero se enfría.

**Temperatura de fusión ( $T_m$ ):** A medida que un polímero semicristalino se calienta por encima de la  $T_g$ , a cierta temperatura los dominios cristalinos se separan y se obtiene un fluido viscoelástico.

**Temperatura de cristalización ( $T_c$ ):** Al enfriar un polímero semicristalino, se alcanza un punto en el que los dominios cristalinos se reorganizan, dando lugar a una estructura más ordenada y cristalina.

- **Método de prueba y aplicaciones**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) utiliza dos cápsulas: una con la muestra y otra de referencia, por lo general vacía. Ambas se calientan mediante resistencias independientes, y el sistema ajusta automáticamente la energía suministrada para mantenerlas a la misma temperatura. De esta forma, cualquier proceso exotérmico o endotérmico se detecta mediante la energía de compensación aplicada. Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones que producen un cambio de energía pueden medirse por DSC.

Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medir la capacidad calorífica aparente y los fenómenos de relajación estructural.
- Determinar las temperaturas de transición y transformación (vítrea, cristalización, polimorfismo, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.).
- Evaluar la estabilidad térmica de los materiales.
- Estudiar la cinética de cristalización.

### **1.6.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica térmica que registra la variación de la masa de una muestra en función de un programa controlado de temperatura y tiempo. Permite

identificar pérdidas de peso asociadas a procesos como la evaporación de humedad, la liberación de aditivos volátiles, la descomposición de polímeros, de pigmentos orgánicos y de ciertas cargas minerales (por ejemplo, carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ ).

Esta técnica de medición se utiliza típicamente para evaluar la estabilidad térmica. La cámara de prueba puede calentarse (hasta aproximadamente  $1,200\text{ }^\circ\text{C}$ ) en un entorno determinado con gases (inerte o reactivo) (Naranjo et al., 2008). El gas de purga que fluye a través de la balanza crea una atmósfera que puede ser inerte, como nitrógeno, argón o helio; oxidante, como el aire o el oxígeno; o reductor, como en la formación de gas (8-10 % de hidrógeno en nitrógeno). Con los polímeros, rara vez se requiere una atmósfera reductora.

Los polímeros generalmente muestran una pérdida de masa, que puede clasificarse como:

- Componentes volátiles, como la humedad absorbida, los disolventes residuales o los aditivos u oligómeros de baja masa molecular que generalmente se evaporan entre la temperatura ambiente y los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Productos de reacción, tales como agua y formaldehído, procedentes de la curación de resinas fenólicas y amino, que generalmente se forman entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Productos de degradación resultantes de la escisión de la cadena que generalmente requieren temperaturas por encima de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pero no más de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Todos estos procesos de pérdida de masa pueden caracterizarse mediante TGA para proporcionar información sobre la composición, el grado de curado y la estabilidad térmica. La cinética de estos procesos también se puede determinar para modelar y predecir el curado, la estabilidad térmica y el envejecimiento debido a los procesos térmicos y termooxidativos (Menczel & Prime, 2008).

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos (Skoog et al., 2019).

### 1.6.6 Cromatografía en capa fina

La cromatografía en capa fina (en inglés, *thin layer chromatography* o TLC) es una técnica analítica rápida y sencilla, muy utilizada en un laboratorio de química orgánica.

Consiste en la separación de mezclas en cantidades de microgramos por movimiento de un disolvente a través de una superficie plana; los componentes migran a diferentes velocidades debido a las diferencias en solubilidad, adsorción, tamaño o carga; la elución se detiene cuando el frente del disolvente alcanza el lado opuesto de la superficie o antes, y los componentes se examinan in situ o se eliminan para su posterior análisis (Fifield & Kealey, 2000).

Entre sus aplicaciones, la técnica permite:

- Evaluar la pureza de un compuesto, verificando, por ejemplo, la eficacia de un proceso de purificación.
- Comparar diferentes muestras: si se comportan de manera idéntica en la placa, podrían ser la misma sustancia; de lo contrario, son diferentes.
- Monitorear el progreso de una reacción química, observando la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos, lo que indica el momento de finalización de la reacción.

En la TLC, la fase estacionaria consiste en una fina capa de adsorbente, generalmente un gel de sílice o de alúmina, sobre una placa inerte de vidrio, plástico o aluminio. Se coloca una pequeña cantidad de muestra en un extremo de la placa, que luego se introduce verticalmente en una cámara con un disolvente (fase móvil). Este asciende por capilaridad, arrastrando los componentes de la muestra, que se separan según su afinidad diferencial por las fases estacionaria y móvil. Al terminar el desarrollo, la placa se retira, se seca y los componentes separados se visualizan como puntos, evaluando el factor de retención ( $R_f$ ) de cada componente.  $R_f$  se define como la distancia recorrida por un componente, dividida entre la distancia total recorrida por el disolvente. Su valor siempre se encuentra entre cero y uno.

En general, los compuestos con mayor afinidad por la fase estacionaria se desplazan más lentamente en la placa de TLC. Dado que los adsorbentes suelen ser polares, los compuestos no polares migran más rápido, con valores de  $R_f$  elevados, mientras que los compuestos polares tienden a moverse más despacio y presentan valores de  $R_f$  más bajos.

## CAPÍTULO II. OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN

### 2.1 Objetivos

#### Objetivo general

Sintetizar el carbonato de glicerol acrilatado, caracterizarlo y copolimerizarlo con el aceite de soya epoxidado acrilatado ASEA para la obtención de un polímero biobasado.

#### Objetivos específicos

- a) Preparar CaO a partir de CaCO<sub>3</sub> comercial para su uso como catalizador en la reacción de carbonatación del glicerol.
- b) Realizar la reacción de carbonatación del glicerol con carbonato de dimetilo, utilizando CaO como catalizador.
- c) Caracterizar el carbonato de glicerol mediante FTIR, DSC, TGA, <sup>1</sup>H-RMN de.
- d) Realizar la reacción de acrilatación del carbonato de glicerol para obtener un monómero biobasado y caracterizarlo mediante FTIR, DSC, TGA y <sup>1</sup>H-RMN.
- e) Copolimerizar el carbonato de glicerol acrilatado con el aceite de soya epoxidado acrilatado ASEA para generar un polímero biobasado.
- f) Caracterizar los diferentes polímeros generados, mediante DSC y FTIR.

### 2.2 Hipótesis

La copolimerización entre el carbonato de glicerol acrilatado (CGA) y el ASEA permitirá obtener un material polimérico biobasado y reticulado cuyas propiedades térmicas superen a las de los homopolímeros individuales de ASEA y de CGA

### 2.3 Justificación

El aprovechamiento del glicerol, subproducto principal de la industria del biodiésel y de otros procesos químicos, representa un reto y una oportunidad en el marco de la química verde. La valorización de este compuesto mediante su transformación en monómeros de alto valor

agregado, como el carbonato de glicerol acrilatado (CGA) contribuye al desarrollo de materiales sostenibles y a la reducción del impacto ambiental asociado al uso de recursos fósiles.

En este contexto, la síntesis de carbonato de glicerol acrilatado (CGA) representa una alternativa prometedora para la obtención de polímeros biobasados. Su combinación con el aceite de soya epoxidado acrilatado (ASEA) posibilita la creación de copolímeros totalmente biobasados, con aplicaciones potenciales en recubrimientos, adhesivos y materiales compuestos.

El uso de óxido de calcio (CaO) como catalizador heterogéneo en la reacción de carbonatación del glicerol ofrece ventajas significativas frente a los catalizadores homogéneos, al ser económico, fácilmente separable y reutilizable. Además, su alta basicidad favorece la conversión del glicerol en carbonato de glicerol con elevados rendimientos. En este trabajo, el CaO se obtuvo por calcinación controlada del  $\text{CaCO}_3$ , siguiendo el método propuesto por Ochoa-Gómez et al. (2009), lo que garantiza una alta pureza y, por ende, una mayor eficiencia catalítica.

La síntesis del carbonato de glicerol mediante la reacción entre glicerol y carbonato de dimetilo (DMC), catalizada por CaO, se caracteriza por alcanzar rendimientos superiores al 90 %, sin requerir reactivos peligrosos ni condiciones severas de operación.

Por otra parte, la reacción de acrilatación del carbonato de glicerol (CG) permite incorporar funcionalidad acrílica sin recurrir a condiciones severas. En este proceso, el grupo hidroxilo del CG ataca nucleofílicamente al anhídrido de metacrililo, generando carbonato de glicerol acrilatado (CGA) y ácido metacrílico como subproducto.

Gracias a la alta reactividad del CGA, puede llevarse a cabo la polimerización radical térmica (Morales-Cerrada et al., 2021), sin el uso de iniciadores. Esto permite obtener polímeros reticulables, ya que el grupo carbonato activa el doble enlace de la función metacrílica, lo que acelera la polimerización en comparación con otros metacrilatos (Camara et al., 2014).

Posteriormente, la copolimerización térmica entre el CGA y el ASEA da lugar a un polímero reticulado con propiedades ajustables, lo que amplía su aplicabilidad. La variación en las relaciones molares de ambos monómeros permite modular propiedades térmicas tales como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que aumenta con el número de grupos acrilato y el grado de reticulación (Saithai et al., 2013). Estas características confieren a los materiales obtenidos un alto potencial para su aplicación en compuestos avanzados (C. Zhang et al., 2015).

En suma, este proyecto busca contribuir al desarrollo de materiales poliméricos sostenibles mediante el diseño de rutas sintéticas limpias y eficientes, que transformen subproductos industriales en recursos de alto valor. Los resultados de esta investigación pueden servir como base para futuras aplicaciones en el campo de los biopolímeros y promover la sustitución parcial de polímeros derivados del petróleo por alternativas renovables, reduciendo así la huella ambiental de los materiales poliméricos.

## CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Equipos de caracterización

Para la caracterización de los productos obtenidos se utilizaron: FTIR-HATR, DSC, TGA los cuales están disponibles en el laboratorio de investigación y materiales avanzados (LIDMA), también se utilizaron análisis de espectroscopia Raman y difractorómetro de rayos X, equipos que se encuentran en el Tecnológico de Estudios superiores de Jocotitlán (TESJO), y  $^1\text{H}$ -RMN que se encuentra en el Centro de Investigación en Química Sustentable (CCIQS-UAEMEX-UNAM).

Las características y parámetros utilizados de los equipos se describen a continuación:

|

- **Espectroscopía infrarroja (FTIR-HATR)**

El espectrómetro FTIR-HATR utilizado es SHIMADZU, modelo IR Prestige-21, con una ventana espectral de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  y una resolución establecida de  $4\text{ cm}^{-1}$  con 64 barridos.

Esta técnica se utilizó para el seguimiento de las diferentes reacciones, tanto para la carbonatación, la acrilatación y polimerización. Fue de gran ayuda para la identificación y corroboración de los materiales.

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

Se empleó un espectrómetro de RMN Varian a 300 MHz. Esta técnica se utilizó para identificar el CG, así como del monómero de CGA y con ello, corroborar la síntesis y obtención de los materiales. La medición se realizó utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

- **Análisis térmicos**

Para determinar la temperatura de inicio de descomposición de G, CG, CGA y ASEA, se empleó un módulo TGA acoplado a DSC, el STA 8000 de Perkin Elmer. Los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno, en un intervalo de temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . La velocidad de

calentamiento para determinar la temperatura de descomposición fue de 20 °C/min y de 10 °C/min para determinar la temperatura de polimerización.

- **Espectroscopia Raman**

Para el análisis vibracional de CaO se utilizó un espectrómetro  $\mu$ -Raman marca Horiba Jobin acoplado a un microscopio Olympus. Se utilizó el láser de 532 nm, con un tiempo de adquisición de 60 s y un filtro del 10 %.

- **DRX**

Para el análisis de los planos cristalográficos del CaO se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Bruker con fuente de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.1542$  nm), operando a 30 kV y 30 mA.

Se empleó aproximadamente 0.5 g de muestra y los patrones se registraron a 25 °C en un rango  $2\theta$  de 10–90°, con un paso de 0,05°.

### **3.2 Reactivos y disolventes**

#### **Etapas preliminares**

- CaCO<sub>3</sub> comercial de Sigma-Aldrich, grado reactivo  $\geq 99\%$ .

#### **Etapas de carbonatación**

- Glicerol R.A. al 99.5%, PM= 92.1 g/mol, Productos Químicos Monterrey S.A. de C.V.
- Carbonato de dimetilo (DMC) R.A. al 99%, Sigma-Aldrich, PM = 90.08 g/mol.

#### **Etapas de acrilatación**

- Dicloroetano R.A. J.T. Baker.
- Anhídrido metacrílico, sigma aldrich
- Amberlita IRC120 H como catalizador, Sigma-Aldrich.

#### **Etapas de acrilatación**

- Aceite de soya epoxidado acrilatado, Sigma-Aldrich, CAS 91722-14-4.

### 3.3 Metodología experimental

#### 3.3.1 Ruta de síntesis

La ruta de síntesis establecida para la obtención del monómero de carbonato de glicerol acrilatado, así como su copolimerización con ASEA, se presenta en la Figura 32.

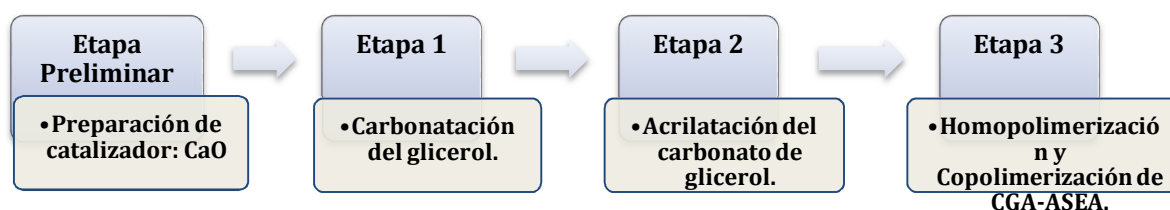


Figura 32. Etapas de síntesis de polímero base biológica

Cada una de las etapas son descritas a continuación.

#### 3.3.2 Etapa preliminar: Preparación de catalizador CaO

La preparación del óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) se llevó a cabo mediante la calcinación de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) comercial Sigma-Aldrich grado reactivo  $\geq 99$ . El proceso se realizó en un horno tubular (Figura 33) a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante 8 horas.

Para determinar las condiciones adecuadas de calcinación, el  $\text{CaCO}_3$  fue analizado por termogravimetría (TGA), observándose un máximo de descomposición a  $789^\circ\text{C}$ , que finaliza alrededor de  $830^\circ\text{C}$ ; por lo tanto, una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  asegura su conversión completa a  $\text{CaO}$ .

Al finalizar la calcinación, el material se enfrió gradualmente dentro del mismo horno para evitar choques térmicos, y posteriormente el  $\text{CaO}$  obtenido se almacenó en un desecador al vacío con el fin de prevenir su hidratación por exposición a la humedad ambiental.

La reacción llevada a cabo es:

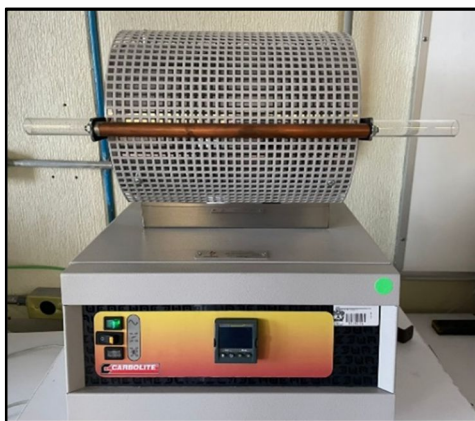


Figura 33. Horno tubular

### 3.3.3 Etapa 1: Carbonatación de glicerol

En la etapa 1, la síntesis del carbonato de glicerol se llevó a cabo mediante una reacción de transcarbonatación entre glicerol y carbonato de dimetilo (DMC), empleando óxido de calcio (CaO) como catalizador (Figura 34).

Las condiciones de reacción:

- Relación 5 mol de carbonato de dimetilo / 1 mol de glicerol.
- Desde un intervalo de 0.02 mol a 0.1 mol de CaO respecto a 1 mol de glicerol. Esta variable está establecida en el diseño experimental.
- Temperatura de 65 °C a 75 °C, segunda variable establecida en el diseño experimental.

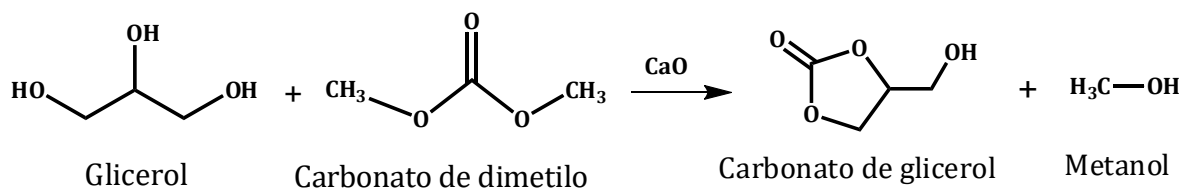


Figura 34. Reacción de carbonatación (Etapa 1)

Para el desarrollo de esta etapa se estableció un diseño experimental, en el que se evaluaron las variables de temperatura y proporción molar del catalizador. La temperatura de reacción se varió entre 65 °C y 75 °C, mientras que la relación molar del catalizador (CaO) respecto al glicerol se ajustó entre 0.02 y 0.1 mol/mol. La relación carbonato de dimetilo respecto al glicerol se mantuvo constante en 5:1 molar. El diseño experimental se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental de reacción de Carbonatación

<b>Reacción</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Relación catalizador/ glicerol (mol/mol)</b>
RX1	75	0.10
RX2	65	0.10
RX3	75	0.02
RX4	70	0.06
RX5	65	0.02

Para cada corrida del diseño se colocó 1 g (0.01085 mol) de glicerol en un matraz de 2 bocas con condensador a reflujo, se mantuvo por 30 minutos a temperatura de 80°C para eliminar cualquier traza de humedad, y al finalizar, se estableció la temperatura de acuerdo con el diseño experimental, y se esperó hasta estabilizar la temperatura, se agregó 5 ml de carbonato de dimetilo que corresponde a una relación 5 mol DMC/ 1 mol glicerol. Finalmente, se agregó la cantidad de catalizador CaO correspondiente a la corrida.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina (TLC), con el fin de evaluar el consumo total del glicerol. Asimismo, se empleó espectroscopía infrarroja (FTIR) para seguir la evolución de las bandas de absorción características.

Al finalizar la reacción, el catalizador CaO se recuperó por filtración. Posteriormente, el glicerol que no reaccionó se separó mediante cromatografía en columna empacada con sílica, utilizando un sistema de elución con acetato de etilo al 100 %. El CG se caracterizó mediante espectroscopía en infrarrojo, resonancia magnética nuclear de hidrógeno y termogravimetría.

### 3.3.4 Etapa 2: Acrilatación del CG

En la etapa 2, la síntesis del carbonato de glicerol acrilatado se llevó a cabo mediante la funcionalización del CG con grupos acrilato. En la reacción, el grupo hidroxilo libre del carbonato de glicerol actúa como nucleófilo, atacando al carbono carbonílico del anhídrido metacrílico. Como resultado, se forma un enlace éster entre el fragmento acrílico y la molécula de carbonato, originando el carbonato de glicerol acrilatado (CGA) y liberando ácido metacrílico como subproducto.

La reacción correspondiente se presenta a continuación (Figura 35):

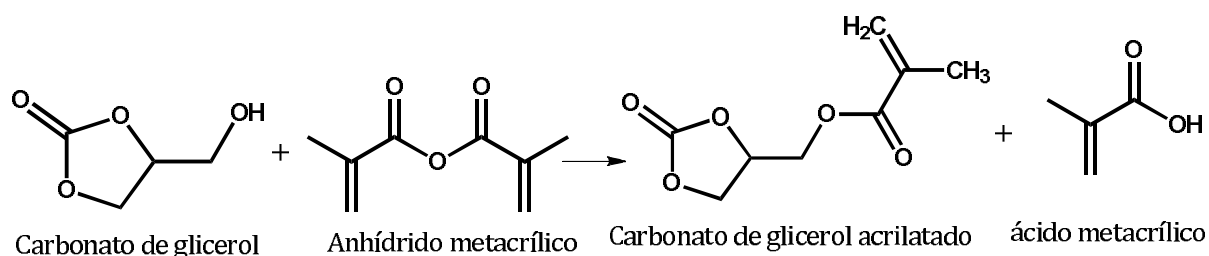


Figura 35. Reacción de acrilatación (etapa 2)

Para llevar a cabo la reacción de acrilatación, se colocó 1 g de CG en un matraz de bola y se disolvió en 10 ml de dicloroetano. Posteriormente, se añadieron 1.4 ml de anhídrido metacrílico (correspondiente a un 10 % en exceso respecto al CG) para iniciar la reacción. Como catalizador, se utilizó 0.03 g de amberlita IRC120 H (una resina de intercambio iónico de un copolímero estireno-divinilbenceno), siendo un 3% en peso del CG. La reacción se llevó a cabo a 80°C a reflujo y mediante una trampa colocada en el sistema se evitó la entrada a la humedad.

Para el seguimiento de reacción se realizó por cromatoplaque y por espectroscopia de infrarrojo.

Al finalizar la reacción, las perlas de amberlita se filtran y para la separación del ácido metacrílico formado, se llevó a cabo una separación orgánico-acuosa, en la cual mediante una reacción ácido-base, en presencia de bicarbonato de sodio es posible separar la sal de sodio del ácido metacrílico, seguido de la adición de sulfato de magnesio para eliminar cualquier traza de agua acumulada.

Finalmente, el exceso de anhídrido metacrílico y el carbonato de glicerol no reaccionados se eliminaron mediante una columna de sílica, empleando como sistema de elución una mezcla 35 acetato de etilo - 65 hexano.

El CGA separado y purificado se caracteriza mediante FTIR,  $^1\text{H-RMN}$ , DSC y TGA con el propósito de confirmar su estructura química y validar su obtención.

### 3.3.5 Etapa 3: Polimerización

En la etapa 3 de polimerización, se llevó a cabo la homopolimerización del aceite de soya epoxidado acrilatado (ASEA) y del carbonato de glicerol acrilatado (CGA), así como su copolimerización en dos proporciones molares diferentes.

Las polimerizaciones se realizaron a 140 °C sin iniciador en un horno tubular como el de la Figura 36. Se realizó una película delgada sobre una placa de vidrio, y el seguimiento de la reacción se analizó por FTIR para identificar los grupos acrilato presentes y por DSC para calcular el grado de conversión.

Para la copolimerización de CGA y ASEA, se establecieron dos relaciones con el fin de conocer la influencia de cada monómero:

- a) Relación 1:1 entre ASEA y CGA respecto de los grupos acrilato.
- b) Relación: 1 mol de ASEA y 2 mol de CGA.

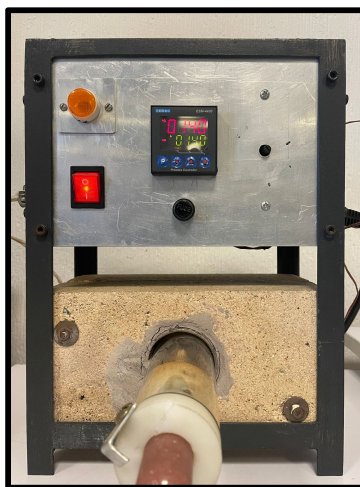


Figura 36. Horno tubular para polimerización.

Los copolímeros se caracterizaron por DSC, TGA, FTIR para determinar para evaluar su comportamiento térmico, estabilidad y grado de conversión.

Una representación esquemática de la copolimerización entre ASEA y CGA se muestra en la Figura 37.

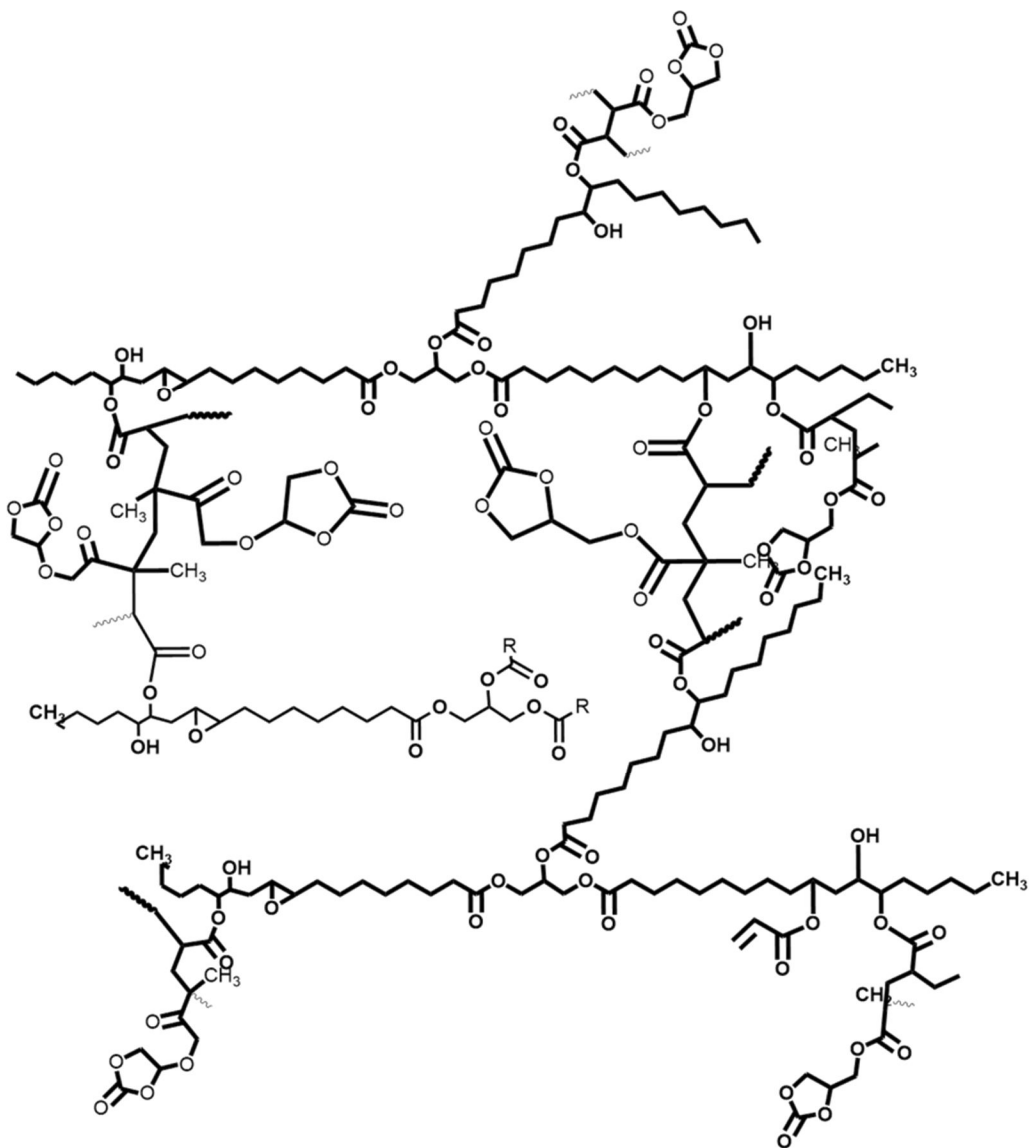


Figura 37. Estructura representativa del copolímero ASEA-CGA.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Obtención y caracterización del CaO

#### 4.1.1 Análisis termogravimétrico CaO

Para establecer las condiciones adecuadas de calcinación del  $\text{CaCO}_3$ , se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). En la curva obtenida se observa un máximo de descomposición a  $789^\circ\text{C}$ , finalizando el proceso alrededor de  $830^\circ\text{C}$ , con una pérdida de masa correspondiente al 55.3 %, atribuida a la formación de óxido de calcio (CaO) (Figura 38). Este resultado se utilizó como referencia para establecer la temperatura de calcinación a  $900^\circ\text{C}$ , con el fin de asegurar la conversión completa del  $\text{CaCO}_3$  a CaO.

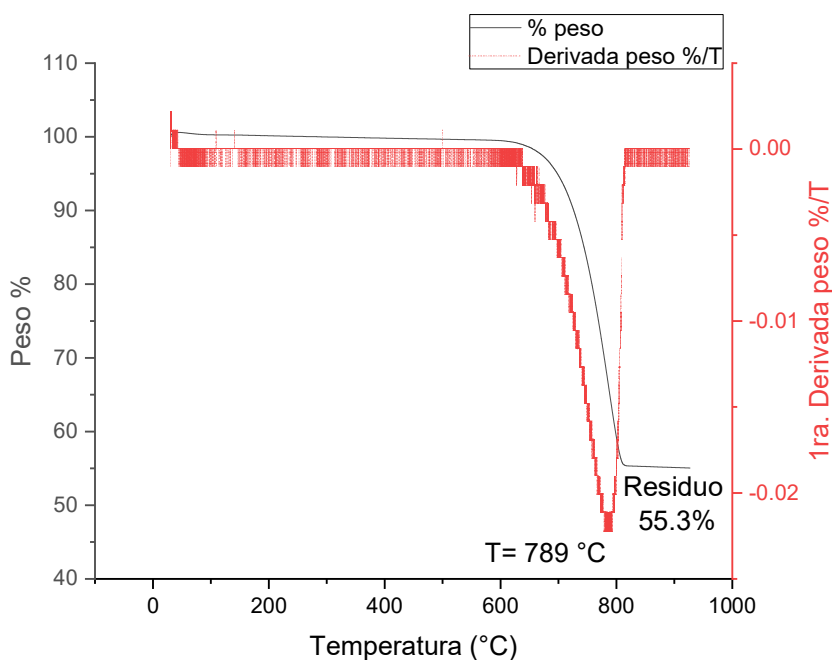


Figura 38. Termograma de TGA de  $\text{CaCO}_3$ .

Por otro lado, según los cálculos teóricos estequiométricos de 1 g de  $\text{CaCO}_3$  se generaría 0.561 g de CaO, que es el 56.1 % de CaO en peso, tal como se muestra en el cálculo siguiente:

$$1 \text{ g de CaCO}_3 \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100.01 \text{ g CaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mol de CaO}}{1 \text{ mol de CaCO}_3} \times \frac{56.07 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol de CaO}} = 0.561 \text{ g de CaO}$$

Experimentalmente, en las diferentes calcinaciones realizadas se obtuvo, en promedio, el 58.5 % de CaO, con un 2.4 % mayor del esperado. Esta desviación puede atribuirse a la exposición del material al medio ambiente y a una posible hidratación, que favorece la formación de  $\text{Ca(OH)}_2$  y su posterior reversión a  $\text{CaCO}_3$ .

#### 4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo y Raman de CaO

El óxido de calcio generado fue caracterizado mediante espectroscopía infrarroja y Raman, con el fin de identificar los grupos funcionales característicos.

La Figura 39 muestra los espectros de infrarrojo del  $\text{CaCO}_3$  y del CaO. En el espectro del  $\text{CaCO}_3$ , se observan bandas de absorción características a  $1394\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$  y  $712\text{ cm}^{-1}$  asociadas a diferentes modos de vibración del  $\text{CO}_3^{2-}$ . Para el CaO, las bandas de absorción características de su formación se localizan en  $586\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a los modos vibracionales del enlace Ca-O. Adicionalmente, se detectan bandas en  $1411\text{ cm}^{-1}$  y  $874\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones del enlace C-O, lo cual se asocia a la alta reactividad del CaO, que absorbe fácilmente  $\text{CO}_2$  del aire, generando nuevas bandas atribuibles al ion carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ . Asimismo, se observa, una banda de muy baja intensidad en  $3642\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento O-H del  $\text{Ca(OH)}_2$ , producto de la hidrólisis del CaO en presencia de humedad, dada su alta susceptibilidad a la misma.

La Figura 40 muestra el espectro de Raman del CaO. Las bandas observadas pueden atribuirse a la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $3614$ ,  $704$  y  $350\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{CaCO}_3$  ( $1071$  y  $722\text{ cm}^{-1}$ ), dado que el CaO puro no presenta modos Raman activos. La formación de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  se debe a la hidratación y carbonatación del CaO, procesos que ocurren por su elevada reactividad frente a la humedad y al dióxido de carbono del ambiente, una vez expuesto tras su obtención en el horno.

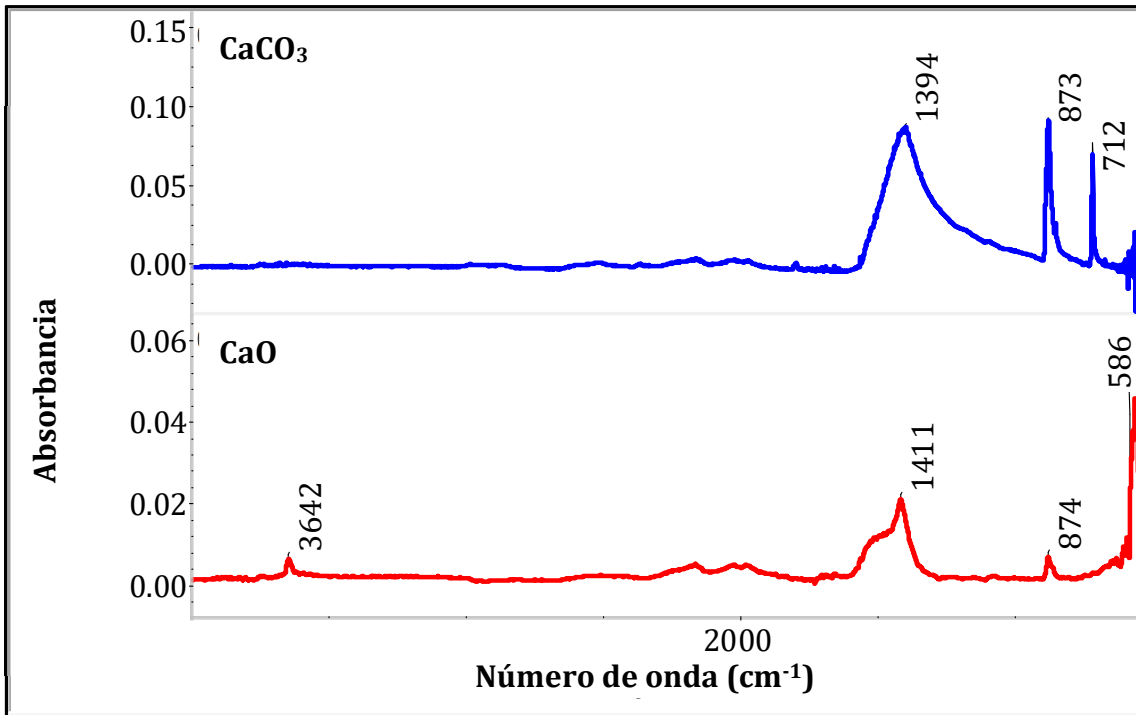


Figura 39. FTIR de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$

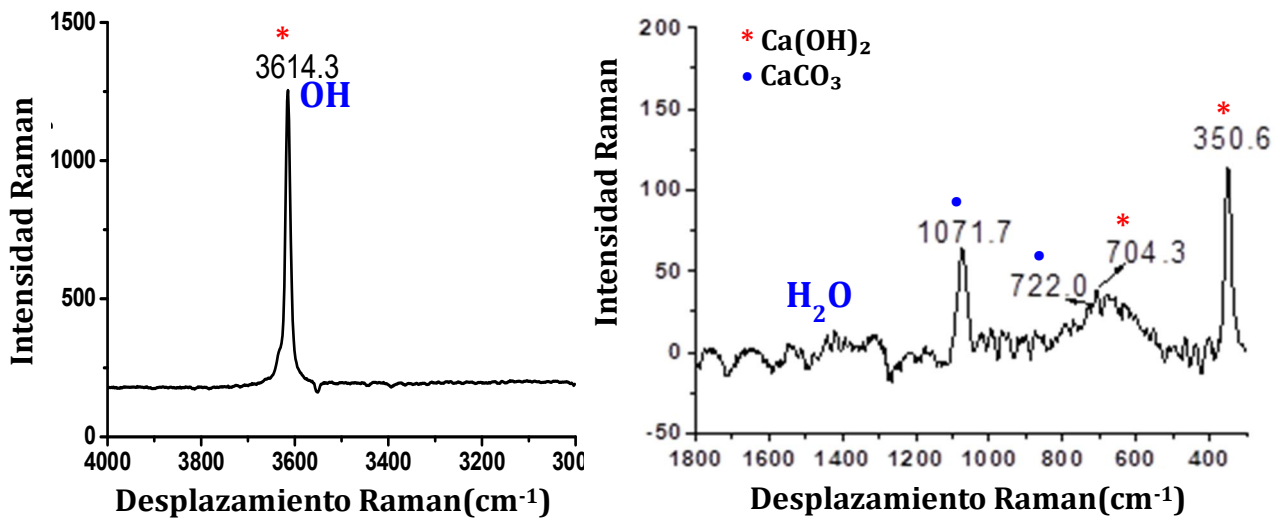


Figura 40. Espectroscopia Raman de  $\text{CaO}$ .

### 4.1.3 Difracción de rayos X de CaO

Asimismo, se realizó un análisis de DRX para determinar los planos cristalográficos y corroborar la estructura cristalina del material.

La Figura 41 muestra el patrón de difracción de rayos X del CaO correspondiente a un sistema cúbico centrado en las caras. En el difractograma se observan picos característicos localizados en  $2\theta = 32.1^\circ$ ,  $37.3^\circ$ ,  $53.8^\circ$ ,  $64.1^\circ$  y  $67.5^\circ$ , asociados a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente. Estos resultados concuerdan con la tarjeta de referencia COD ID 9006703 mostrada en la Figura 42, confirmando la formación de la fase cúbica del óxido de calcio.

Además, se identifican otros picos relevantes a  $2\theta$ , tales como los  $33.5^\circ$  y  $48.3^\circ$ , que corresponden a  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esta señal se debe a la higroscopia del CaO, que provoca la absorción de agua del ambiente y su transformación parcial en  $\text{Ca(OH)}_2$ . Lo anterior también se corrobora con el patrón de difracción de la tarjeta 1529752 correspondiente al  $\text{Ca(OH)}_2$ , presentado en la Figura 43.

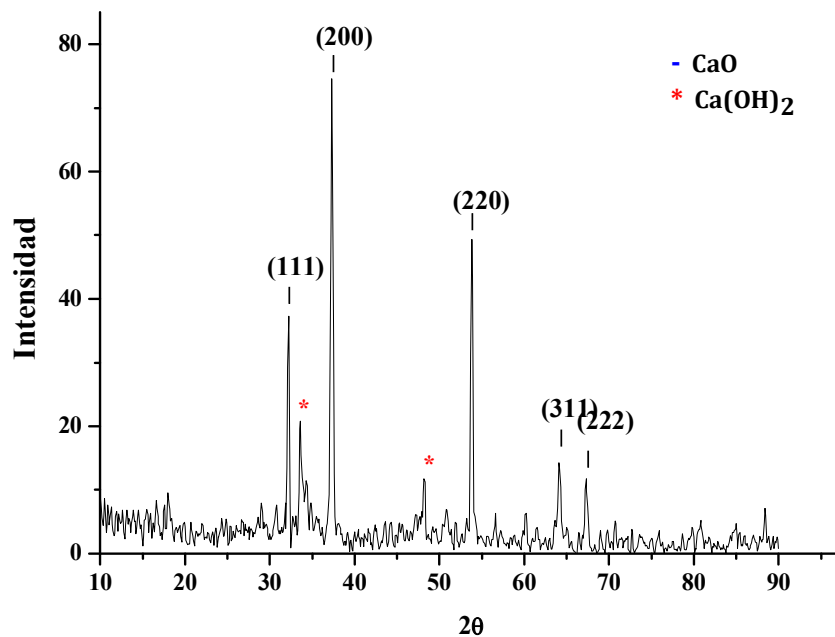


Figura 41. DRX de CaO sintetizado

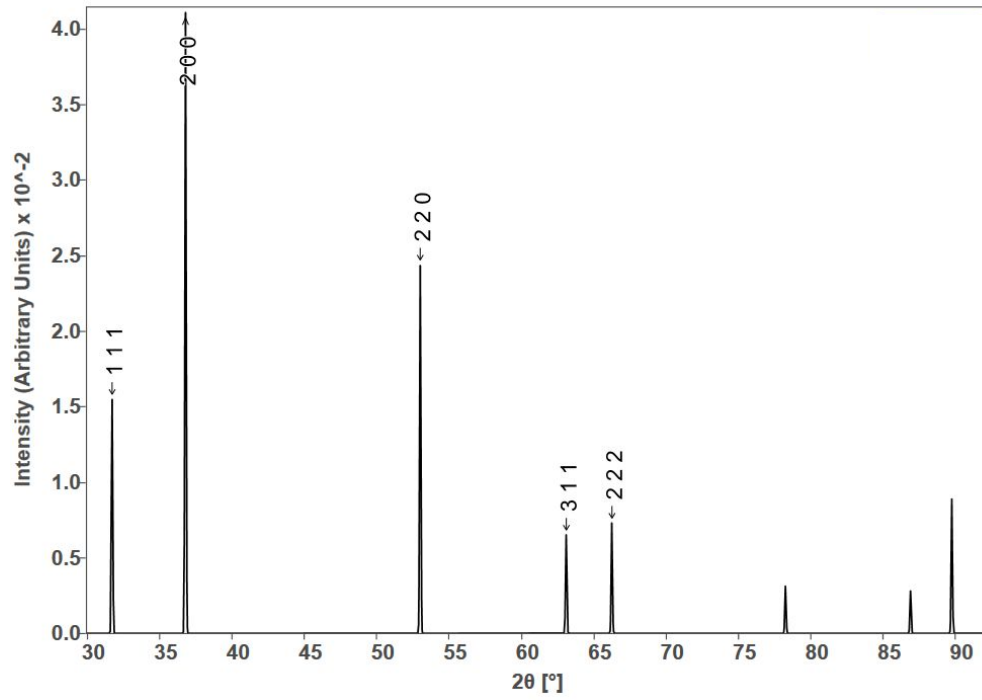


Figura 42. Patrón de DRX de CaO de la tarjeta 9006703.

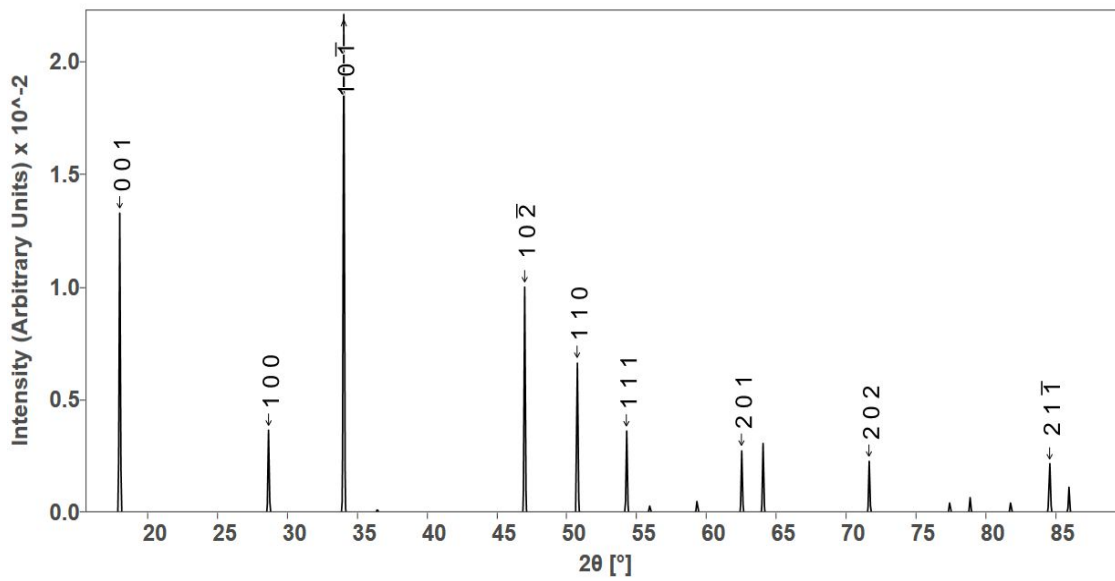


Figura 43. Patrón de DRX de Ca(OH)<sub>2</sub> de tarjeta 1529752.

## 4.2 Obtención y caracterización de CG (Etapa1)

### 4.2.1 Seguimiento de reacción de carbonatación

El seguimiento de la reacción de carbonatación, se realizó mediante FTIR y cromatografía en capa fina. En el análisis por FTIR, se tomaron muestras en distintos intervalos de tiempo para evaluar la evolución de las bandas características. Conforme avanzaba la reacción, se observó la aparición de señales asociadas al C=O y C-O-C, indicativos de la formación del carbonato de glicerol (CG), mientras que la intensidad de la banda correspondiente a los grupos O-H disminuyó debido a su consumo durante el cierre del anillo del carbonato cíclico.

La Figura 44 muestra el seguimiento de la reacción RX1 del diseño experimental (Tabla 3), donde se visualizan los espectros de FTIR desde el inicio de la reacción hasta el final. Cabe señalar que los espectros se encuentran normalizados respecto a la banda en  $1048\text{ cm}^{-1}$ , asociada al enlace C-O del esqueleto alcohólico del glicerol, la cual permanece prácticamente invariable durante el proceso. Es posible apreciar la aparición y el acrecentamiento del grupo C=O (a los  $1790\text{ cm}^{-1}$ ) conforme avanza la reacción correspondiente a la formación del grupo carbonato COO-, así como una disminución de la banda OH- (a los  $3443\text{ cm}^{-1}$ ) del glicerol por el consumo de estos grupos para cerrar el anillo y con ello, la formación del carbonato cíclico de 5 miembros del CG.

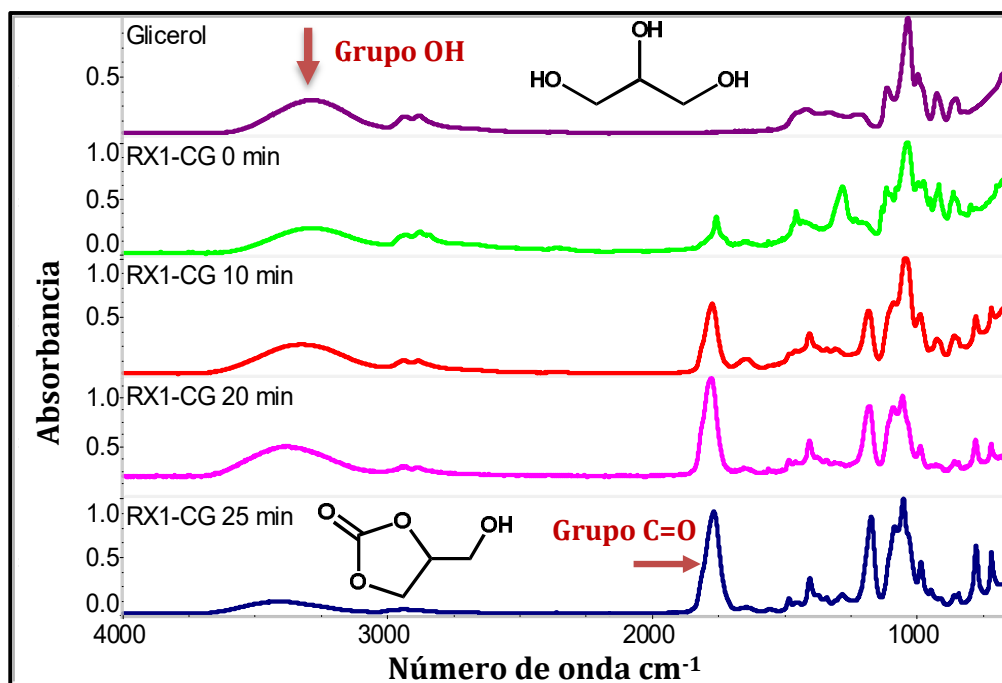


Figura 44. Seguimiento de reacción de carbonatación.

La reacción se detuvo en el momento en que la banda de seguimiento correspondiente al grupo carbonilo (C=O) a  $1790\text{ cm}^{-1}$  dejó de incrementar su intensidad, lo que indica la finalización del proceso de carbonatación. En ese punto, se registró el tiempo de reacción reportado en la Tabla 4.

El seguimiento de la reacción también se realizó en cromatoplaqa, donde se observó el cambio en el desplazamiento de los reactivos y de los productos. Esta técnica fue de gran ayuda, ya que permitió identificar la presencia del reactivo de partida, determinar si aún no se había consumido por completo y confirmar la aparición de los productos, además de evidenciar la posible formación de subproductos.

La Figura 45 presenta la cromatoplaqa de una muestra de glicerol (muestra izquierda, G) y del carbonato de glicerol (muestra derecha, CG) en un sistema de elución al 100 % de acetato de etilo. El glicerol, por su carácter altamente polar debido a la presencia de tres grupos hidroxilo, muestra una menor movilidad en la placa. En contraste, el carbonato de glicerol presenta un mayor corrimiento, atribuida a la formación del anillo carbonato, que reduce el número de grupos hidroxilo libres y, por ende, disminuye la polaridad de la molécula.

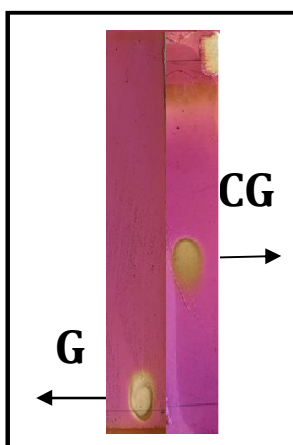


Figura 45. Cromatoplaqa de Glicerol (G) y carbonato de glicerol (CG)

#### 4.2.2 Resultados de diseño experimental

Los resultados del diseño experimental para la síntesis del carbonato de glicerol (CG) se presentan en la Tabla 4, donde se reportan los % de rendimiento obtenidos y los tiempos de reacción correspondiente a cada experimento.

Tabla 4. Resultados de la reacción de Carbonatación

No. de reacción	Temperatura (°C)	Relación catalizador/ glicerol (mol/mol)	% Rendimiento CG	Tiempo de reacción
RX1	75	0.10	70.9	25 min
RX2	65	0.10	67.1	35 min
RX3	75	0.02	56.4	10 h
RX4	70	0.06	61.2	65 min
RX5	65	0.02	36.0	>10 h

La reacción RX1, que emplea las condiciones más exigentes del diseño experimental, con una temperatura de reacción de 75°C y una relación de 0.1 mol de catalizador respecto a 1 mol de glicerol, presentó el rendimiento más alto del 70.9% y el menor tiempo de reacción de 25 min. En contraste, a la reacción RX5 donde la temperatura del diseño fue la mínima establecida de 65°C y la menor relación molar de 0.02 catalizador/glicerol, bajo esas condiciones el tiempo de reacción incrementó hasta 10 horas, momento en el cual se detuvo el proceso, alcanzando únicamente un rendimiento del 36%.

#### 4.2.3 FTIR, <sup>1</sup>H-RMN y TGA de CG purificado

En la Figura 46, se muestra el espectro de infrarrojo del carbonato de glicerol purificado tras la separación con columna. Se identifican los grupos funcionales característicos del carbonato de glicerol: el grupo OH a los 3443 cm<sup>-1</sup>, el grupo carbonilo C=O a los 1790 cm<sup>-1</sup>, el estiramiento del enlace C-O-C a los 1183 cm<sup>-1</sup> y el enlace C-O a los 1089 cm<sup>-1</sup>, confirmando así la obtención del compuesto esperado. La Tabla 5 resume las principales bandas de absorción del CG así como su tipo de vibración característico.

Tabla 5. Grupos funcionales del carbonato de glicerol.

Banda de absorción (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Asignación
3443	OH	Estiramiento
2931, 2881	CH <sub>2</sub>	Vibración CH
1790	C=O	Estiramiento CC5
1183	C-O-C	Estiramiento
1089	CO	Enlace C-O

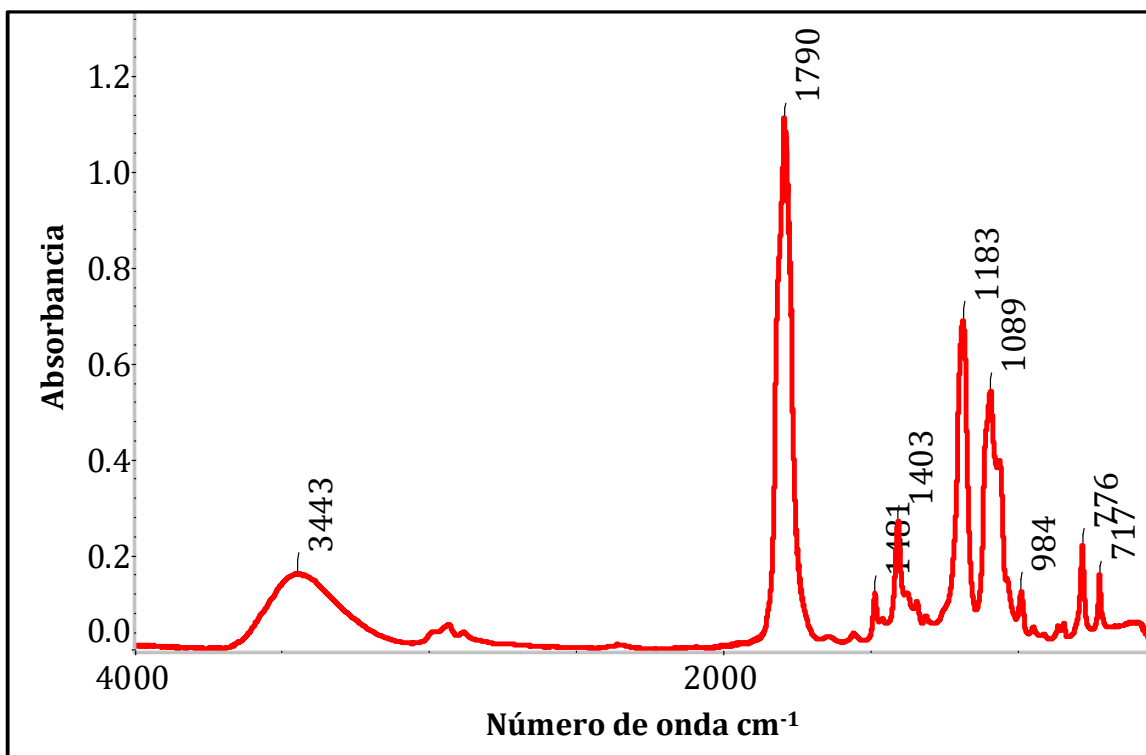


Figura 46. Carbonato de glicerol purificado.

Se realizó una resonancia magnética nuclear de hidrógeno en el CG (Figura 47) para corroborar la conformación de la molécula. En el espectro se identificaron los desplazamientos químicos correspondientes a los <sup>1</sup>H de la estructura, <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.82 (m, 1H<sub>b</sub>, CH), 4.53(t, 1H<sub>a1</sub>, OCH<sub>2</sub>), 4.46(dd, 1H<sub>a2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH), 3.99(ddd, 1H<sub>c1</sub>, CH<sub>2</sub>OH), 3.71(ddd, 1H<sub>c2</sub>, CH<sub>2</sub>OH), 2.8-2.84 (t, 1H<sub>d</sub>, OH).

Estos resultados fueron comparados con los reportados en la literatura: Van Mileghem, Borggraeve, et al., 2018; [2-GLC:  $^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -DMSO; 400 MHz): 5.26 (t,  $J = 5.7$  Hz, 1H), 4.84–4.74 (m, 1H), 4.49 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 4.28 (dd,  $J = 8.1, 5.7$  Hz, 1H), 3.66 (ddd,  $J = 12.6, 5.7, 2.8$  Hz, 1H), 3.50 (ddd,  $J = 12.6, 5.7, 3.4$  Hz, 1H)]. La coincidencia tanto en los desplazamientos como en los patrones de desdoblamiento confirman la presencia del CG.

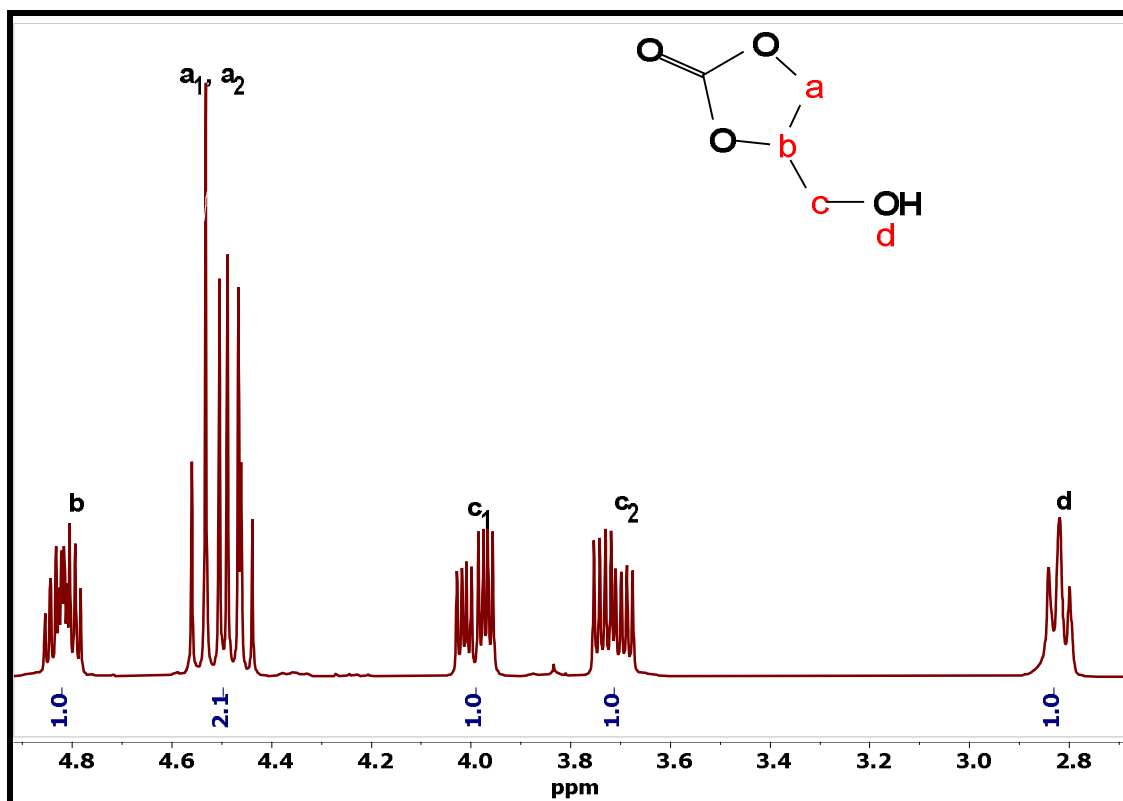


Figura 47.  $^1\text{H}$ -RMN del carbonato de glicerol.

Finalmente, se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) al CG, con el fin de conocer su estabilidad térmica. La Figura 48, presenta el termograma comparativo entre el glicerol y el CG, donde se observa que la temperatura inicial de degradación del glicerol es de 210 °C, mientras que la del CG es de 231 °C, lo que indica que el CG posee mayor estabilidad térmica.

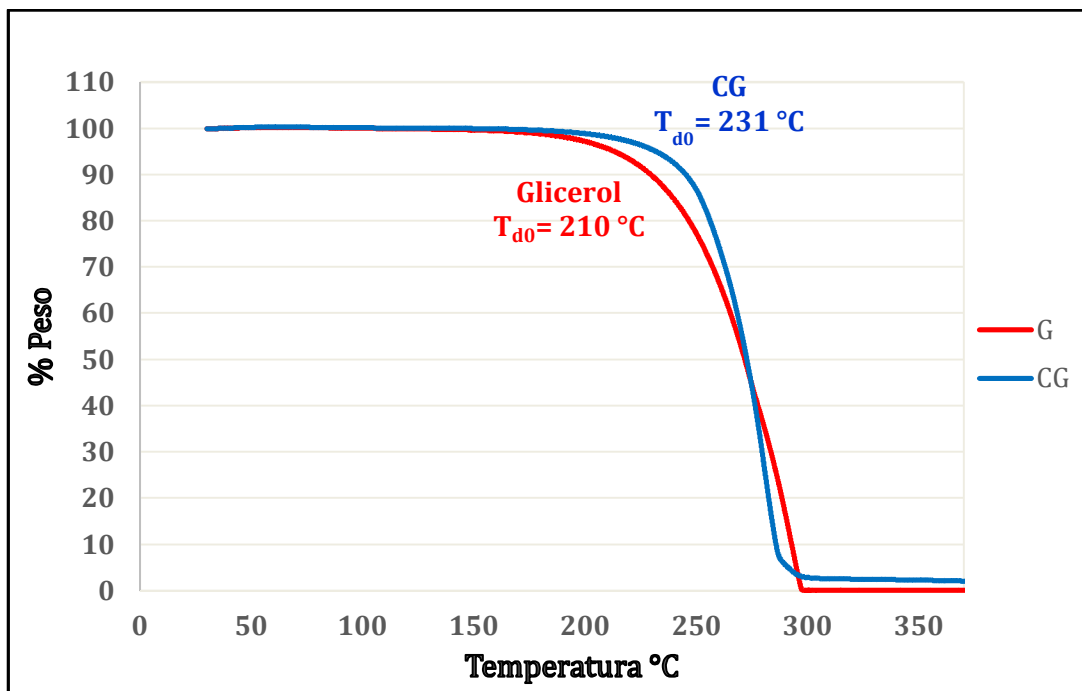


Figura 48. TGA del glicerol y carbonato de glicerol.

### 4.3 Obtención y caracterización del CGA (Etapa 2)

#### 4.3.1 Seguimiento de reacción de acrilatación

La Figura 49 muestra el seguimiento de reacción de acrilatación para la obtención del carbonato de glicerol acrilatado (CGA). En ella se presentan los espectros normalizados con respecto a la banda de absorción de  $1045\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace C-O presente en el esqueleto del anillo carbonato. Esta banda se mantiene prácticamente sin desplazamiento ni variación significativa de intensidad, lo que indica que no se ve afectada por la incorporación del grupo acrilato y puede ser adecuada para utilizarse como referencia.

Los espectros abarcan desde el tiempo inicial de 0 minutos hasta la finalización de la reacción, con una duración total de 3 horas. Se observa la aparición de señales características: el doble enlace a los  $1637\text{ cm}^{-1}$  y el grupo carbonilo a los  $1736\text{ cm}^{-1}$ , característicos del grupo acrilato y el grupo éster formado, respectivamente. En teoría, el grupo OH debería desaparecer, ya que el CGA no lo contiene; sin embargo, la presencia de ácido metacrílico como subproducto hace que

esta banda permanezca, lo que dificulta utilizarla como criterio confiable para determinar el punto final de la reacción.

Al término de la reacción, el ácido metacrílico se eliminó mediante una separación orgánico-acuosa, seguida de una purificación por cromatografía en columna de sílica, con el propósito de eliminar el CG y el anhídrido metacrílico no reaccionados. El CGA final, denominado CGA purificado, se evaluó mediante FTIR, TGA y  $^1\text{H}$ -RMN.

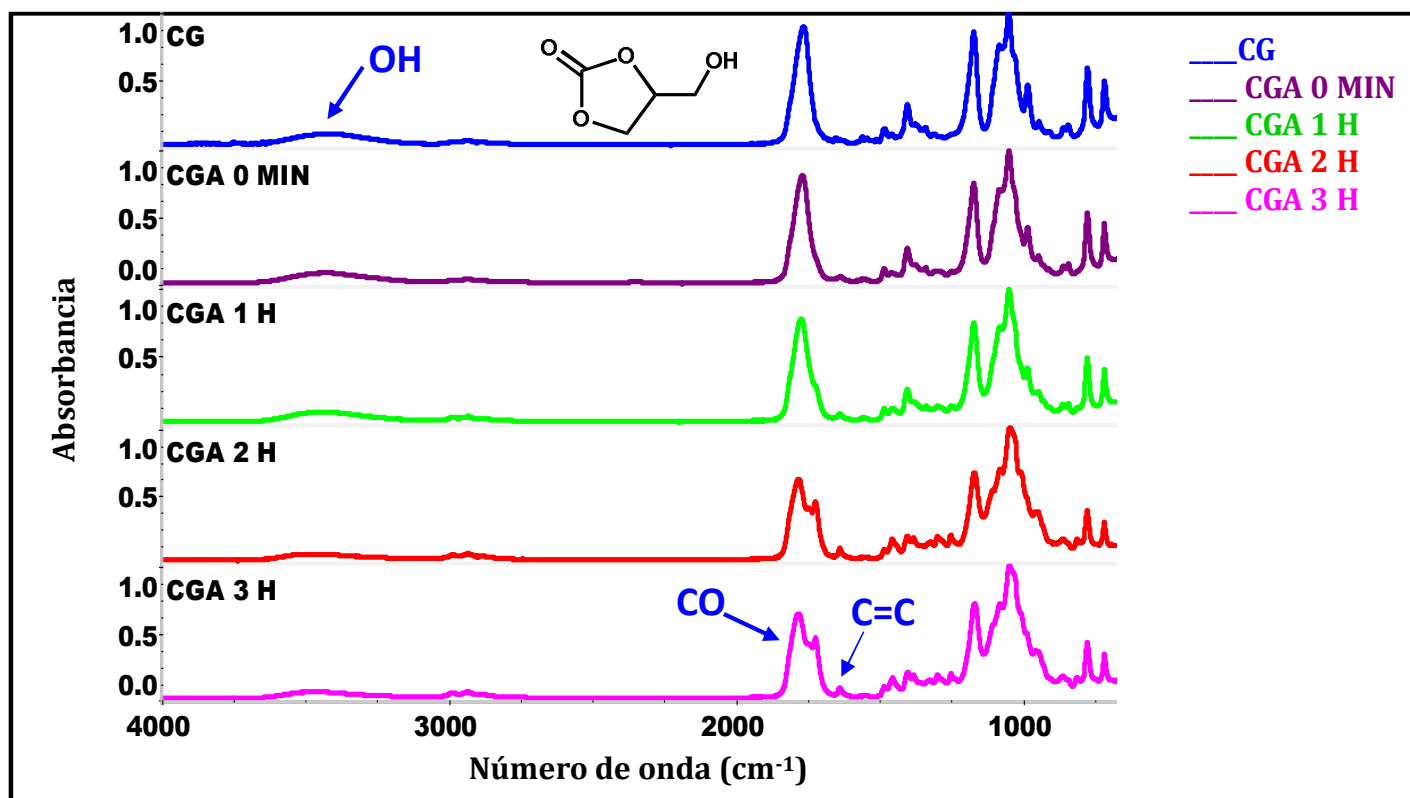


Figura 49. Seguimiento de reacción de acrilatación

#### 4.3.2 FTIR, $^1\text{H}$ -RMN y TGA del CGA purificado

La Figura 50 muestra un comparativo de los espectros del *CGA sin purificar* (CGA producto de la reacción sin ser sometido a separación de subproductos) y *CGA purificado* (el CGA que fue sometido a separación orgánico-acuosa y separación con columna empacada con sílica) y se

puede apreciar que, el CGA purificado define las bandas de absorción de los grupos funcionales característicos de la molécula:

- a) ya no se observa la banda del grupo OH, por la eliminación del ácido metacrílico,
- b) se definen mucho mejor las bandas del doble enlace a los  $813\text{ cm}^{-1}$  y  $1637\text{ cm}^{-1}$  característica del grupo acrilato y bien,
- c) se define la banda de absorción del grupo carbonilo a los  $1736\text{ cm}^{-1}$  del grupo éster formado.

La Tabla 6 describe las bandas de absorción más representativas del CGA purificado y sus modos de vibración correspondientes.

Siguiendo con la caracterización del CGA, la Figura 51 presenta el espectro de RMN de protón en el cual se identificaron las siguientes señales:  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.2 (q,  $J = 1.1\text{ Hz}$ ,  $1\text{H}_d$ ), 5.67 (q,  $J = 1.6\text{ Hz}$ ,  $1\text{H}_d$ ), 5.0 (dddd,  $J = 8.7, 5.6, 3.9, 3.1\text{ Hz}$ ,  $1\text{H}_b$ ), 4.57 (t,  $J = 8.6\text{ Hz}$ ,  $1\text{H}_c$ ), 4.44 (dd,  $J = 12.6, 3.2\text{ Hz}$ ,  $1\text{H}_c$ ), 4.40–4.28 (dd,  $1\text{H}_a$ ; m,  $1\text{H}_a$ ), 1.96 (t,  $J = 1.3\text{ Hz}$ ,  $3\text{H}_f$ ).

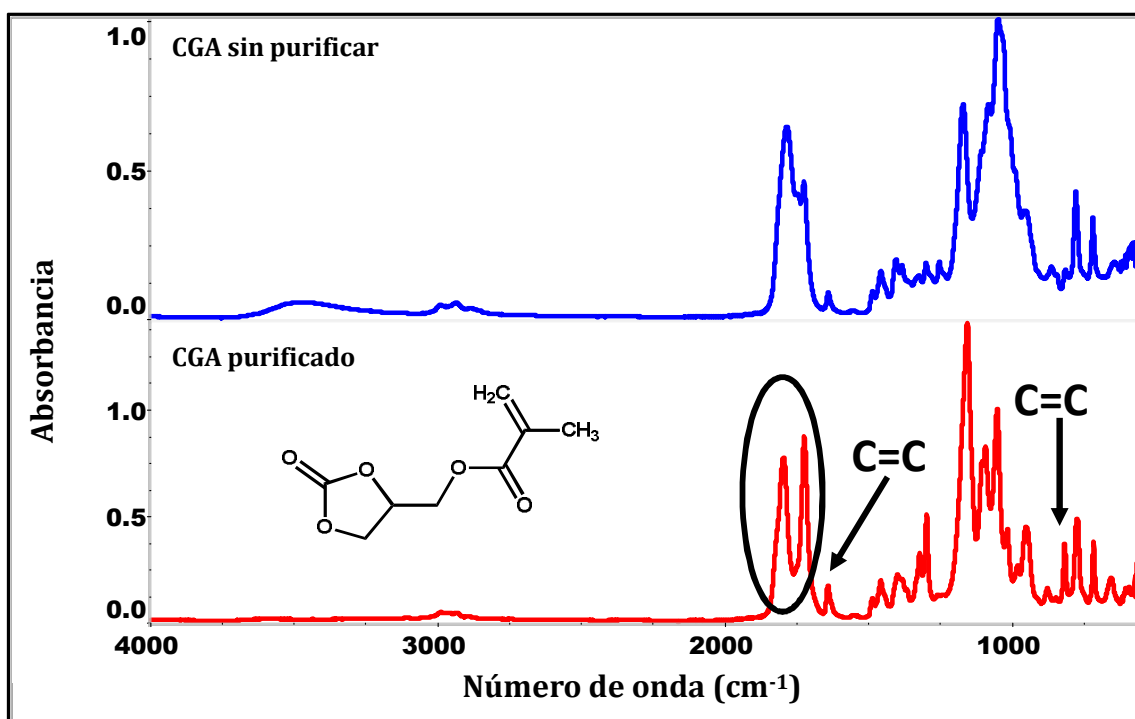


Figura 50. CGA sin purificar y CGA purificado

Tabla 6. Asignación de CGA purificado

Banda de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Asignación
2931	$\text{CH}_2$	Vibración CH
1794	$\text{C}=\text{O}$	Estiramiento $\text{CC}_5$
1736	$\text{C}=\text{O}$	Éster
1637, 813	$\text{C}=\text{C}$	Estiramiento $\text{C}=\text{C}$
1154, 1050	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	Estiramiento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$

Las señales vinílicas aparecen en  $\sim 6.2$  y  $\sim 5.7$  ppm, y la presencia de un grupo metilo alílico en  $\sim 1.96$  ppm confirma la incorporación del acrilato, adicional a la ausencia (o disminución) de la señal libre de OH confirma la esterificación. Los desplazamientos químicos y acoplamientos son consistentes con la estructura del carbonato de glicerol acrilatado, lo que permitió corroborar su obtención.

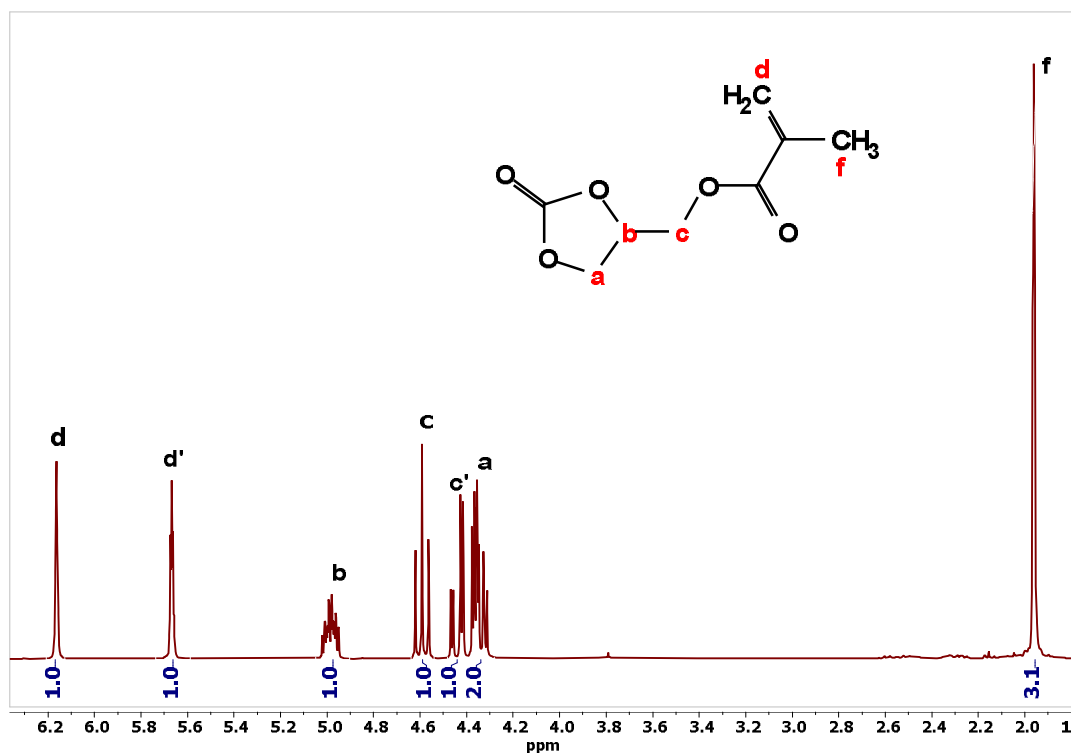


Figura 51.  $^1\text{H}$ -RMN de CGA

Adicionalmente, se evaluó la estabilidad térmica del CGA mediante análisis termogravimétrico (TGA), con el fin de conocer el cambio térmico que presenta el CGA al incorporarse grupos acrilato al CG, y hacer un comparativo entre el CGA y sus precursores; el CG y el glicerol.

La Figura 52a muestra el análisis de TGA, donde podemos observar que el inicio de su degradación debido a la pérdida de peso es para el CGA de 269 °C, el CG de 231 °C y el glicerol de 210 °C. Resultando que el CGA presenta mayor estabilidad térmica que sus propios precursores.

Comparando los picos máximos de descomposición (Figura 52b), el glicerol se presenta a 275°C y 293°C propios de una molécula pequeña y altamente susceptible a reacciones de deshidratación y fragmentación. Al formarse el carbonato de glicerol, el máximo de degradación se desplaza ligeramente hacia temperaturas de 280 °C, lo que confirma que la incorporación del grupo carbonato le confiere mayor rigidez estructural. Finalmente, el carbonato de glicerol acrilatado presenta dos máximos de descomposición: el primero a 306 °C, asociado al rompimiento de los enlaces C-C y C-O del anillo cíclico de carbonato de cinco miembros; y un segundo a 419 °C, correspondiente a la ruptura del enlace C-O presente en los grupos éster adyacentes. Este comportamiento evidencia la incorporación de nuevas funcionalidades (carbonato-acrilato) y la presencia de segmentos estructuralmente más estables, los cuales requieren mayor energía para su degradación.

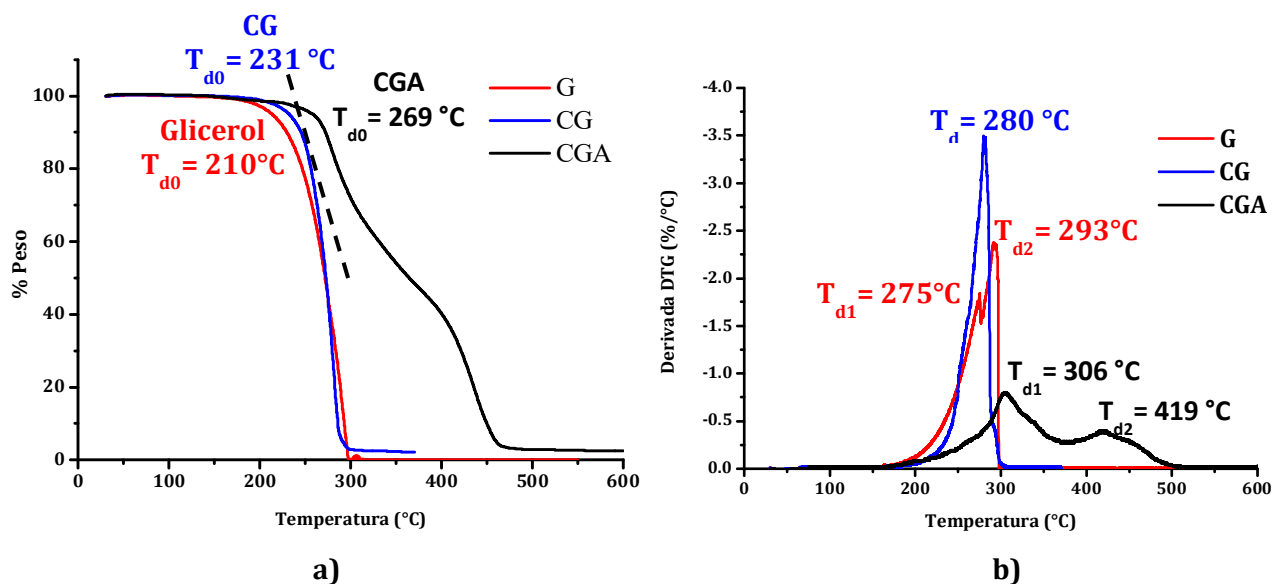


Figura 52. Termograma de TGA a) % peso y b) DTG (%peso/°C) de CGA, CG, Glicerol.

## 4.4 Polimerización de CGA y ASEA (Etapa 3)

### 4.4.1 Homopolimerización de CGA y ASEA

Como parte inicial del estudio, se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el propósito de determinar la temperatura a la cual ocurre la polimerización tanto del carbonato de glicerol acrilatado (CGA) como del aceite de soya epoxidado acrilatado (ASEA), mediante la identificación de la exoterma característica de la reacción de polimerización.

La Figura 53 presenta el termograma de DSC, donde muestra que la temperatura de polimerización del CGA es de 163 °C, mientras que la del ASEA es de 100 °C, ambas determinadas en ausencia de iniciador. El calor producido del ASEA es de 8.3 J/g, lo que corresponde a 9.3 kJ/mol de acuerdo con su peso molecular. En el caso del CGA, el calor producido es de 220.5 J/g equivalente a 41.0 kJ/mol. Esta diferencia en la cantidad de energía liberada indica una mayor reactividad del CGA frente al ASEA, lo que probablemente influye en los tiempos de polimerización observados para cada monómero.

La temperatura de inicio de polimerización del CGA es de 120 °C; por ello, se seleccionó una temperatura de reacción de 140 °C para asegurar su completa polimerización tanto de los monómeros de CGA como de ASEA.

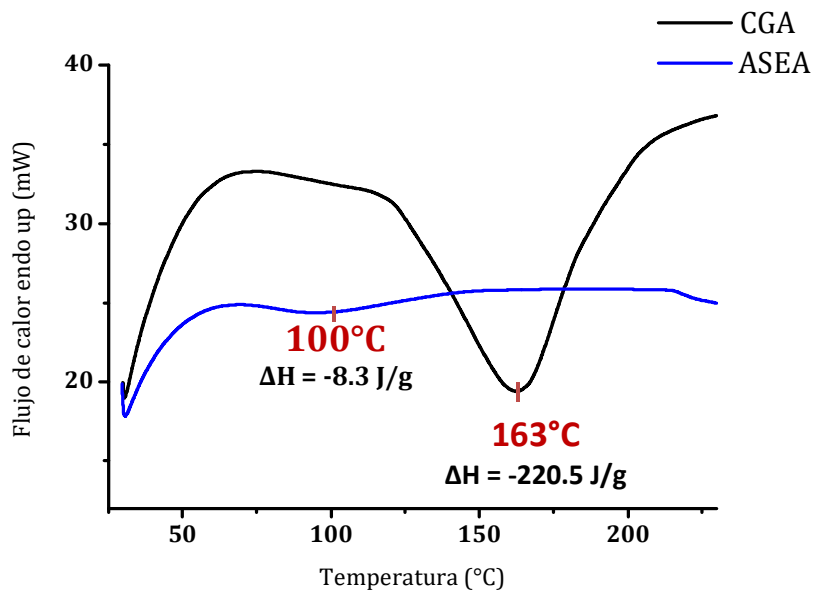


Figura 53. Termograma de DSC de CGA y ASEA

Las homopolimerizaciones y copolimerizaciones se realizaron en un horno tubular, depositando películas delgadas de los monómeros sobre placas de vidrio. Durante el proceso, se tomaron muestras a intervalos de tiempo determinados para su análisis mediante FTIR.

El seguimiento de la reacción se efectuó a través de la banda correspondiente al doble enlace C=C, utilizada como banda de monitoreo, ya que su intensidad disminuye progresivamente hasta desaparecer al completarse la polimerización. Los tiempos reportados corresponden al momento en que la banda C=C desaparece por completo, indicando el fin de la reacción.

La Figura 54 muestra el espectro FTIR del CGA al tiempo inicial (0 minutos), en el cual se identifican las bandas características del doble enlace C=C a  $1637\text{ cm}^{-1}$  y  $813\text{ cm}^{-1}$ . Conforme avanza la polimerización, se observa que estas bandas se van disminuyendo por el consumo de los grupos acrilato hasta desaparecer por completo, tal como se presenta en el espectro del CGA a los 40 min, indicando la finalización de la reacción de polimerización. Los espectros se normalizaron a la banda de  $1153\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos C-O-C /C-O del esqueleto carbonato/éster, ya que no participan directamente en la reacción de polimerización.

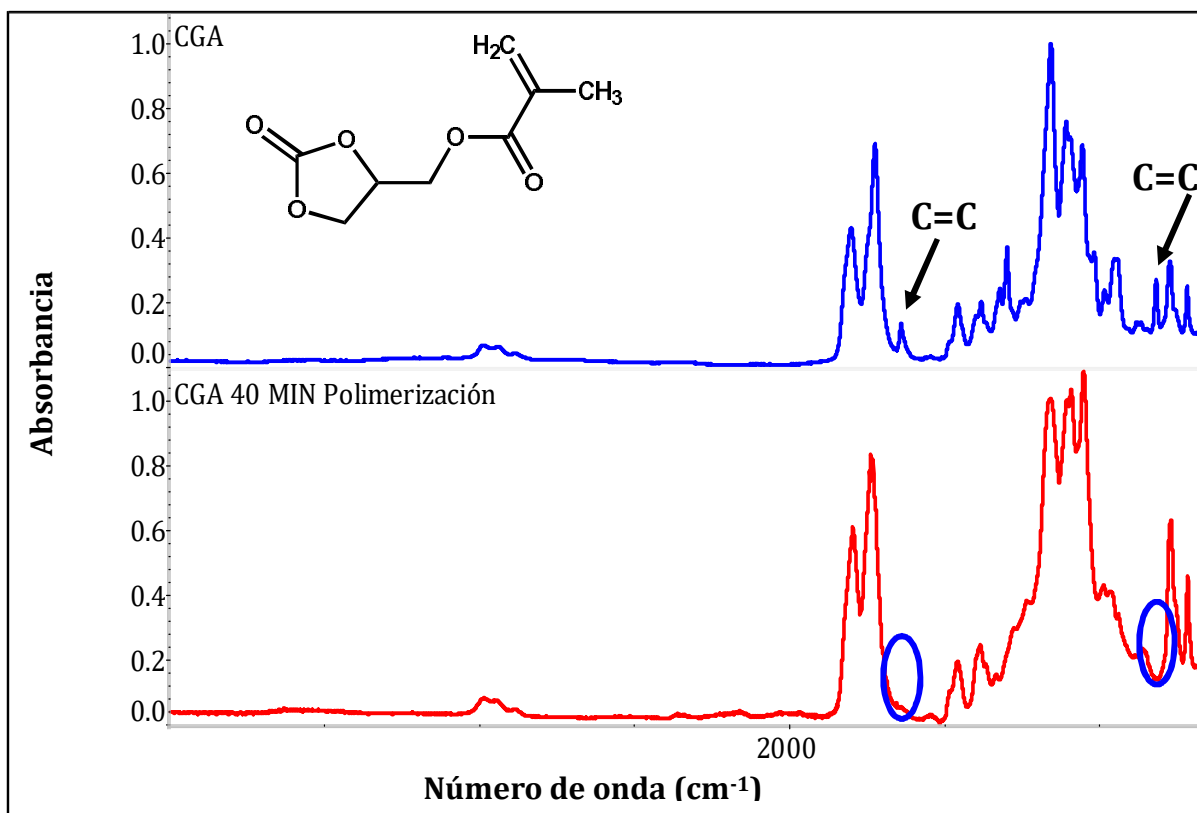


Figura 54. IR de monómero CGA y H-CGA (a los 40 min de polimerización).

La Figura 55 muestra una fotografía del polímero obtenido a partir de CGA. Entre sus características físicas es rígido, brillante y de color ámbar. Cabe señalar que, para tener una pieza del polímero, se realizó en mayor cantidad en una cavidad cilíndrica metálica de 8 mm de diámetro, bajo las mismas condiciones del horno tubular.

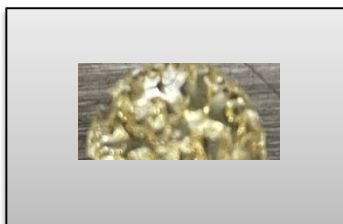


Figura 55. Polímero de CGA

Para confirmar la finalización de la polimerización, se realizó un análisis de DSC donde se comparó el calor de polimerización del monómero de CGA con el calor del homopolímero CGA (H-CGA). En el termograma de la Figura 56 se observa la ausencia de un pico exotérmico en el H-CGA, lo que indica que la polimerización ha concluido y que el material ha alcanzado el máximo grado de conversión.

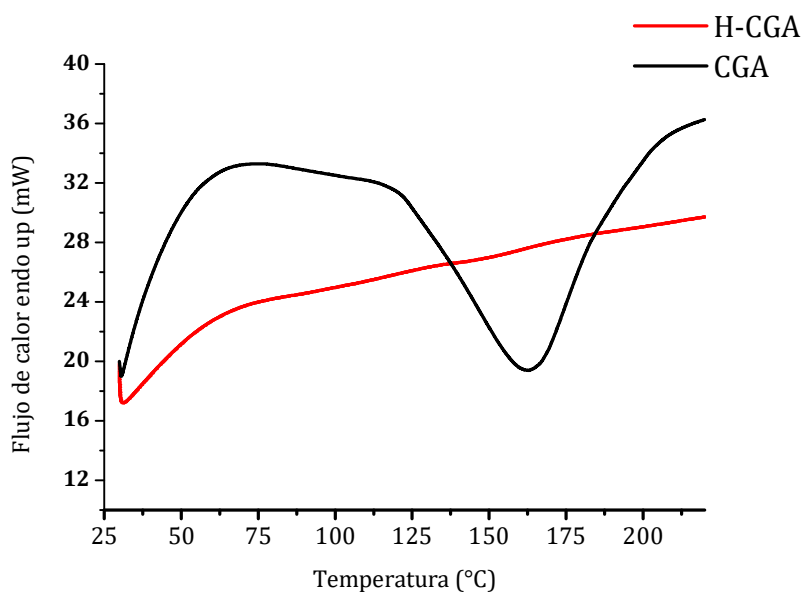


Figura 56. Exoterma de polimerización de CGA y de H-CGA

En el caso del ASEA para la formación de su homopolímero (H-ASEA), se intentó llevar a cabo la polimerización incluso a 140°C, considerando que el termograma de la Figura 53 había mostrado una exoterma de polimerización a 100 °C. Sin embargo, al monitorear mediante FTIR el avance de la reacción a los 30 minutos, todavía se observaban los dobles enlaces sin cambios significativos. Incluso después de 120 minutos de reacción, las señales del doble enlace C=C a 1635  $\text{cm}^{-1}$  y 809  $\text{cm}^{-1}$  continuaban presentes (Figura 57), lo que sugiere que el proceso requería un tiempo de reacción mucho mayor para concluir la polimerización. Este comportamiento coincide con lo anticipado al análisis por DSC presentado en la Figura 53, donde se observó un calor de polimerización muy bajo (9.3 KJ/mol), lo que indica que la polimerización del ASEA forma enlaces menos energéticamente favorables. Este resultado podría estar asociado a la baja reactividad de los grupos acrilato del ASEA y, en consecuencia, a una menor estabilidad del polímero formado. Los espectros también se normalizaron respecto a la banda correspondiente al enlace 1186  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos C-O-C /C-O ya que no participan directamente en la reacción de polimerización.

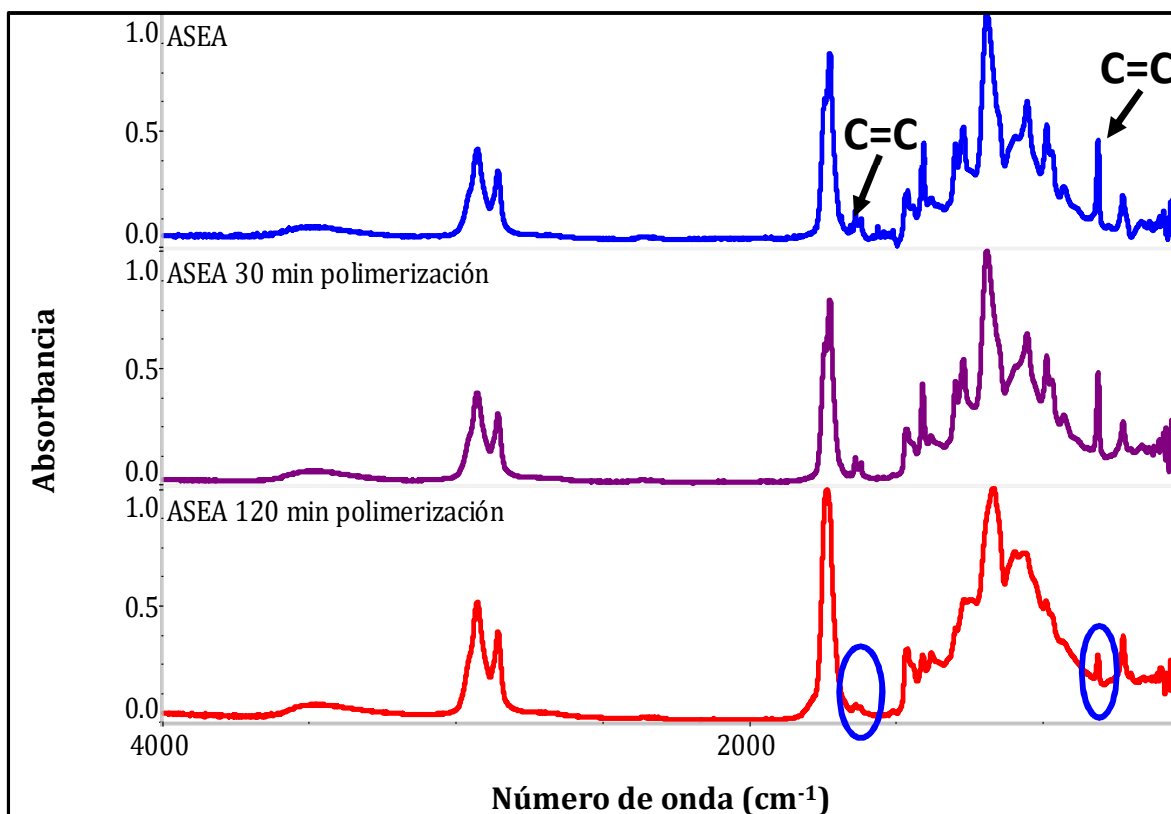


Figura 57. IR de seguimiento de monómero ASEA y H-ASEA (a los 120 min de polimerización)

Se repitió la polimerización generando mayor cantidad de H-ASEA, y se observó que el producto final correspondía a un material frágil, el cual se fragmentaba en polvo al aplicar una mínima presión manual. Al compararlo con el homopolímero del CGA (H-CGA), éste mostró una mayor integridad estructural, lo que sugiere que el H-CGA presenta una red polimérica más resistente y mejor entrecruzada.

#### **4.4.2 Copolimerización de C-ASEA-CGA 1:1 y C-ASEA-CGA 1:2**

Se realizaron copolimerizaciones a 2 relaciones molares: 1 mol de ASEA con 1 mol de CGA y 1 mol de ASEA con 2 mol de CGA, denominadas en adelante C-ASEA-CGA 1:1 y C-ASEA-CGA 1:2, respectivamente.

La Figura 58 muestra el análisis de calorimetría diferencial de barrido para ambas formulaciones, mediante el cual se identifica la temperatura a la que ocurre la polimerización. Para la relación molar de 1:1, se observó una exoterma de polimerización a 144 °C, mientras que para la relación 1:2, la exoterma se mostró a 138 °C (también presentada en la Figura 58). Dado que la diferencia entre ambas temperaturas es mínima, se seleccionó una temperatura de reacción de 140 °C para realizar las copolimerizaciones, manteniendo así la misma condición térmica utilizada en las todas las polimerizaciones.

Las reacciones de copolimerización se siguieron por FTIR, donde se va verificando la evolución de las bandas asociadas a los dobles enlaces C=C, localizadas en 1637 cm<sup>-1</sup> y 809 cm<sup>-1</sup>. A medida que avanza la reacción, dichas bandas disminuyen en intensidad hasta desaparecer por completo, indicando la conversión de los monómeros en el copolímero.

El seguimiento de la relación molar 1:1 (C-ASEA-CGA 1:1) se muestra en la Figura 59, donde se observa que la reacción finaliza a los 120 min (2 horas). En contraste, para la relación 1:2 (C-ASEA-CGA 1:2), que contiene mayor proporción de CGA, el tiempo se redujo a 30 minutos (Figura 60), lo que sugiere que una mayor concentración de CGA favorece una mayor velocidad de polimerización. Cabe mencionar que los espectros se normalizaron respecto a la banda de 1156 correspondiente a estiramientos C-O-C /C-O del esqueleto carbonato/éster (grupo carbonato y grupos alcóxidos), ya que no participan directamente en la reacción radicalaria.

El grado de conversión se determinó comparando las exotermas de polimerización registradas al inicio y al final del proceso. En la Figura 61 se muestra el análisis de DSC correspondiente a los 2 copolímeros C-ASEA-CGA 1:1 y C-ASEA-CGA 1:2. Para el caso del C-ASEA-CGA 1:1, para llevar a cabo la polimerización se genera un calor de 7.4 J/g y al finalizar la polimerización no es perceptible el calor residual, por lo que con la técnica de DSC, asumiríamos que polimerizó al 100%. Para la polimerización de C-ASEA-CGA 1:2, la reacción libera un calor de 90.6 J/g, y al finalizar la copolimerización se registró un calor residual de 1.9 J/g, lo que corresponde a un grado de conversión del 98 % (el cálculo es mostrado a continuación). Este valor se considera adecuado y confirma la eficiencia del proceso de copolimerización.

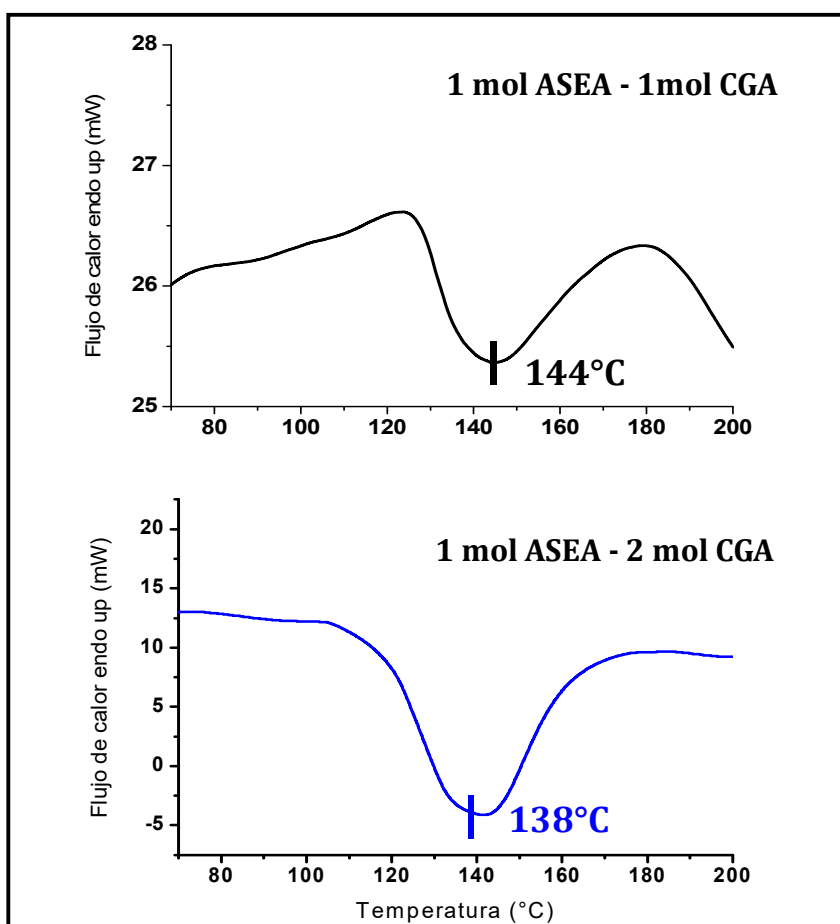


Figura 58. DSC de C-ASEA-CGA 1:1 y 1:2.

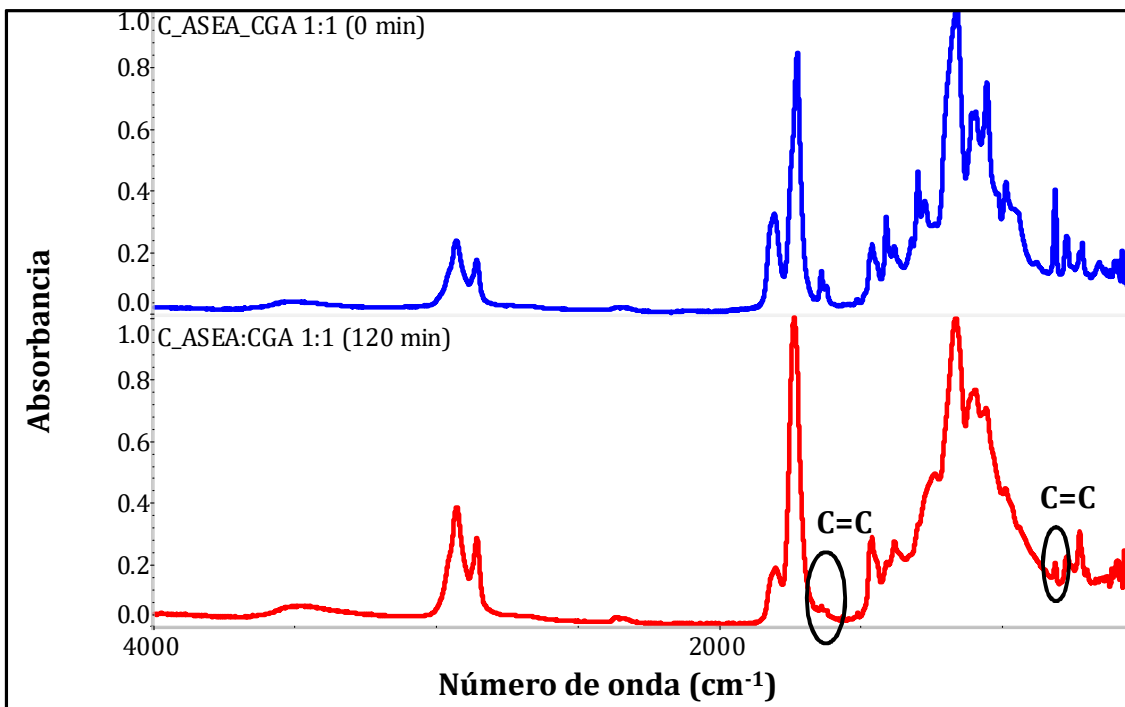


Figura 59. Seguimiento IR C-ASEA-CGA 1:1

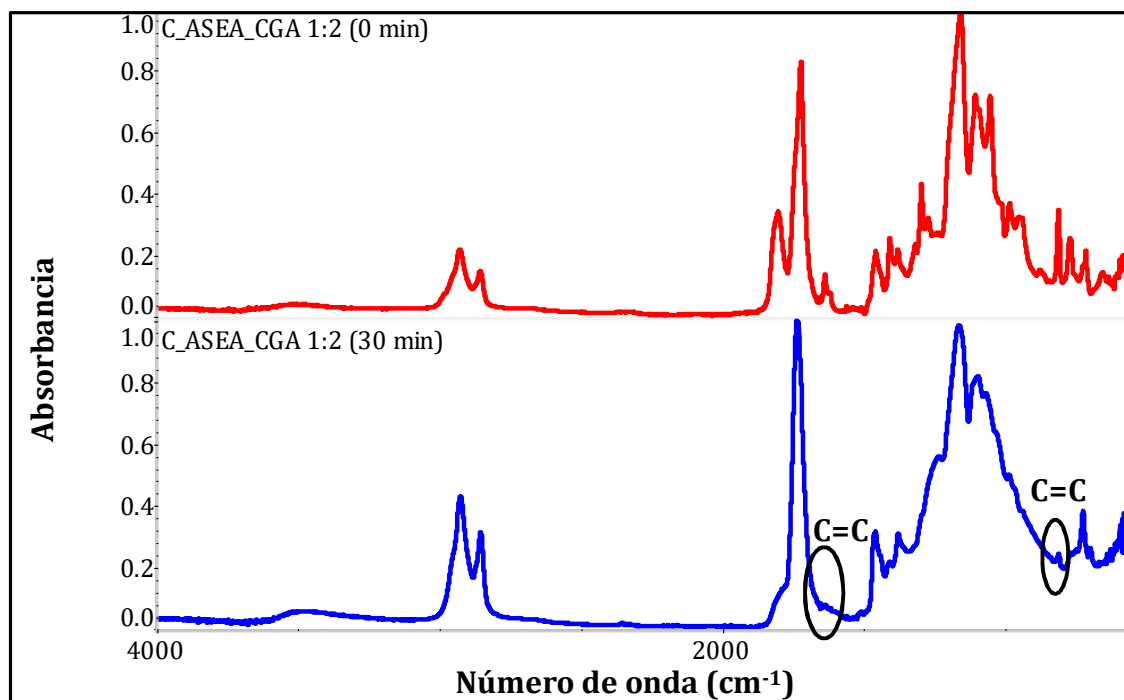


Figura 60. Seguimiento IR C-ASEA-CGA 1:2

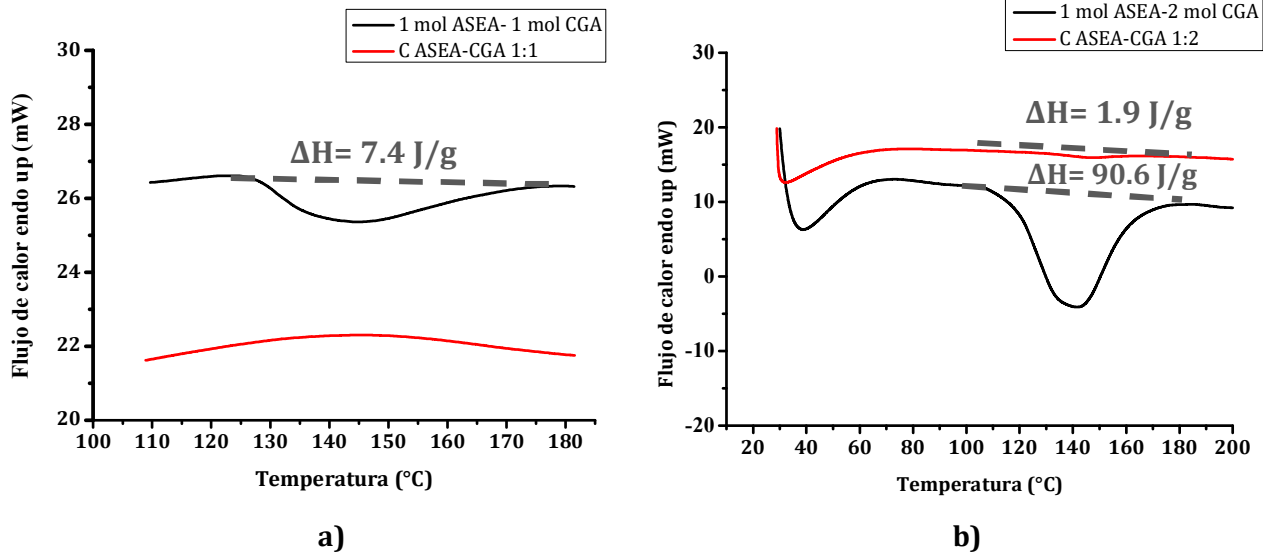


Figura 61. a) Exoterma inicial y final de la copolimerización C-ASEA-CGA 1:1 y b) Exoterma inicial y final de la copolimerización C-ASEA-CGA 1:2.

**Grado de conversión relación 1 mol ASE-2 mol CGA**

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{Calor de polimerización antes de la reacción} - \text{Calor residual después de polimerización}}{\text{Calor de polimerización antes de la reacción}} * 100$$

$$\% \text{ de conversión} = \frac{90.6 - 1.9}{90.6} * 100 = 98\%$$

Una imagen representativa del copolímero ASE-2 mol CGA 1:1 se muestra en la Figura 62. Tanto este copolímero como el correspondiente a la relación molar 1:2 y el homopolímero de CGA muestran una apariencia similar, caracterizada por un color ámbar, brillo y transparencia. No obstante, aunque visualmente presentan semejanzas, sus propiedades térmicas difieren significativamente, como se describe en el apartado siguiente.

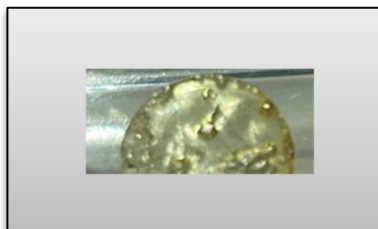


Figura 62. Copolímero C-ASEA-CGA 1:1

#### 4.4.3 Caracterización de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA

Para conocer las propiedades térmicas de los polímeros, se realizaron los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y análisis termogravimétrico (TGA) para conocer su estabilidad térmica.

La Figura 63 muestra el análisis de DSC de los homopolímeros y de los copolímeros CGA y ASEA. Las  $T_g$  de los homopolímeros ASEA (H-ASEA) y CGA (H-CGA) son de 9.0 °C y 65.0 °C, respectivamente. Para los copolímeros, la  $T_g$  del copolímero ASEA-CGA 1:1 es de 15.0 °C y el copolímero ASEA-CGA 1:2 es de 18.9 °C.

El incremento de la  $T_g$  del ASEA al copolimerizarse con el CGA es debido a la incorporación al grupo carbonato cíclico que contiene el CGA. Durante la copolimerización participan dos tipos de acrilatos:

1. un acrilato que contiene un anillo carbonato, como el CGA, el cual aporta rigidez a la cadena polimérica; y
2. un acrilato con cadenas largas, como el ASEA, que posee sitios reactivos capaces de generar un alto grado de reticulación, contribuir a una buena estabilidad térmica del copolímero.

A medida que aumenta la cantidad de CGA en la formulación, la  $T_g$  del polímero incrementa, lo que sugiere una mayor rigidez en el material resultante.

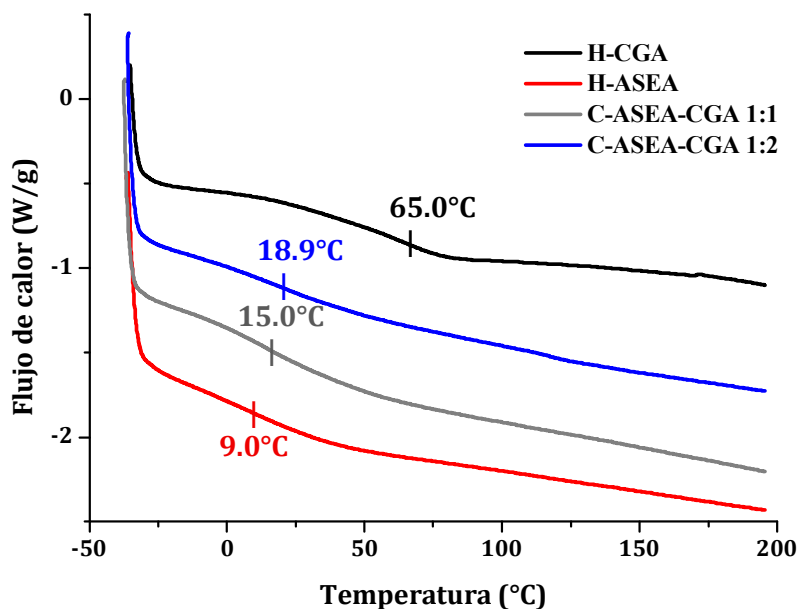


Figura 63. DSC de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA (Valencia et al., 2025).

Por otra parte, el análisis termogravimétrico (TGA) muestra el comportamiento térmico de los polímeros hasta una temperatura de 650°C. En el termograma de la Figura 64, se observa que las temperaturas iniciales de descomposición presentan el siguiente orden: H-ASEA=346.8 °C; C-ASEA-GCA 1:1= 342 °C; ASEA-GCA 1:2= 332 °C y H-CGA= 230 °C.

El homopolímero de CGA (H-CGA) es el que exhibe una menor estabilidad térmica probablemente debido a la apertura de anillo carbonato y la posterior descomposición que ocurre al aumentar la temperatura. En el termograma de la Figura 65 que corresponde a la primera derivada de %peso/°C, se observan 2 temperaturas de descomposición la primera a los 304 °C, seguramente debido a la apertura del anillo carbonato, mientras que el pico a mayor temperatura a los 431 °C la posterior descomposición de los fragmentos remanentes.

Para el caso del homopolímero de ASEA (H-ASEA) presenta 2 temperaturas de descomposición, cercanas entre sí, una de 410 °C y otra de 435 °C, que pueden asociarse a su estructura reticulada, derivada de las largas cadenas de ácidos grasos unidas a un núcleo central de triéster, que le confieren resistencia térmica al material.

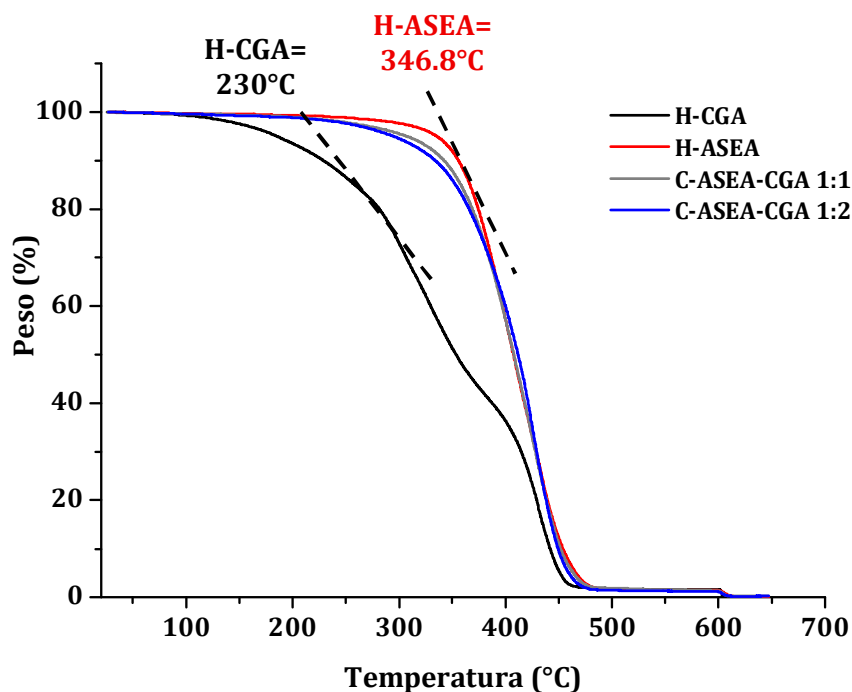


Figura 64. TGA de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA

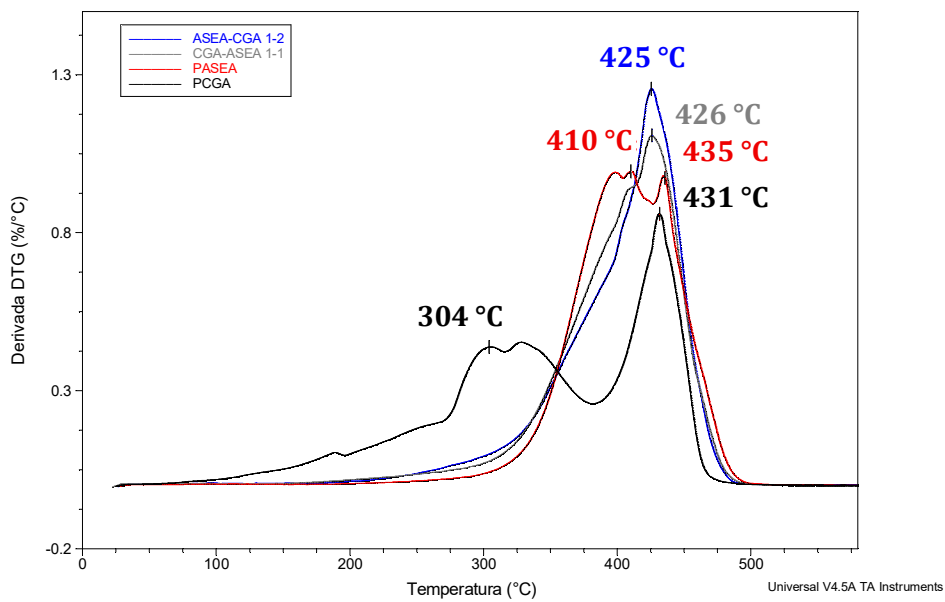


Figura 65. DTG de H-CGA, H-ASEA y C-ASEA-CGA

Para los polímeros ASEA-CGA, se observa solo una etapa de descomposición térmica para ASEA-CGA 1:1 de 426 °C y para ASEA-CGA 1:2 de 425 °C. Esto indica que el material se conforma en una sola estructura estable cuya degradación ocurre en un solo evento.

Se considera que, en un trabajo futuro, se optimicen las condiciones de polimerización; se utilicen otras proporciones de monómeros y se pueda generar una mayor cantidad de copolímero. Esto permitirá realizar pruebas mecánicas tales como tensión, impacto, dureza y biodegradabilidad, con el fin de sustentar con mayor certeza el comportamiento del monómero de CGA en copolimerización con ASEA.

Como estudio adicional, también se puede probar otro tipo de acrilatos que contengan moléculas lineales, cíclicas u otras variantes moleculares, para hacerlos reaccionar con CGA y conocer el efecto que tienen en las propiedades mecánicas, térmicas y químicas.

En este trabajo se emplearon cantidades mínimas de reactivos, dado que el objetivo principal fue confirmar la viabilidad de la polimerización entre el CGA y el ASEA.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

El glicerol representa una alternativa viable y sostenible para la síntesis de polímeros de base biológica, capaces de sustituir materias primas derivadas del petróleo y, con ello, reducir la dependencia de recursos no renovables.

Se logró sintetizar el carbonato de glicerol acrilatado (CGA) a partir del glicerol, cumpliendo uno de los objetivos centrales de este trabajo de investigación. Entre sus características más relevantes de esta molécula destaca su mayor estabilidad térmica respecto a sus precursores, con una temperatura inicial de degradación de 269 °C, superior a la del carbonato de glicerol (231 °C) y del glicerol (210 °C). Asimismo, el CGA demostró ser capaz de polimerizar por vía radicales libres sin necesidad de un iniciador, siendo suficiente la aplicación de temperatura para inducir la reacción.

La homopolimerización del CGA mostró una alta reactividad, alcanzando conversión completa en aproximadamente 40 minutos, un tiempo considerablemente menor que el observado para el homopolímero de ASEA, cuya polimerización requirió más de 2 horas. En las copolimerizaciones ASEA-CGA, el sistema con relación molar 1:1 alcanzó la conversión completa en 2 horas, mientras que la relación 1:2 (con mayor proporción de CGA) redujo el tiempo de reacción a 30 minutos, evidenciando que una mayor concentración de CGA favorece la cinética de polimerización.

El homopolímero de CGA (H-CGA) se obtuvo como un material de color ámbar, brillante y transparente, características que lo hacen atractivo para aplicaciones en recubrimientos y materiales compuestos.

Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los homopolímeros y copolímeros fueron: H-ASEA = 9.0 °C, H-CGA = 65.0 °C, C-ASEA-CGA 1:1 = 15.0 °C y C-ASEA-CGA 1:2 = 18.9 °C. El incremento de  $T_g$  observado en los copolímeros se atribuye a la incorporación del grupo carbonato cíclico proveniente del CGA, que confiere mayor rigidez a la red polimérica.

En cuanto a la estabilidad térmica, el homopolímero de CGA presenta una temperatura de degradación inicial cercana a 230 °C. Al copolimerizarse con ASEA, este valor se incrementa debido a la presencia de las cadenas largas del ASEA y a la formación de una red polimérica más

densa. Ambos factores favorecen una estructura reticulada más robusta, lo que se traduce en una mayor resistencia térmica del material.

El CGA mostró así ser un monómero reactivo, térmicamente estable y capaz de polimerizar sin iniciador, alcanzando un alto grado de conversión. Su combinación con otros acrilatos constituye una estrategia prometedora para optimizar tanto los tiempos de reacción como las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales resultantes.

Aunque la obtención de polímeros de base biológica suele implicar procesos sintéticos y de purificación complejos y costosos, en este proyecto se demostró la factibilidad de desarrollar materiales poliméricos a partir de fuentes renovables, contribuyendo así a la búsqueda de alternativas sostenibles en beneficio del medio ambiente y de la sociedad.

Como trabajo futuro, se propone sintetizar mayores volúmenes de copolímeros con el fin de realizar ensayos mecánicos (tensión, impacto, dureza, entre otros) que permitan evaluar con mayor precisión el comportamiento estructural del monómero CGA en copolimerización con ASEA. Asimismo, se recomienda explorar otros acrilatos, con estructuras cíclicas o cadenas alifáticas largas, para analizar su efecto en propiedades como la rigidez, elasticidad y comportamiento óptico, biodegradabilidad con el propósito de optimizar las características del material y ampliar sus posibles aplicaciones.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Algoufi, Y. T., Akpan, U. G., Kabir, G., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Upgrading of glycerol from biodiesel synthesis with dimethyl carbonate on reusable Sr–Al mixed oxide catalysts. *Energy Conversion and Management*, *138*, 183–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.078>
- Aresta, M., Dibenedetto, A., Nocito, F., & Pastore, C. (2006). A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical - J MOL CATAL A-CHEM*, *257*, 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.021>
- Bai, R., Wang, S., Mei, F., Li, T., & Li, G. (2011). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by KF modified hydroxyapatite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry - J IND ENG CHEM*, *17*, 777–781. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.05.027>
- Bajpai, P. (2019). *Biobased Polymers: Properties and Applications in Packaging*. Elsevier Science. <https://books.google.com.mx/books?id=uWGdDwAAQBAJ>
- Behera, D., & Banthia, A. K. (2008). Synthesis, characterization, and kinetics study of thermal decomposition of epoxidized soybean oil acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, *109*(4), 2583–2590. <https://doi.org/10.1002/APP.28350>
- Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., & Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, *10*(1), 13–30. <https://doi.org/10.1039/B710561D>
- Bell, J. B., Currier, V. A., Malkemus, J. D., & Austin, T. (1957). *Method for preparing glycerin carbonate*. 529.
- Cakmakli, B., Hazer, B., Tekin, I. O., Kizgut, S., Koksai, M., & Menciloglu, Y. (2004). Synthesis and Characterization of Polymeric Linseed Oil Grafted Methyl Methacrylate or Styrene. *Macromolecular Bioscience*, *4*(7), 649–655. <https://doi.org/10.1002/MABI.200300117>
- Camara, F., Caillol, S., & Boutevin, B. (2014). Free radical polymerization study of glycerin carbonate methacrylate for the synthesis of cyclic carbonate functionalized polymers.

*European Polymer Journal*, 61, 133–144.  
<https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2014.10.001>

Camp, J. E. (2018). Bio-available Solvent Cyrene: Synthesis, Derivatization, and Applications. *ChemSusChem*, 11(18), 3048–3055. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201801420>

Caro, P., Bandres, M., Urrutigoity, M., Cecutti, C., & Thiebaud-Roux, S. (2019). Recent Progress in Synthesis of Glycerol Carbonate and Evaluation of Its Plasticizing Properties. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00308>

Clarke, C. J., Tu, W. C., Levers, O., Bröhl, A., & Hallett, J. P. (2018). Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews*, 118(2), 747–800. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.7B00571>

Clements, J. (2003). Reactive Application of Cyclic Alkylene Carbonates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42. <https://doi.org/10.1021/ie020678i>

De Caro, P., Bandres, M., Urrutigoity, M., Cecutti, C., & Thiebaud-Roux, S. (2019). Recent progress in synthesis of glycerol carbonate and evaluation of its plasticizing properties. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00308/BIBTEX>

De la Cruz-Martínez, F., Martínez de Sarasa Buchaca, M., Martínez, J., Fernández-Baeza, J., Sánchez-Barba, L. F., Rodríguez-Diéguez, A., Castro-Osma, J. A., & Lara-Sánchez, A. (2019). Synthesis of Bio-Derived Cyclic Carbonates from Renewable Resources. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(24), 20126–20138. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06016>

Du, Y., He, L.-N., & Kong, D.-L. (2008). Magnesium-catalyzed synthesis of organic carbonate from 1,2-diol/alcohol and carbon dioxide. *Catalysis Communications*, 9(8), 1754–1758. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.02.004>

*Espectroscopia Raman - Aplicaciones en el estudio y análisis de materiales*. (n.d.). Retrieved August 27, 2024, from <https://es.linkedin.com/pulse/espectroscopia-raman-aplicaciones-en-el-estudio-y-de-zenitagoya>

Esposito, D., & Antonietti, M. (2015). Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5821–5835. <https://doi.org/10.1039/C4CS00368C>

- Esteban Serrano, J. (2015). *Procesos verdes para la producción de carbonato de glicerina y solketal* [Universidad Complutense de Madrid]. <https://produccioncientifica.ucm.es/documentos/5d1df61929995204f76614ed>
- Ezhova, N. N., Korosteleva, I. G., Kolesnichenko, N. V., Kuz'min, A. E., Khadzhiev, S. N., Vasil'eva, M. A., & Voronina, Z. D. (2012). Glycerol carboxylation to glycerol carbonate in the presence of rhodium complexes with phosphine ligands. *Petroleum Chemistry* 2012 52:2, 52(2), 91–96. <https://doi.org/10.1134/S0965544112020041>
- Farrán, A., Cai, C., Sandoval, M., Xu, Y., Liu, J., Hernáiz, M. J., & Linhardt, R. J. (2015). Green Solvents in Carbohydrate Chemistry: From Raw Materials to Fine Chemicals. *Chemical Reviews*, 115(14), 6811–6853. [https://doi.org/10.1021/CR500719H/ASSET/CR500719H.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/CR500719H/ASSET/CR500719H.FP.PNG_V03)
- Fegley, V. W., & Rowland, S. P. (1952). *Resinous esters of acrylic acid and methacrylic acid*.
- Fifield, F. W. (Frederick W., & Kealey, D. (David). (2000). *Principles and practice of analytical chemistry*. 562. <https://www.wiley.com/en-us/Principles+and+Practice+of+Analytical+Chemistry%2C+5th+Edition-p-9780632053841>
- Fiorani, G., Perosa, A., & Selva, M. (2018). Dimethyl carbonate: a versatile reagent for a sustainable valorization of renewables. *Green Chemistry*, 20(2), 288–322. <https://doi.org/10.1039/C7GC02118F>
- Fu, L., Yang, L., Dai, C., Zhao, C., & Ma, L. (2010). Thermal and Mechanical Properties of Acrylated Epoxidized-Soybean Oil-Based Thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 2220–2225. <https://doi.org/10.1002/app.32126>
- Fujita, S., Yamanishi, Y., & Arai, M. (2013). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction. *Journal of Catalysis*, 297, 137–141. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.001>
- Gary D. Christian. (2009). *Química Analítica* (6ta.). McGraw Hill. [https://www.academia.edu/37327304/Quimica\\_Analitica\\_6ta\\_Edicion\\_Gary\\_D\\_Christian](https://www.academia.edu/37327304/Quimica_Analitica_6ta_Edicion_Gary_D_Christian)

- Greene, J. P. (2014). *Sustainable plastics : environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics* (2nd. ed). Wiley. <https://www.wiley.com/en-us/Sustainable+Plastics%3A+Environmental+Assessments+of+Biobased%2C+Biodegradable%2C+and+Recycled+Plastics%2C+2nd+Edition-p-9781119882060>
- Guo, A., Cho, Y.-J., & Petrović, Z. (2000). Structure and Properties of Halogenated and Non-halogenated Soy-Based Polyols. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, *38*, 3900–3910.
- H. Teles, N. R. and W. H. (1994). *US Pat.*, 5 359 094.
- Henderson, C. G. (2017). *Soybean oil : uses, properties and role in human health*. Novinka.
- Hervert, B., McCarthy, P. D., & Palencia, H. (2014). Room temperature synthesis of glycerol carbonate catalyzed by N-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron Letters*, *55*(1), 133–136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.10.135>
- Hu, J., Li, J., Gu, Y., Guan, Z., Mo, W., Ni, Y., Li, T., & Li, G. (2010). Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl<sub>2</sub>(phen)/KI. *Applied Catalysis A General*, *386*, 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.059>
- Huang, S., Ma, J., Li, J., Zhao, N., & Sun, Y. (2008). Efficient propylene carbonate synthesis from propylene glycol and carbon dioxide via organic bases. *Catalysis Communications*, *9*, 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.06.008>
- Ilham, Z., & Saka, S. (2009). Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresource Technology*, *100*(5), 1793–1796. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.050>
- J. Yong Ryu. (2010). *Process for continuous production of organic carbonates or organic carbamates and solid catalysts therefore* (Patent WO2009102556A2).
- Jeong, Woo, & Yoo. (1998). *Method for producing an epoxide, in particular of glycidol, and installation for implementation* (Patent US 6316641).
- K. Simons. (2007). *Biofuels and Glycerol*. <https://theglycerolchallenge.org/>
- Katz, H. E. (1987). Preparation of soluble poly(carbonyldioxyglyceryl methacrylate). *Macromolecules*, *20*(8), 2026–2027. <https://doi.org/10.1021/ma00174a057>

- Khot, S., La Scala, J., Can, E., Morye, S., Williams, G., Palmese, G., Kusefoglou, S., & Wool, R. (2001). Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 703–723. <https://doi.org/10.1002/app.1897>
- Khot, S. N., Lascala, J. J., Can, E., Morye, S. S., Williams, G. I., Palmese, G. R., Kusefoglou, S. H., & Wool, R. P. (2001). Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(3), 703–723. <https://doi.org/10.1002/APP.1897>
- Kim, S. C., Kim, Y. H., Lee, H., Yoon, D. Y., & Song, B. K. (2007). Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 49(1–4), 75–78. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATB.2007.08.007>
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., & Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, 87(12), 2798–2806. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>
- Kovvali, A. S., & Sirkar, K. K. (2002). Carbon Dioxide Separation with Novel Solvents as Liquid Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(9), 2287–2295. <https://doi.org/10.1021/ie010757e>
- Kumar, A., Iwatani, K., Nishimura, S., Takagaki, A., & Ebitani, K. (2012). Promotion effect of coexistent hydromagnesite in a highly active solid base hydrotalcite catalyst for transesterifications of glycols into cyclic carbonates. *Catalysis Today*, 185(1), 241–246. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.016>
- La Scala, J., & Wool, R. P. (2005). Property analysis of triglyceride-based thermosets. *Polymer*, 46(1), 61–69. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2004.11.002>
- Larkin, P. J. (2017). *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00806-1>
- Lee, K. H., Park, C.-H., & Lee, E. Y. (2010). Biosynthesis of glycerol carbonate from glycerol by lipase in dimethyl carbonate as the solvent. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 33(9), 1059–1065. <https://doi.org/10.1007/s00449-010-0431-9>

- Li, F., Hanson, M. V., & Larock, R. C. (2001). Soybean oil-divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer*, *42*(4), 1567–1579. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00546-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00546-2)
- Li, F., & Larock, R. C. (2002). New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. V. Shape memory effect. *Journal of Applied Polymer Science*, *84*(8), 1533–1543. <https://doi.org/10.1002/APP.10493>
- Li, J., & Wang, T. (2010). Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *49*(5), 530–535. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.04.003>
- Li, J., & Wang, T. (2011). Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *43*(5), 731–736. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.12.013>
- Li, X., Wang, D., Zhao, L., Hou, X., Liu, L., Feng, B., Li, M., Zheng, P., Zhao, X., & Wei, S. (2021). UV LED curable epoxy soybean-oil-based waterborne PUA resin for wood coatings. *Progress in Organic Coatings*, *151*, 105942. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105942>
- Li, Y., Fu, L., Lai, S., Cai, X., & Yang, L. (2010). Synthesis and characterization of cast resin based on different saturation epoxidized soybean oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *112*(4), 511–516. <https://doi.org/10.1002/EJLT.200900191>
- Lillie, L. M., Tolman, W. B., & Reineke, T. M. (2017). Structure/property relationships in copolymers comprising renewable isosorbide, glucarodilactone, and 2,5-bis(hydroxymethyl)furan subunits. *Polymer Chemistry*, *8*(24), 3746–3754. <https://doi.org/10.1039/C7PY00575J>
- Liu, K. (1997). Soybeans: Chemistry, Technology, and Utilization. *International Thomson Publishing, New York*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1763-4>
- Liu, W. J., Li, W. W., Jiang, H., & Yu, H. Q. (2017). Fates of Chemical Elements in Biomass during Its Pyrolysis. *Chemical Reviews*, *117*(9), 6367–6398.

[https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00647/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2016-00647Y\\_0021.GIF](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00647/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2016-00647Y_0021.GIF)

Lozada, Z., Suppes, G., Tu, Y.-C., & Hsieh, F.-H. (2009). Soy-Based Polyols from Oxirane Ring Opening by Alcoholysis Reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 2552–2560. <https://doi.org/10.1002/app.30209>

Lu, J., Khot, S., & Wool, R. P. (2005). New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization. *Polymer*, 46(1), 71–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.060>

Luo, Q., Liu, M., Xu, Y. (Frank), Ionescu, M., & Petrović, Z. S. (2011). Thermosetting Allyl Resins Derived from Soybean Oil. *Macromolecules*, 44(18), 7149–7157. <https://doi.org/10.1021/ma201366e>

Malik, M., Choudhary, V., & Varma, I. (2007). Current Status of Unsaturated Polyester Resins. *Journal of Macromolecular Science Part C- Polymer Reviews*, 40(2 & 3), 139–165. <https://doi.org/10.1081/MC-100100582>

Malyaadri, M., Jagadeeswaraiyah, K., Sai Prasad, P. S., & Lingaiah, N. (2011). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg/Al/Zr catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 401(1), 153–157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.011>

Martín, C., & Kleij, A. W. (2016). Terpolymers Derived from Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Access to Cross-Linked Polycarbonates with Improved Thermal Properties. *Macromolecules*, 49(17), 6285–6295. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01449>

Martínez, D. A. G., Santiago, E. V., & López, S. H. (2021). Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 852, 13(6), 852. <https://doi.org/10.3390/POLYM13060852>

McMurry, J. (2008). *Química Orgánica*. CENGAGE Learning. <https://books.google.com.mx/books?id=osXTwAEACAAJ>

Megawati, Alimuddin, & Laode Abduln Kadir. (2019). Optimization Of Glycerol Carbonate From Reacting Glycerol And Urea Using Limestone As Catalyst Source. *Indonesia Chimica Acta*, 12.

- Meier, M. A. R., Metzger, J. O., & Schubert, U. S. (2007). Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*, 36(11), 1788–1802. <https://doi.org/10.1039/B703294C>
- Menczel, J. D., & Prime, R. B. (2008). Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 1–688. <https://doi.org/10.1002/9780470423837>
- Miao, S., Wang, P., Su, Z., & Zhang, S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10(4), 1692–1704. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>
- Mika, L. T., Cséfalvay, E., & Németh, Á. (2018). Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. *Chemical Reviews*, 118(2), 505–613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- Min, J. Y., & Lee, E. Y. (2011). Lipase-catalyzed simultaneous biosynthesis of biodiesel and glycerol carbonate from corn oil in dimethyl carbonate. *Biotechnology Letters*, 33, 1789–1796.
- Montero de Espinosa, L., & Meier, M. A. R. (2011). Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! *European Polymer Journal*, 47(5), 837–852. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020>
- Morales-Cerrada, R., Boutevin, B., & Caillol, S. (2021). Glycerol carbonate methacrylate: A cross-linking agent for hydroxyurethane-acrylate coatings. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106078. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106078>
- Morrison, L. R. (2000). Glycerol. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.0712250313151818.a01>
- Mota, C. J. A., Pinto, B. P., & de Lima, A. L. (2017). Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry. *Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*, 1–110. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59375-3/COVER>
- Munshi, M. K., Gade, S. M., Mane, M. V, Mishra, D., Pal, S., Vanka, K., Rane, V. H., & Kelkar, A. A. (2014). 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU): A highly efficient catalyst in glycerol

- carbonate synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 391, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.04.016>
- Naranjo, A., Noriega Escobar, M., Osswald, T., Roldán-Alzate, A., & Sierra, J. (2008). Plastics Testing and Characterization: Industrial applications. *Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications*, 1–363.
- Narayan, R. (2006). Biobased and Biodegradable Polymer Materials: Rationale, Drivers, and Technology Exemplars. *ACS Symposium Series*, 939, 282–306. <https://doi.org/10.1021/bk-2006-0939.ch018>
- Ochoa-Gómez, J., Gómez de Miranda, O., Ramírez-López, C., Maestre, J., Maestro Madurga, B., & Belsue, M. (2011). Synthesis of glycerol carbonate from 3-chloro-1,2-propanediol and carbon dioxide using triethylamine as both solvent and CO<sub>2</sub> fixation–activation agent. *Chemical Engineering Journal*, 175, 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.081>
- Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J., & Villarán-Velasco, M. C. (2009a). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.020>
- Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J., & Villarán-Velasco, M. C. (2009b). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.020>
- Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C., & Belsué, M. (2012). A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical. *Organic Process Research & Development*, 16(3), 389–399. <https://doi.org/10.1021/op200369v>
- Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C., & Maestro-Madurga, B. (2012). Synthesis of glycerol 1,2-carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using triethylamine as a facile separable homogeneous catalyst. *Green Chemistry*, 14(12), 3368–3376. <https://doi.org/10.1039/C2GC35992H>

- Otero, J., & Cano, V. (2015). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*.  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.5015.5362>
- Pagliari, M., & Rossi, M. (2008). *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*.  
<https://doi.org/10.1039/9781847558305>
- Perosa, A. (2016). Ionic liquids as transesterification catalysts: applications for the synthesis of linear and cyclic organic carbonates. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*.  
[https://www.academia.edu/47249836/Ionic\\_liquids\\_as\\_transesterification\\_catalysts\\_applications\\_for\\_the\\_synthesis\\_of\\_linear\\_and\\_cyclic\\_organic\\_carbonates](https://www.academia.edu/47249836/Ionic_liquids_as_transesterification_catalysts_applications_for_the_synthesis_of_linear_and_cyclic_organic_carbonates)
- Petrović, Z., Guo, A., & Zhang, W. (2000). Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols. *Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry*, 38, 4062–4069. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20001115\)38:22<4062::AID-POLA60>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001115)38:22<4062::AID-POLA60>3.0.CO;2-L)
- R. Grey. (1992). *US Patent 5091543*. for Preparation of cyclic carbonates using alkylammonium and tertiary amine catalysts. <https://patents.justia.com/patent/5091543>
- Rodrigues, A., Bordado, J. C., & Dos Santos, R. G. (2017). Upgrading the Glycerol from Biodiesel Production as a Source of Energy Carriers and Chemicals—A Technological Review for Three Chemical Pathways. *Energies 2017, Vol. 10, Page 1817, 10(11)*, 1817.  
<https://doi.org/10.3390/EN10111817>
- Rokicki, G., Rakoczy, P., Parzuchowski, P., & Sobiecki, M. (2005). Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate. *Green Chemistry*, 7(7), 529–539. <https://doi.org/10.1039/B501597A>
- Saithai, P., Lecomte, J., Dubreucq, E., & Tanrattanakul, V. (2013). Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer. *EXPRESS Polymer Letters*, 7, 910–924.  
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.89>
- Santiago, E. V., & Barrera, G. M. (2022). *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. OmniaScience.  
<https://books.google.es/books?id=KlhlEAAAQBAJ>

- Selva, M., & Fabris, M. (2009). The reaction of glycerol carbonate with primary aromatic amines in the presence of Y- and X-faujasites: The synthesis of N-(2,3-dihydroxy)propyl anilines and the reaction mechanism. *Green Chemistry - GREEN CHEM*, 11. <https://doi.org/10.1039/b904821a>
- Seniha Güner, F., Yağcı, Y., & Tuncer Erciyas, A. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 633–670. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>
- Seong, P.-J., Jeon, B. W., Lee, M., Cho, D. H., Kim, D.-K., Jung, K. S., Kim, S. W., Han, S. O., Kim, Y. H., & Park, C. (2011). Enzymatic coproduction of biodiesel and glycerol carbonate from soybean oil and dimethyl carbonate. *Enzyme and Microbial Technology*, 48(6), 505–509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2011.02.009>
- Sharma, V., & Kundu, P. P. (2006). Addition polymers from natural oils—A review. *Progress in Polymer Science*, 31(11), 983–1008. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003>
- Shieh, W.-C., Dell, S., & Repič, O. (2002). Nucleophilic Catalysis with 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) for the Esterification of Carboxylic Acids with Dimethyl Carbonate. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(7), 2188–2191. <https://doi.org/10.1021/jo011036s>
- Simanjuntak, F. S. H., Choi, J. S., Lee, G., Lee, H. J., Lee, S. D., Cheong, M., Kim, H. S., & Lee, H. (2015). Synthesis of glycerol carbonate from the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol using DABCO and DABCO-anchored Merrifield resin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 642–650. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.071>
- Simanjuntak, F. S. H., Kim, T. K., Lee, S. D., Ahn, B. S., Kim, H. S., & Lee, H. (2011). CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. *Applied Catalysis A: General*, 401(1), 220–225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.024>
- Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., & Petrović, Z. (2001). Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 725–731. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0333-9>

- Singh, I., Samal, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2020). Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(3), 1900225. <https://doi.org/10.1002/EJLT.201900225>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2019). *Principios de Análisis Instrumental (7a. Ed.)*. Cengage Learning. <https://books.google.com.mx/books?id=s5RNzAEACAAJ>
- Soares, R. R., Simonetti, D. A., & Dumesic, J. A. (2006). Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(24), 3982–3985. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200600212>
- Sonnati, M. O., Amigoni, S., Taffin de Givenchy, E. P., Darmanin, T., Choulet, O., & Guittard, F. (2013). Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*, 15(2), 283–306. <https://doi.org/10.1039/C2GC36525A>
- Souza, V., Silva, S., Pereira Ramos, L., & Zawadzki, S. (2012a). Synthesis and Characterization of Polyols Derived from Corn Oil by Epoxidation and Ozonolysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2063-5>
- Souza, V., Silva, S., Pereira Ramos, L., & Zawadzki, S. (2012b). Synthesis and Characterization of Polyols Derived from Corn Oil by Epoxidation and Ozonolysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2063-5>
- Tan, K. T., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Optimization of supercritical dimethyl carbonate (SCDMC) technology for the production of biodiesel and value-added glycerol carbonate. *Fuel*, 89(12), 3833–3839. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.010>
- Tan, S. G., & Chow, W. S. (2010). Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering - POLYM-PLAST TECHNOL ENG*, 49, 1581–1590. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.512338>
- Tang, Q., Chen, Y., Gao, H., Li, Q., Xi, Z., Zhao, L., Peng, C., & Li, L. (2018). *Bio-Based Epoxy Resin from Epoxidized Soybean Oil*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81544>
- Tanrattanakul, V., & Saithai, P. (2009). Mechanical properties of bioplastics and bioplastic-organoclay nanocomposites prepared from epoxidized soybean oil with different epoxide

contents. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5), 3057–3067.  
<https://doi.org/10.1002/APP.30842>

Tomishige, K., Yasuda, H., Yoshida, Y., Nurunnabi, M., Li, B., & Kunimori, K. (2004). Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide. *Green Chemistry*, 6(4), 206–214.  
<https://doi.org/10.1039/B401215A>

Tudorache, M., Protesescu, L., Coman, S., & Parvulescu, V. I. (2012). Efficient bio-conversion of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by lipase extracted from *Aspergillus niger*. *Green Chemistry*, 14(2), 478–482. <https://doi.org/10.1039/C2GC16294F>

Valencia Bermúdez, S. (2020). *Síntesis de monómeros telequéricos derivados del oleato de sorbitan a través de metátesis olefínica para generar precursores de polímeros biobasados*. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México].  
<http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/105667>

Valencia, S., Viguera, E., Hernandez, S., Lugo, L. E., & Villa, R. (2025). Synthesis of Glycerol Carbonate Methacrylate and Its Copolymerization with AESO. *American Journal of Chemistry*, 15, 81–88. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20251504.01>

Van Mileghem, S., Borggraeve, W., & Baxendale, I. (2018). A Robust and Scalable Continuous Flow Process for Glycerol Carbonate. *Chemical Engineering & Technology*, 41.  
<https://doi.org/10.1002/ceat.201800012>

Van Putten, R. J., Van Der Waal, J. C., De Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J., & De Vries, J. G. (2013). Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical Reviews*, 113(3), 1499–1597.  
[https://doi.org/10.1021/CR300182K/ASSET/CR300182K.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/CR300182K/ASSET/CR300182K.FP.PNG_V03)

Van Zee, N., & Coates, G. (2015). Alternating Copolymerization of Propylene Oxide with Biorenewable Terpene-Based Cyclic Anhydrides: A Sustainable Route to Aliphatic Polyesters with High Glass Transition Temperatures. *Angewandte Chemie International Edition*, 127. <https://doi.org/10.1002/anie.201410641>

- Vriet, C. (2005). *Généralisation de la carbonatation aux substrats polyhydroxylés. Synthèse de carbonates cycliques, linéaires, et mixtes, à partir d'érythritol, de xylitol, et de sorbitol.* <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000420/>
- Wang, H., Lu, B., Wang, X., Zhang, J., & Cai, Q. (2009). Highly selective synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol catalyzed by ionic liquids. *Fuel Processing Technology*, *90*(10), 1198–1201. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.05.020>
- Wang, Z., Zhuge, J., Fang, H., & Prior, B. A. (2001). Glycerol production by microbial fermentation: A review. *Biotechnology Advances*, *19*(3), 201–223. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(01\)00060-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0734-9750(01)00060-X)
- William D. Callister, J. (2012). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. In *The University of Utah*. (7th ed.). [https://books.google.com/books/about/Introducci%C3%B3n\\_a\\_la\\_ciencia\\_e\\_ingenier%C3%ADa.html?hl=es&id=gfnPV1txXiUC](https://books.google.com/books/about/Introducci%C3%B3n_a_la_ciencia_e_ingenier%C3%ADa.html?hl=es&id=gfnPV1txXiUC)
- Wool, R., Khot, S., La Scala, J., Bunker, S., Lu, J., Thielemans, W., Can, E., Morye, S., & Williams, G. (2002). Affordable Composites and Plastics from Renewable Resources: Part I: Synthesis of Monomers and Polymers. *ACS Symposium Series*, *823*, 177–204. <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0823.ch013>
- Wu, Q., Hu, Y., Tang, J., Zhang, J., Wang, C., Shang, Q., Feng, G., Liu, C., Zhou, Y., & Lei, W. (2018). High-Performance Soybean-Oil-Based Epoxy Acrylate Resins: “Green” Synthesis and Application in UV-Curable Coatings. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(7), 8340–8349. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00388>
- Xu, J., Liu, Z., & Erhan, S. Z. (2008). Viscoelastic Properties of a Biological Hydrogel Produced from Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *85*(3), 285–290. <https://doi.org/10.1007/S11746-008-1193-2>
- Zhang, C., Yan, M., Cochran, E. W., & Kessler, M. R. (2015). Biorenewable polymers based on acrylated epoxidized soybean oil and methacrylated vanillin. *Materials Today Communications*, *5*, 18–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.09.003>

Zhang, J., Tang, J., & Zhang, J. (2015). Polyols Prepared from Ring-Opening Epoxidized Soybean Oil by a Castor Oil-Based Fatty Diol. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/529235>

Zhou, C.-H. (Clayton), Beltramini, J. N., Fan, Y.-X., & Lu, G. Q. (Max). (2008). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, 37(3), 527–549. <https://doi.org/10.1039/B707343G>