



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SENSADO DE COMPUESTOS  
POLIMÉRICOS CON NANOTUBOS DE CARBONO, RESPECTO A LA  
COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ POLIMÉRICA A BASE DE ACEITES DE  
LINAZA XILITOLADO Y EPOXIDADO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**M. en C. ETHNICE DEHONOR MÁRQUEZ**

**DIRIGIDA POR:**

**DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ  
DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO**



**TOLUCA, MÉXICO.**

**OCTUBRE 2019**

## **DEDICATORIA**

A Dios, a mi familia y a Leilani, por ser mi motor de vida y fuente de inspiración.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la vida por todo lo que me han dado, pero ahora específicamente por permitirme alcanzar este objetivo. Agradezco infinitamente a todas aquellas personas que directa e indirectamente han contribuido a la realización de éste productivo proyecto doctoral en todos los ámbitos de mi vida.

A mis mentores, la Dra. Susana Hernández López por toda la confianza que ha depositado en mí y al Dr. Enrique Viguera Santiago por su comprensión, a ambos por sus grandes lecciones y por los maravillosos seres humanos que son.

A mis compañeros y amigos del LIDMA, por todos los momentos alegres, amenos e ilustrativos que hemos pasado.

A mis amigos por su comprensión, empatía y alegría para enfrentar el mundo.

A la UAEM por ser la casa que me ha formado profesionalmente y por la infraestructura para el desarrollo del proyecto.

Al CCIQS y a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por ayuda con los análisis de RMN a través del proyecto interno SHL2017, además de su valiosa amistad.

Al M. en C. Gerardo Villa Sánchez del TESJO por su valiosa ayuda en la caracterización de los CPC, mediante SEM.

Al CONACyT por la beca de manutención doctoral, porque sin ella me habría sido imposible llevar a cabo esta etapa.

## SIGLAS Y ABREVIATURAS

% p/p	Porcentaje en peso
° C	Grados Centígrados
µg	Microgramo
µl	Microlitro
Abs.	Absorbancia
Ac. de Et.	Acetato de etilo
Acet	Acetona
AG	Ácidos grasos
AL	Aceite de Linaza
Al(OTf) <sub>3</sub>	Triflato de aluminio
ALE	Aceite de Linaza Epoxidado
ALEX	Aceite de Linaza Epoxidado y Xilitolado
Amb	Amberlita IR 120
AV	Aceites Vegetales
AVE	Aceite Vegetal Epoxidado
Cc	Centímetros cúbicos
CF	Cloroformo
CPC	Compuestos Polimérico Conductor
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EtOH	Etanol
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramos
h	Hora
LIDMA	Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados
MetOH	Metanol
mg	miligramo
min	Minuto
ml	Mililitros (= cc)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Sodio
NTC	Nanotubos de Carbono
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple

PM	Peso Molecular
ppm	Partes por millón
R	Resistencia eléctrica
R <sub>0</sub>	Resistencia inicial
RAII	Resina Ácida de Intercambio Iónico
R <sub>Max</sub>	Resistencia eléctrica máxima
<sup>1</sup> H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
s	Segundo
DE	Dobles Enlaces
J	Joules
ΔH	Entalpía
CONACyT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
V	Área correspondiente a los Protones Vinílicos
L	Área correspondiente al Protón central del glicerol
N	Área correspondiente a los Protones del oxirano
K	Área correspondiente a los Protones del glicerol
K/4	Área correspondiente a un Protón del glicerol
t <sub>0</sub>	Tiempo inicial
TGA	Termogravimetría
THF	Tetrahidrofurano
TOL	Tolueno
t <sub>rel</sub>	Tiempo de relajación
t <sub>res</sub>	Tiempo de respuesta
CPC	Compuestos Poliméricos Conductores
AGI	Ácidos Grasos Insaturados
AGP	Ácidos Grasos Poliinsaturados
T	Triglicéridos
RAAE	Reacción de Apertura de Anillo Epóxico
PCAA	Polimerización Catiónica por Apertura de Anillo

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
SIGLAS Y ABREVIATURAS.....	iii
ÍNDICE .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABLAS .....	x
RESUMEN .....	xi
ABSTRACT.....	xiii
Capítulo 1 Introducción .....	15
Capítulo 2 Planteamiento al problema .....	18
2.1 Justificación .....	19
2.2 Hipótesis .....	20
2.3 Objetivo general .....	20
2.4 Objetivos específicos.....	20
Capítulo 3 Estado del arte y Marco conceptual .....	22
3.1 Aspectos generales de los Aceites vegetales .....	23
3.2 Aceites vegetales como alternativa en la obtención de monómeros y polímeros .....	27
3.2.1 Aceites Vegetales Epoxidados .....	31
3.2.2 Combinación de funcionalidades epoxi e hidroxilo .....	40
3.2.3 Resinas epóxicas .....	41
3.3 Compuestos Conductores (CC) .....	48
3.3.1 Nanocompuestos Poliméricos Conductores con Nanotubos de Carbono (NCPC-NTC) 50	
3.4 Nanocompuestos Poliméricos Conductores con NTCPM como sensores. ....	52
Capítulo 4 Parte experimental.....	59
4.1 Procesos .....	60
4.1.1 Epoxidación del aceite linaza .....	60
4.1.2 Hidroxilación del aceite de linaza epoxidado.....	62
4.1.3 Obtención de matrices poliméricas .....	64
4.1.3 Preparación de compuestos poliméricos conductores con NTCPM. ....	67
4.1.4 Elaboración de sensores. ....	69

4.1.5	Pruebas de sensado.....	70
4.2	Caracterización .....	72
4.2.1	Caracterización de aceites (ALE y ALEX) .....	72
4.2.2	Caracterización de Matrices (MA, MB y MC).....	73
4.3.3	Caracterización de sensores.....	75
Capítulo 5	Resultados y discusión .....	77
5.1	Caracterización de aceites.....	78
5.1.1	Aceite de Linaza.....	78
5.1.2	Aceite de Linaza Epoxidado.....	83
5.1.3	Aceite de Linaza Hidroxilado o Xilitolado .....	98
5.2	Caracterización de matrices.....	102
5.2.1	FT-IR.....	103
5.2.2	DSC-TGA.....	107
5.2.3	Evaluación de la constante dieléctrica.....	108
5.3	Caracterización de CPC.....	110
5.3.1	SEM.....	110
5.3.2	Parámetros de sensado de CPC-NTCPM .....	112
5.3.3	Relación existente entre la constante dieléctrica de la matriz y la sensibilidad de los CPC-NTCPM.....	116
Capítulo 6	Conclusiones y recomendaciones.....	123
Capítulo 7	Anexos.....	126
7.1	ANEXO 1. Cálculos para la caracterización del AL mediante <sup>1</sup> H-RMN.....	127
7.2	ANEXO 2. Cálculos para la caracterización del ALE mediante <sup>1</sup> H-RMN. ....	131
7.3	ANEXO 3. Artículos elaborados.....	133
7.4	ANEXO 4. Participación en congresos. ....	135
	Referencias bibliográficas .....	140

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura química típica de una molécula de triglicérido.....	24
Figura 2. Estructura química y apariencia del aceite de Linaza. ....	27
Figura 3. Rutas químicas que conducen a polímeros a partir de moléculas de triglicéridos. ....	30
Figura 4. Ángulos del anillo oxirano. ....	31
Figura 5. Reacciones de formación de Epoxidación de olefinas.....	32
Figura 6.Mecanismo de reacción para la epoxidación de olefinas con ácidos percarboxilicos .....	33
Figura 7.Reacciones laterales de epoxidación catalizada por ácido .....	34
Figura 8. Estructura química del aceite de linaza epoxidado. ....	36
Figura 9.Mecanismo de apertura de anillo epóxico por un nucleófilo, catalizada tanto por un ácido, como por una base. ....	38
Figura 10. Estructura química del Xilitol. ....	39
Figura 11. Mecanismo de xilolatación del aceite de linaza epoxidado .....	40
Figura 12. Reacción entre grupos epoxi e hidroxilo (Billmeyer & Wiley, 1984). ....	41
Figura 13. Resistividad de NCPC-NTC en función del contenido de carga y esquematización de la transición de aislante a semiconductor.....	54
Figura 14. Esquema del mecanismo y respuesta eléctrica de un sensor quimiresistivo, .....	55
Figura 15.Esquema para la preparación de CPC-NTCPM.....	68
Figura 16. Esquema para la obtención de sensores.....	69
Figura 17. Esquema del dispositivo para pruebas de sensado.....	71
Figura 18. Analizador de impedancia Agilent modelo E4991A, indicando el diámetro (d) y espesor (t) de la muestra.....	75
Figura 19. Espectro de FT-IR del Aceite de Linaza .....	79
Figura 20. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN y asignaciones estructurales del Aceite de Linaza. ....	81



Figura 21. Comportamiento termo gravimétrico (línea negra) y Flujo de calor específico (línea azul) del aceite de linaza. ....	83
Figura 22. Reacción de epoxidación con formación in situ de ácido peroxiácético, usando resina de intercambio iónico ácida y apariencia del producto. ....	83
Figura 23. Espectro de FT-IR del Aceite de Linaza Epoxidado teniendo como referencia el del AL.....	84
Figura 24. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN y asignaciones estructurales del Aceite de Linaza Epoxidado. ....	86
Figura 25. Relación entre el área bajo la curva de la banda de epóxidos en FT-IR y el % de epoxidación determinado mediante <sup>1</sup> H-RMN. ....	92
Figura 26. Termogramas del aceite de linaza epoxidado (ALE) y del triflato de aluminio (Al(OTf) <sub>3</sub> ). ....	93
Figura 27. Influencia de la cantidad de Al(OTf) <sub>3</sub> en el curado del ALE. ....	94
Figura 28. Monitoreo del curado “in situ” mediante FT-IR a 25°C para ALE + 5 x 10 <sup>-3</sup> % mol de Al(OTf) <sub>3</sub> . ....	97
Figura 29. Reacción y apariencia del aceite de linaza Epoxidado y funcionalizado con Xilitol .....	98
Figura 30. Espectro de FT-IR de1Aceite de Linaza Epoxidado y Xilitolado. ....	99
Figura 31. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN y asignaciones estructurales del Aceite de Linaza Epoxidado y Xilitolado. ....	100
Figura 32. DSC-TGA del aceite de linaza Epoxidado y Xilitolado ALEX-5.....	101
Figura 33. Espectro de FT-IR de las matrices poliméricas y sus constituyentes ALE y ALEX. ....	103
Figura 34. Mecanismo de polimerización catiónica por apertura de anillos epóxico del ALE y el ALEX como alcohol, iniciada por Al(OTf) <sub>3</sub> como catalizador ácido de Lewis. ....	104
Figura 35. Espectros de FT-IR de polioles generados por las diferentes matrices. ....	105
Figura 36. DSC (curvas azules)-TGA (curvas negras) de matrices poliméricas antes (línea sólida azul) y después del curado (línea punteada azul) .....	107
Figura 37. Constante dieléctrica de matrices poliméricas. ....	109
Figura 38. Micrografías de SEM de CPC-NTCPM con diferente composición de matriz. ....	110

Figura 39. Micrografías de SEM de CPC-0.5% NTCPM con diferentes matrices poliméricas. ....	111
Figura 40. Parámetros de sensado (%S, tres y trel) de CPC-NTCPM con resistencia eléctrica del orden de $M\Omega$ , con diferentes matrices poliméricas y con contenido de NTCPM: <b>A)</b> 0.5% p/p y <b>B)</b> 1% p/p. ....	114
Figura 41. Parámetros de sensado (%S, tres y trel) de CPC-NTCPM con resistencia eléctrica del orden de $K\Omega$ , con diferentes matrices poliméricas y con contenido de NTCPM: <b>A)</b> 0.5% p/p y <b>B)</b> 1% p/p. ....	115
Figura 42. Relación entre %Sensibilidad hacia los diferentes disolventes sensados y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	117
Figura 43. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad baja y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	117
Figura 44. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad media y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	118
Figura 45. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad alta y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	118
Figura 46. Relación entre %Sensibilidad hacia los diferentes disolventes sensados y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	119
Figura 47. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de baja polaridad y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	121
Figura 48. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de mediana polaridad y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	121
Figura 49. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad alta y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: <b>A)</b> 0.5% de NTCPM y <b>B)</b> 1% NTCPM. ....	122

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición y grado de insaturación de aceites vegetales comunes. ....	24
Tabla 2. Ácidos grasos presentes en aceites vegetales. ....	25
Tabla 3. Condiciones y resultados de la epoxidación de diversos aceites vegetales con formación de perácidos in situ y utilizando como catalizador Amberlita. ....	37
Tabla 4. Resultados de investigaciones sobre el sensado de disolventes con compuestos bio-poliméricos conductores. ....	58
<i>Tabla 5. Relación de funcionalidades en la composición de aceites ALE y ALEX en la matriz. ....</i>	<i>65</i>
Tabla 6. Características de aceites utilizados para la formulación de las matrices. ....	65
Tabla 7. Composición y condiciones de curado de CPC. ....	70
Tabla 8. Secuencia y polaridad de disolventes en el sensado. ....	72
Tabla 9. Asignación de bandas de FT-IR ....	79
Tabla 10. Desplazamiento químico de hidrógenos pertenecientes al aceite de linaza. ....	81
Tabla 11. Caracterización del aceite de linaza mediante <sup>1</sup> H-RMN. ....	82
Tabla 12. Caracterización del aceite de linaza epoxidado, mediante <sup>1</sup> H-RMN. ....	87
Tabla 13. Resultados de las epoxidaciones realizadas. ....	87
Tabla 14. Parámetros del comportamiento térmico de <b>A)</b> Aceite de linaza epoxidado y <b>B)*</b> Triflato de aluminio (catalizador). ....	94
Tabla 15. Parámetros del comportamiento térmico del aceite de linaza epoxidado y Xilitolado. ....	101
Tabla 16. Vibraciones características de las resinas epóxicas a base de ALE:ALEX. ....	106
Tabla 17. Parámetros de reticulación o curado de matrices poliméricas. ....	108
Tabla 18. Valor de la Constante dieléctrica de matrices poliméricas a 300.9 GHz. ....	109

## RESUMEN

El proyecto consistió en la obtención de sensores de Compuestos Poliméricos Conductores (CPC), a base de aceites vegetales y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM). Para ello el aceite de linaza fue funcionalizado primero con grupos oxiranos mediante una reacción de epoxidación con ácido peroxiácético formado “*in situ*”, y el uso de Amberlita IR-120 como catalizador; posteriormente el aceite obtenido (ALE), se funcionalizó mediante la apertura del grupo epóxico con la adición de un poliol (Xilitol), dando origen al aceite Xilitolado (ALEX) que posee un hidroxilo primario, el cual se aprovecha para hacerlo reaccionar subsecuentemente vía apertura del anillo epóxico con el ALE. Las matrices poliméricas ALE:ALEX tienen las siguientes proporciones molares, 1:0, 4:1 y 1:1; y se sintetizaron térmicamente usando como catalizador Triflato de Aluminio,  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  a  $200^\circ\text{C}$  por 240 min. Tanto los aceites como las matrices, se caracterizaron estructuralmente mediante  $^1\text{H}$ -RMN y HART-FT-IR con ATR; y térmicamente a través de DSC-TGA. Adicionalmente las matrices poliméricas se caracterizaron dieléctricamente mediante análisis de impedancia. Para la realización de los CPC, se usó el método de disolución y mezclado ultrasónico, con dos contenidos diferentes de NTCPM: 0.5 y 1.0 % p/p, para cada una de las matrices anteriormente mencionadas (6 CPC). Los sensores en forma de películas se depositaron sobre pastillas cerámicas de 1cm de diámetro. De esta manera por cada composición de NTCPM se prepararon películas con resistencia eléctrica del orden de  $\text{K}\Omega$  y  $\text{M}\Omega$ , dando un total de 12 sensores, los cuales se elaboraron por triplicado. Las pruebas de sensado, se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones (flujo de aire, temperatura ambiente, pulsos de  $60\ \mu\text{L}$  de disolvente) y de manera simultánea para 3 sensores con el mismo contenido de carga, tal que la única variable a analizar fue la composición de la matriz. Por último, se determinó la relación entre la constante dieléctrica de la matriz y la sensibilidad, para cada CPC, dejando ver que la constante dieléctrica

de una matriz polimérica, es un buen parámetro a considerar cuando no se tiene información sobre los parámetros de solubilidad de ésta, pues se relaciona con la polaridad además de ser una herramienta para el seguimiento de la cinética de curado. Los resultados indican cambio en la sensibilidad y selectividad de los compuestos con la composición de la matriz ALE:ALEX, pudiendo discernir entre metanol y etanol el compuesto con mayor contenido de ALEX en su matriz y con menor resistencia eléctrica tanto con 0.5% como con 1% de NTCPM.

**Palabras clave:** Compuestos poliméricos conductores (CPC), Aceites vegetales (AV), Polimerización catiónica por apertura de anillo (PCAA), Resinas epóxicas, Constante dieléctrica, Sensado de disolventes, Sensores.

## ABSTRACT

The project consisted to obtain sensors of Conductive Polymer Compounds (CPC), based on vegetable oils and Multiple Wall Carbon Nanotubes (NTCPM). For this, flaxseed oil was first functionalized with oxirane groups by an epoxidation reaction with peroxyacetic acid formed "in situ", using Amberlite IR-120 as a catalyst. The oil obtained (ALE) was functionalized by opening the epoxy group with the addition of a polyol (xylitol), giving rise to the xyloated oil (ALEX), this has a primary hydroxyl, which is used to make it react subsequently via opening of the epoxy ring with the ALE. Polymer matrices (ALE:ALEX) have the following molar ratios, 1:0, 4:1 and 1:1. These were thermally synthesized using as aluminum catalyst Triflate,  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  at  $200^\circ\text{C}$  for 240 min. Both oils and matrices were structurally characterized by  $^1\text{H-NMR}$  and FT-IR with ATR; and thermally through DSC-TGA. Additionally, polymeric matrices were dielectrically characterized by impedance analysis. For the realization of the CPCs, the ultrasonic dissolution and mixing method was used, with two different NTCPM contents: 0.5 and 1.0% p/p, for each of the aforementioned matrices (6 CPCs). The sensors in the form of films were deposited on ceramic tablets of 1cm in diameter. In this way, for each NTCPM composition, films with electrical resistance of the order of  $\text{K}\Omega$  and  $\text{M}\Omega$  were prepared, giving a total of 12 sensors, which were made in triplicate. Sensing tests were carried out under the same conditions (air flow, room temperature,  $60\ \mu\text{L}$  solvent pulses) and simultaneously for 3 sensors with the same load content, such that the only variable to be analyzed was The composition of the matrix. Finally, the relationship between the dielectric constant of the matrix and the sensitivity was determined for each CPC, showing that the dielectric constant of a polymeric matrix is a good parameter to consider when there is no information on the solubility parameters of this, because it is related to polarity as well as being a tool for monitoring cure kinetics. The results indicate a change in the sensitivity and selectivity of the compounds with the composition of the ALE: ALEX matrix, being

able to distinguish between methanol and ethanol the compound with the highest content of ALEX in its matrix and with lower electrical resistance with both 0.5% and 1 % of NTCPM.

**Keyword:** Conductive biopolymeric nanocomposites (CPC), vegetable oils (VO), Cationic polymerization by ring opening (PCAA), Epoxy resins, Dielectric constant, Solvent sensing, Sensors.

# Capítulo 1 Introducción



En la actualidad la contaminación ambiental ocasionada por el uso de derivados del petróleo y el agotamiento de éste, ha dado origen a numerosas investigaciones en la búsqueda de materias primas alternas que contribuyan a la sustentabilidad del medio ambiente y satisfagan las necesidades de sustitución de dichos derivados.

En este contexto, el uso de materias primas renovables constituye una contribución significativa para un desarrollo sostenible en la producción de biopolímeros (termoplásticos y termoestables). En las últimas dos décadas las investigaciones referentes a polímeros sintetizados a partir de fuentes renovables, han incrementado considerablemente. Entre dichas fuentes se encuentran el almidón, la celulosa, los azúcares, la lignina y los aceites vegetales. Estos últimos han mostrado ser una excelente opción para la obtención de productos e intermediarios con alto valor agregado, además del área de los alimentos, en una de gran interés para el desarrollo científico y tecnológico como es la ciencia de materiales (Gandini & Belgacem, 2013; Grady, 2011; Honeychurch et al., 2014; Mosiewicki & Aranguren, 2013; Sharmin, Zafar, Akram, Alam, & Ahmad, 2015; Zhang, Garrison, Madbouly, & Kessler, 2017). Lo anterior debido a su disponibilidad, sustentabilidad, degradabilidad inherente, nula toxicidad, bajo costo y versatilidad de transformación química que los convierte en buenos candidatos para ser utilizados como precursores poliméricos que generen materiales con propiedades a la medida, dando lugar a polímeros termoplásticos tales como resinas epóxicas (Stemmelen et al., 2011; Tan & Chow, 2010; R. Wang & Schuman, 2012), poliuretanos (Calvo-Correas, Mosiewicki, Corcuera, Eceiza, & Aranguren, 2015; Gaikwad, Gite, Mahulikar, Hundiwale, & Yemul, 2015; Kalita & Karak, 2013; Noreen, Zia, Zuber, Tabasum, & Zahoor, 2016; Petrovic, 2008) y polioles (R. Chen, Zhang, & Kessler, 2014; Galià, Montero de Espinosa, Ronda, Lligadas, & Cádiz, 2010; Kiatsimkul, Suppes, Hsieh, Lozada, & Tu, 2008; Li & Sun, 2015; Sharma & Kundu, 2008; Zhang et al., 2013; Zhang, Ding, & Kessler, 2014).

Para contribuir aún más a la tendencia de uso de AV y al conocimiento de polímeros a base de éstos, el presente proyecto se centra en el uso de aceites de linaza funcionalizados (para lograr las propiedades deseadas en su aplicación), como la base de matrices para la producción de compuestos poliméricos vía reacción de apertura de anillo epóxico (RAAE), que incorporan nanotubos de carbono como carga, debido a sus particulares propiedades eléctricas, consiguiendo compuestos poliméricos conductores, los cuales pueden ser potencialmente explotados como sensores para, entre otras aplicaciones, la detección de vapores.

# **Capítulo 2 Planteamiento al problema**

La preocupación por la conservación del planeta y la necesidad de cubrir la demanda de materiales que satisfagan las propiedades de los polímeros provenientes del petróleo en las diversas áreas de aplicación, han impulsado la investigación en el uso de materias primas que contribuyan a la sostenibilidad del planeta, mediante su renovabilidad, biodegradabilidad y baja o nula toxicidad. De igual manera la necesidad en el monitoreo ambiental, ya sea en el área industrial, seguridad alimentaria o en la de salud mediante el diagnóstico de enfermedades, a través de la detección de vapores o gases abre la necesidad de dispositivos sensores.

## **2.1 Justificación**

El desarrollo de nanocompuestos poliméricos conductores (NCPC) a base de aceites vegetales, que pueden tener aplicaciones como sensores, puede coadyuvar a la problemática planteada. En este sentido, en el LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados) de la UAEM, se han llevado a cabo diversas investigaciones con aceite de linaza como precursor polimérico de resinas reticuladas, dando indicios favorables para ser utilizados como matrices poliméricas en CPC conteniendo cargas como pueden ser NTCPM (nanotubos de carbono de pared multiple), entre otras. Por ejemplo, Albarrán et al. ([Albarrán-Preza, Corona-Becerril, Viguera-Santiago, & Hernández-López, 2016](#)), sintetizaron y caracterizaron monómeros a base de aceite de linaza epoxidado y Xilitol, que generan polímeros entrecruzados de alta constante dieléctrica, propiedad que puede ser potencializada en el sensado de gases. Con la intención de contribuir al entendimiento de las propiedades de compuestos poliméricos basados en aceite de linaza, y sus posibles aplicaciones, el presente proyecto tiene como objetivo evaluar la capacidad de los compuestos poliméricos con nanotubos de carbono a base de aceites de linaza para la detección de disolventes, teniendo como hipótesis que la sensibilidad de compuestos poliméricos a base de aceite de linaza epoxidado y Xilitolado cargados con NTCPM hacia disolventes polares

incrementará conforme aumente la proporción de aceite de linaza Xilitolado en la matriz polimérica. Utilizando, disolventes de diferente polaridad o constante dieléctrica, como son, metanol, etanol, acetona, tetrahidrofurano, acetato de etilo, cloroformo y tolueno.

## **2.2 Hipótesis**

La sensibilidad de compuestos poliméricos conductores a base de aceites de Linaza epoxidado y Xilitolado cargados con nanotubos de carbono hacia disolventes polares, incrementará conforme aumente la proporción de aceite de linaza Xilitolado en la matriz polimérica.

## **2.3 Objetivo general**

Evaluar los parámetros de sensado de bio-compuestos poliméricos conductores a base de aceites de Linaza epoxidado y Xilitolado con nanotubos de carbono multipared, respecto a la composición de la matriz polimérica.

## **2.4 Objetivos específicos**

1. Preparar las matrices poliméricas (mezclas de ALE + ALEX) a diferentes relaciones molares: 1:0, 1:1 y 4:1; e identificar por Calorimetría diferencial de barrido (DSC) la correspondiente exoterma y parámetros de reticulación involucrados (entalpía y temperatura máxima).
2. Establecer el tiempo de reticulación total de cada mezcla con los datos obtenidos de la exoterma, mediante experimentos isotérmicos.
3. Evaluar la constante dieléctrica de las matrices en sus diferentes composiciones
4. Preparar películas de compuestos poliméricos conductores con las matrices poliméricas a las composiciones mencionadas y con 0.5 y 1% en peso de NTCMP, mediante el curado térmico establecido en el punto anterior.

5. Evaluar los parámetros de Sensado (sensibilidad, tiempo de respuesta, tiempo de desorción) de los compuestos poliméricos conductores a disolventes polares tales como metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, cloroformo y tolueno.
6. Relacionar la sensibilidad con la constante dieléctrica de la matriz polimérica

# **Capítulo 3 Estado del arte y Marco conceptual**

### 3.1 Aspectos generales de los Aceites vegetales

Además de su uso como alimentos, los aceites vegetales (AV) a lo largo de la historia siempre han encontrado aplicación en otras áreas, tales como lubricantes, recubrimientos o disolventes de pintura, entre tantas otras, debido a la versatilidad de sus moléculas, que pueden modificarse mediante reacciones químicas.

En los últimos 20 años, los AV han recibido atención constante y creciente de la academia y la industria en la producción de biopolímeros. El uso de AV en la síntesis de biopolímeros tiene origen en sus características químicas y estructurales, las cuales los hacen susceptibles de modificación para la obtención de una gran gama de funcionalidades (ácidos grasos, amidas, nitrilos, aminas, alcoholes, ésteres, epóxidos, etc.), que ofrecen la posibilidad de transformar químicamente estas fuentes en materias primas o precursores oleoquímicos de gran importancia industrial (Biermann, Bornscheuer, Meier, Metzger, & Schäfer, 2011), permitiendo la reticulación de sus resinas, además de que las bajas viscosidades de éstas, las hacen ideales para procesos de fabricación de compuestos poliméricos de bajo costo (Omonov & Curtis, 2016).

Algunos de los grupos funcionales arriba mencionados, se encuentran de forma natural en los AG que componen a los AV (Ver [Tabla 2](#)), no obstante, son poco reactivos debido a las posiciones de la cadena en las que se presentan (9-16). Los AV funcionalizados son intermediarios valiosos para el diseño de monómeros en la búsqueda de polímeros con propiedades específicas, sin necesidad de grandes modificaciones en su estructura química (Bassett, La Scala, & Stanzione, 2016; Carbonell-Verdu, Bernardi, Garcia-Garcia, Sanchez-Nacher, & Balart, 2015; Ruseckaite et al., 2011; Samper, Petrucci, Sánchez-Nacher, Balart, & Kenny, 2015), que posibilitan diversas rutas de polimerización (Wool & Sun, 2005). De aquí su versatilidad, no solo en términos de



sostenibilidad, sino también en competitividad por costo, disponibilidad, propiedades y aplicación industrial.

Es bien sabido, que la estructura química está relacionada directamente con las propiedades físico-química de una sustancia, así pues, el punto de fusión de AG saturados es alto, incrementándose conforme aumenta el peso molecular; sin embargo, el p.f. disminuye si se presenta una insaturación, y aún más si ésta es *cis*, por lo que la mayoría de triglicéridos saturados son grasas, es decir, se encuentran en forma sólida a temperatura ambiente, mientras que los aceites extraídos de plantas y semillas (triglicéridos insaturados), son líquidos (Ebnesajjad, 2013; Prileschajew & Greenlee, 2013). Los AV, están formados fundamentalmente por triglicéridos, esto es, por tres ácidos grasos (que constituyen del 94 al 96% del peso total), unidos por grupos éster a una molécula de glicerol, como lo ilustra la Figura 1. Las largas cadenas alifáticas de los ácidos grasos contienen de 14 a 22 átomos de carbono en su estructura, dándoles la propiedad de flexibilidad e hidrofobicidad, presentando de cero a tres insaturaciones por cadena (Gandini & Belgacem, 2012; Gandini & Lacerda, 2015; Rajkiewicz, Tyszkiewicz, & Wertejuk, 2014). El contenido y tipo de ácidos grasos presentes en los aceites vegetales más comunes se indica en la Tabla 1.

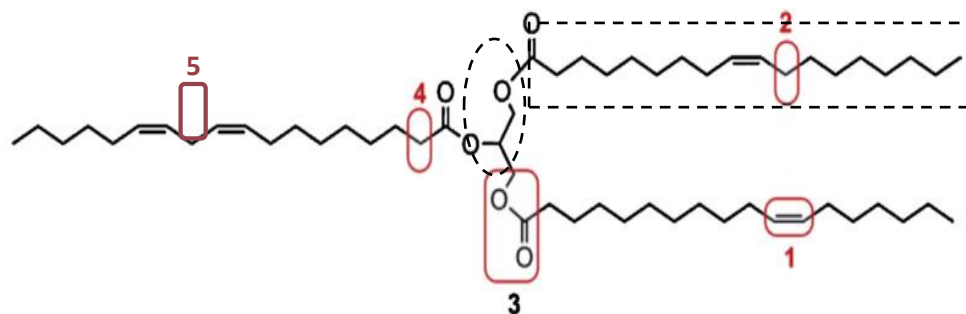


Figura 1 Estructura química típica de una molécula de triglicérido. (Gandini & Lacerda, 2015).

Tres ácidos grasos como los del recuadro punteado, son conectados a un grupo glicerol como el del ovalo). Donde los recuadros en rojo, indican los grupos susceptibles de reacción: **1)** Doble enlace, **2)** Posición monoalilica, **3)** Grupo éster, **4)** Posición  $\alpha$  del grupo éster, y **5)** Posición bisalilica



Tabla 1. Composición y grado de insaturación de aceites vegetales comunes (Danov et al., 2017).







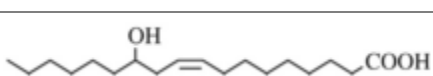

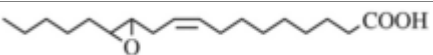
En la [Tabla 2](#), se muestran los AG más comunes presentes en la naturaleza como componentes de

Aceite Vegetal	Enlaces dobles	Composición de ácidos grasos (% peso)					Índice de Yodo (mg/100g) S=secante P=semi-secante Q= no secante
		(X:Y, con X=no. de átomos de carbono y Y=no. de DE)					
		<b>Palmítico (C16:0)</b>	<b>Estearico (C18:0)</b>	<b>Oleico (C18:1)</b>	<b>Linoléico (C18:2)</b>	<b>Linolénico (C18:3)</b>	
Coco		9.8	3.0	6.9	2.2	-	6-11 <sup>Q</sup>
Girasol	4.7	5.2	2.7	37.2	53.8	1.0	110.143 <sup>P</sup>
Sésamo		9.0	6.0	41.0	43.0	1.0	103-116 <sup>P</sup>
Ricino	3	1.5	0.5	5.0	4.0	0.5	82-88 <sup>Q</sup>
Maíz	4.5	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2	102-130 <sup>P</sup>
Linaza	6.6	5.5	3.5	19.1	15.3	56.6	168-204 <sup>S</sup>
Oliva	2.8	13.7	2.5	71.1	10.0	0.6	75-94 <sup>Q</sup>
Palma	1.7	42.8	4.2	40.5	10.1	-	44-58 <sup>Q</sup>
Soya	4.6	11.0	4.0	23.4	53.3	7.8	117.143 <sup>P</sup>
Canola	3.9	4.1	1.8	60.9	21.0	8.8	110-126 <sup>P</sup>

los AV. Como lo muestra su estructura dentro de la misma tabla, son saturados e insaturados, presentando estos últimos dobles enlaces aislados (separados por al menos dos átomos de carbono) o conjugados (cuando se alterna un enlace sencillo y uno doble), lo cual les da una mayor reactividad. Adicionalmente, pueden presentar algunos otros grupos funcionales dentro de su cadena, como son hidroxilos, epóxidos u oxo ([Seniha Güner, Yağcı, & Tuncer Erciyes, 2006](#)).

[Tabla 2.](#) Ácidos grasos presentes en aceites vegetales.

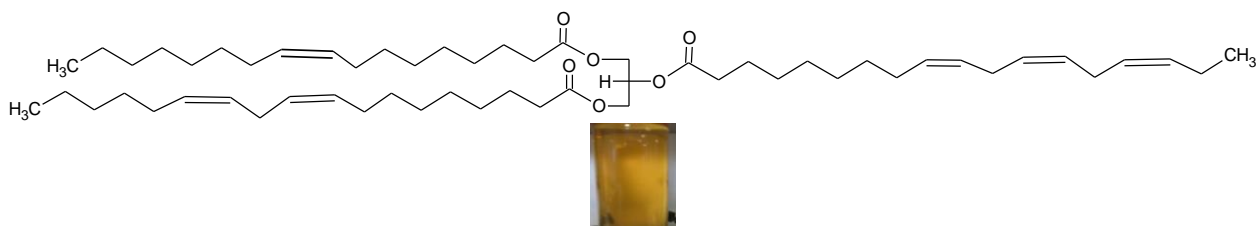
Ácido Graso	Formula	Estructura
<b>Caprílico</b>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	
<b>Mirístico</b>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	

<b>Palmítico</b>	$C_{16}H_{32}O_2$	
<b>Palmitoléico</b>	$C_{16}H_{30}O_2$	
<b>Estearico</b>	$C_{18}H_{36}O_2$	
<b>Oléico</b>	$C_{18}H_{34}O_2$	
<b>Linoléico</b>	$C_{18}H_{32}O_2$	
<b>Linolénico</b>	$C_{18}H_{30}O_2$	
<b>Ricinoleico</b>	$C_{18}H_{34}O_3$	
<b><math>\alpha</math>-Eleosteárico</b>	$C_{18}H_{30}O_2$	
<b>Vernólico</b>	$C_{18}H_{32}O_2$	

Los triglicéridos son moléculas con baja reactividad, lo que es una desventaja en su aplicación directa en la polimerización, no obstante, la introducción de diferentes grupos funcionales en sus insaturaciones aumenta su reactividad y por tanto, sus posibilidades de uso. De manera que se pueden usar en al menos tres aplicaciones poliméricas: (i) *como aditivos*, es decir, plastificantes, estabilizantes, etc. (Bueno-Ferrer, Garrigós, & Jiménez, 2010; Chua, Xu, & Guo, 2012), (ii) *como bloques de construcción*, en el caso de polímeros termoplásticos (Chaleat et al., 2012; Floros, Leão, & Narine, 2014); y (iii) *como base para la síntesis de resinas termoestables* (Bueno-Ferrer, Burgos, & Jiménez, 2014).

El *aceite de linaza* se obtiene de la semillas y plantas de lino, es uno de los aceites vegetales más insaturados (ver Tabla 1), además de presentar estos dobles enlaces conjugados (lo que detona una alta actividad de polimerización) (Tan & Chow, 2010), propiedad que le da la característica de aceite secante, debido a su autooxidación y capacidad para formar cubiertas o películas protectoras,

es de los más utilizados en la industria de pinturas y barnices; sin embargo, una desventaja de esta aplicación, es su tendencia a la coloración amarillenta, lo que limita su uso en exteriores, o en interiores para maderas oscuras. India, Argentina, América del Norte, Canadá y Rusia son los principales países productores de aceite de linaza (Karak, 2012). Este aceite se compone del 56.6% de ácido linolénico, 15.3% de linoléico y 19.1% de oleico y un porcentaje muy bajo que corresponde a ácidos grasos saturados (3.5% - ácido esteárico y 5.5% - ácido palmítico), presentando un promedio de 6.2 a 6.6 insaturaciones en su estructura (Figura 2), lo cual lo convierte en una fuente renovable potencial para funcionalizarlo (Téllez, 2009).



*Figura 2. Estructura química y apariencia del aceite de Linaza.*

### **3.2 Aceites vegetales como alternativa en la obtención de monómeros y polímeros**

Entre todas las aplicaciones de los aceites vegetales, también se han utilizado en el desarrollo de diversos materiales poliméricos, incluidos los poliésteres, las poli (éster amidas), las resinas epóxicas y los poliuretanos, para los cuales se han utilizado de forma exitosa gran variedad de ellos, como el aceite de ricino, linaza, soya, girasol, canola, palma, coco, jatrofa, y caucho. En general, los aceites extraídos de semillas son ricos en ácidos grasos poliinsaturados, generando materiales altamente reticulados, rígidos y resistentes a la temperatura (polímeros termoestables). Ejemplo de polímeros termoestables son las resinas epóxicas, los poliuretanos, poliésteres insaturados, ésteres vinílicos y formaldehidos. De entre ellos, el mercado mundial del polioliol y el poliuretano se estima que alcanzará los 22.6 y 66.4 mil millones de USD, respectivamente en el presente año, teniendo

como principal aplicación el aislamiento en áreas como la construcción y la automotriz (Bobade, Paluvai, Mohanty, & Nayak, 2016; Espumlátex, 2018).

Como ya se comentó, los AV pueden reaccionar químicamente con la finalidad de introducir nuevos grupos funcionales susceptibles a la polimerización usando las mismas técnicas aplicadas en la síntesis de polímeros basados en petroquímicos, esto es, por radicales libres, condensación, adición o apertura de anillos, las cuales se ilustran en la Figura 3, y que además les otorguen propiedades específicas, tales como flexibilidad, resistencia química, estabilidad térmica (Bueno-Ferrer et al., 2010; Sun, Chen, Liu, & Chen, 2010), adhesión (Deka & Karak, 2011; Sernek & Kamke, 2007), biocompatibilidad (Díez-Pascual & Díez-Vicente, 2014; Ghaffari-Moghaddam & Eslahi, 2014), permeabilidad a gases, biodegradabilidad (Chow et al., 2014; Garrison, Murawski, & Quirino, 2016), inflamabilidad y conductividad eléctrica (Hangarter, Chartuprayoon, Hernández, Choa, & Myung, 2013).

Después de la funcionalización, muchos precursores se pueden utilizar sin modificación adicional en reacciones de reticulación, o bien, modificarlos a través de reacciones químicas subsecuentes ampliando la variedad de moléculas funcionales, así como incrementar su reactividad. Así pues, se pueden incorporar funcionalidades como maleatos, hidroxilo o epoxi (Albarrán-Preza et al., 2016; Carbonell-Verdu et al., 2015; Samper, Petrucci, Sanchez-Nacher, Balart, & Kenny, 2015), que hacen posible la polimerización mediante la apertura del anillo o por condensación. Los acrilatos se han incorporado por reacción de los grupos epoxi con ácido acrílico para dar aceite de soya Epoxidado acrilatado (AESO), cuyo uso ha sido reportado en la preparación de compuestos poliméricos (Thielemans, McAninch, Barron, Blau, & Wool, 2005). Por otro lado, ésteres y semiésteres de maleato se pueden preparar por reacción de triglicéridos hidroxilados con anhídrido maléico (Ramírez-Jiménez, Hernández-López, & Viguera-Santiago, 2015).

El control de la distribución de ácidos grasos (DAG) es esencial para la síntesis de polímeros con arquitecturas moleculares conocidas, tales como cadenas lineales para cubiertas o revestimientos y termoplásticos, cadenas lineales ligeramente ramificadas para adhesivos sensibles a la presión, estructuras ligeramente reticuladas con bajo grado de entrecruzamiento para materiales de tipo caucho, y estructuras altamente reticuladas para termoestables rígidos y espumas. Entre los métodos de *polimerización*, la realizada *por apertura de anillos epóxicos* presenta algunas ventajas, frente a la polimerización en cadena, las cuales son (Matyjaszewski, Krzysztof and Moller, 2012):

- El proceso puede ser termo o fotoactivado y catalizado o no por bases o ácidos en el caso del proceso termoactivado.
- El grado y velocidad de reacción se controla con la variación de la temperatura o grado de exposición a la radiación UV.
- Ocurre en presencia o ausencia de agentes reticulantes o endurecedores.
- No se liberan subproductos volátiles
- No requiere del uso de disolventes orgánicos, minimizando la contaminación.
- La contracción de volumen durante la polimerización es mínima.

Por otro lado, aunque la estructura de los triglicéridos es de naturaleza compleja, es posible caracterizar algunos aspectos de la misma, así como funcionalidades presentes en ella utilizando espectroscopia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) las cuales son técnicas versátiles muy usadas en la caracterización de polímeros y sus reactivos (Li & Sun, 2015; Sharma, Banait, & Kundu, 2008).

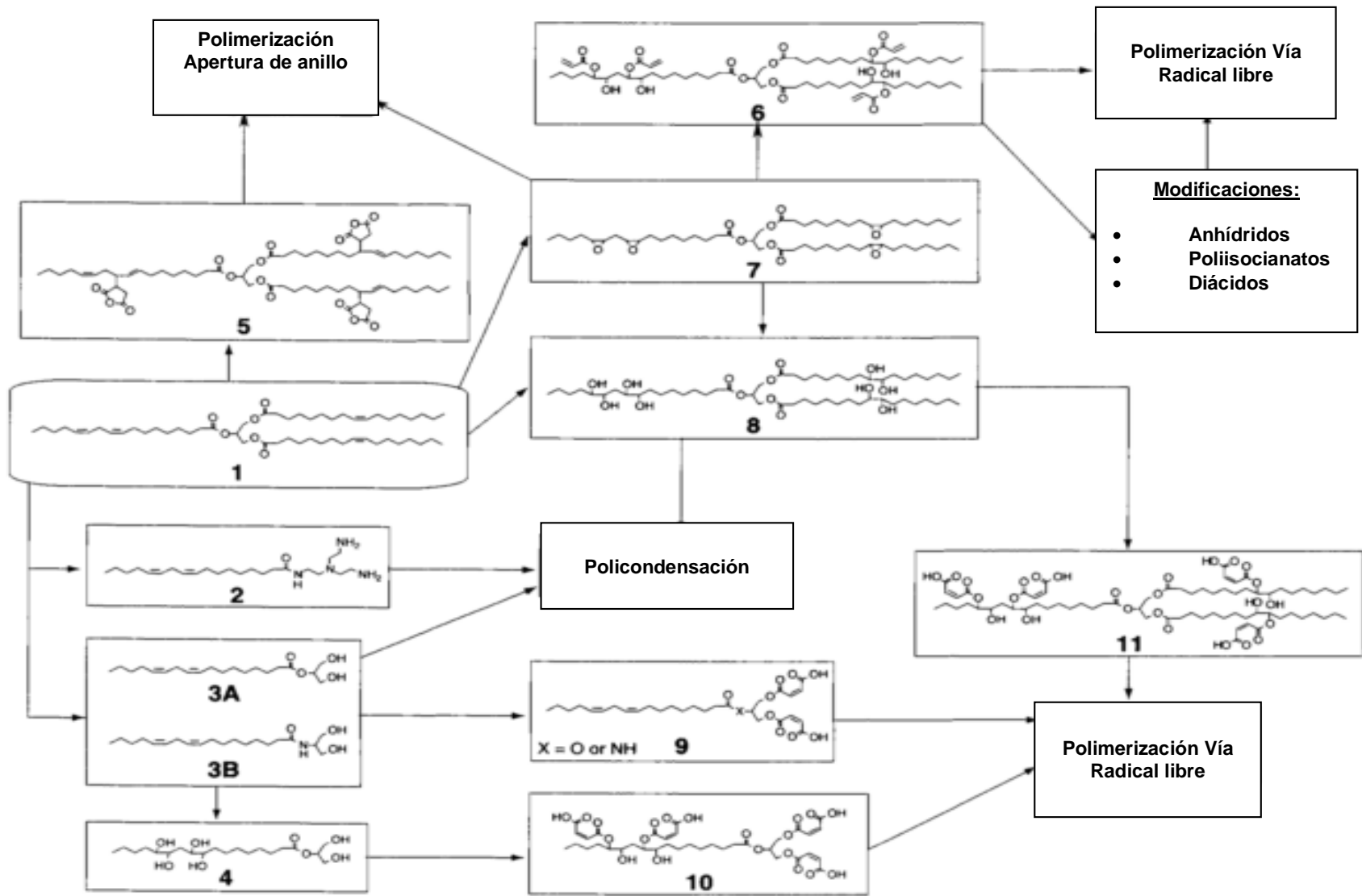


Figura 3. Rutas químicas que conducen a polímeros a partir de moléculas de triglicéridos.

(Wool & Sun, 2005)

### 3.2.1 Aceites Vegetales Epoxidados

Por lo anterior, el uso de aceites vegetales epoxidados (AVE) y las investigaciones concernientes a los métodos para su obtención han ido en aumento en años recientes. Tradicionalmente, los AVE se usan como plastificantes y estabilizantes para PVC (Fenollar, Garcia-Sanoguera, Sanchez-Nacher, Lopez, & Balart, 2010; Gamage, O'Brien, & Karunanayake, 2009; Yu, Sahooani, Setien, & Webster, 2018), pero también en formulaciones de pinturas y recubrimientos (Chang & Lu, 2013; Sharmin et al., 2015; Tang, Whalen, Schutte, & Weder, 2009). Algunos de estos productos son útiles en lubricantes para mejorar la viscosidad, la estabilidad térmica o el desgaste mecánico. Sin embargo, estos productos solo sirven como precursores de lo que potencialmente se puede hacer. Se han utilizado ampliamente en la formación de resinas epóxicas (Cooney, 2009; Samper, Fombuena, Boronat, García-Sanoguera, & Balart, 2012; Sharmin, Ashraf, & Ahmad, 2007; Tan & Chow, 2010; Xia, Budge, & Lumsden, 2016), ya que presentan buena flexibilidad y excelente resistencia a la corrosión química y a la humedad, propiedades que les dan sus largas cadenas hidrofóbicas, por lo que al usarlos en plásticos pueden obtenerse películas para empaques (M. Alam, Akram, Sharmin, Zafar, & Ahmad, 2014; Milchert, Malarczyk-Matusiak, & Musik, 2016).

#### 3.2.1.1 Epoxidación

Los anillos oxirano, grupos diglicil o epóxidos son éteres cíclicos de 3 miembros con gran tensión angular (Figura 4), debido a la cual se debe su reactividad y versatilidad, convirtiéndolos en importantes intermediarios químicos.

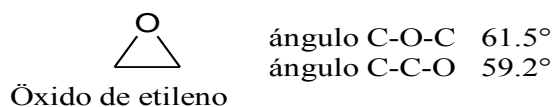


Figura 4. Ángulos del anillo oxirano.



La obtención de epóxidos, se lleva a cabo mediante la oxidación catalizada de un doble enlace. El proceso puede llevarse a cabo en una o dos etapas. Para el primer caso, la reacción se conoce como epoxidación *in situ* (en un solo reactor se mezclan todos los reactivos, es decir, AV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido carboxílico y catalizador), método más común y seguro, ya que el perácido concentrado es inestable e incluso puede ser explosivo. Para el segundo caso, el perácido carboxílico se obtiene de forma separada, adicionándolo a un segundo reactor que contiene el resto de los reactivos. Las reacciones involucradas de manera simultánea en el proceso *in situ*, son las siguientes (Figura 5). Donde, la primera reacción consiste en la obtención del portador y donador de oxígeno, es decir el perácido carboxílico, y se lleva a cabo en la fase acuosa y con menor velocidad, siendo los ácidos más utilizados para ello, el fórmico y el acético. Así pues, la velocidad del proceso aumenta con la cantidad de catalizador ácido.

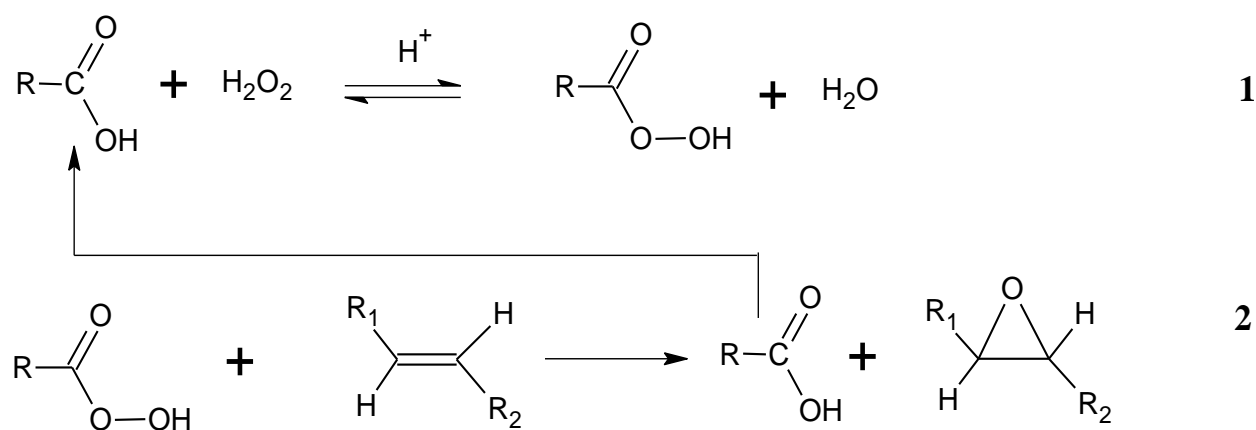


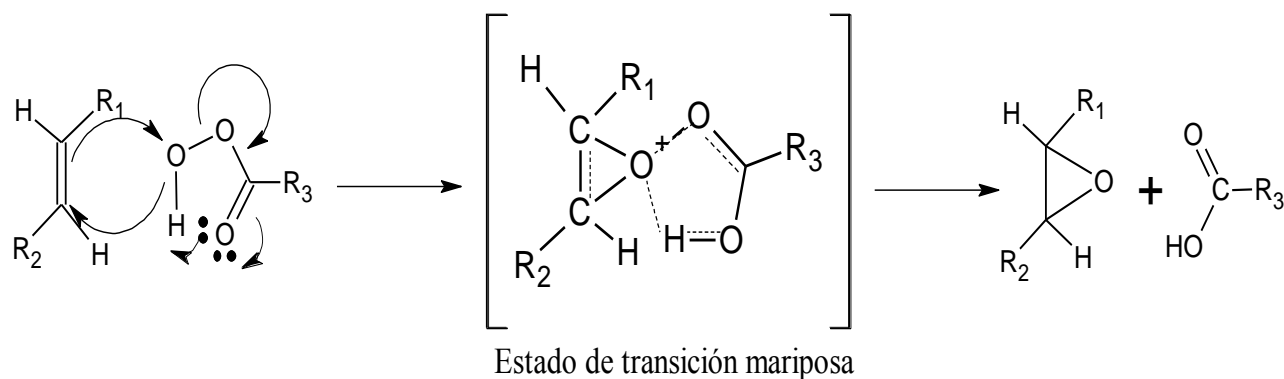
Figura 5. Reacciones de formación de Epoxidación de olefinas.

1) Formación del perácido; 2) Formación del Epóxido (Danov et al., 2017).

El ácido peracético es utilizado comúnmente debido a su bajo costo, fácil disponibilidad, estabilidad térmica, y alta eficiencia de epoxidación (de Haro, Izarra, Rodríguez, Pérez, &

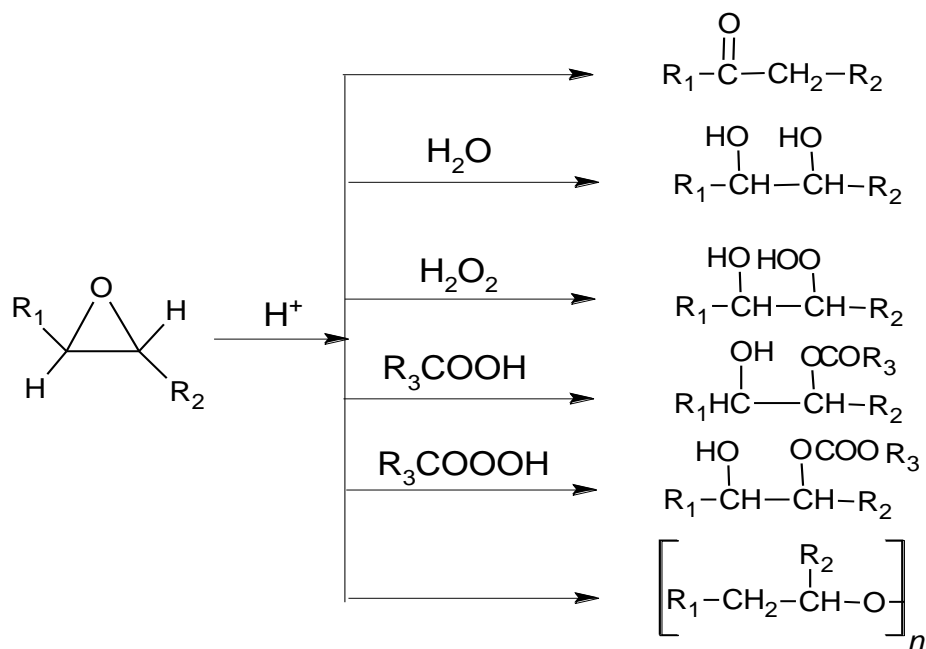
Carmona, 2016). Diversos grupos de investigación, como Goud et al. (Goud, Patwardhan, Dinda, & Pradhan, 2007) han reportado que este ácido, es más eficiente que el perbórmico para su uso a altas temperaturas (60-80°C). Sin embargo, las altas temperaturas no solo favorecen la epoxidación, sino también, dan lugar a reacciones secundarias, como la hidrólisis del triéster y/o del anillo epóxico formado (Figura 7).

Por otro lado, en la fase orgánica procede la formación del epóxido (reacción 2), a través del estado de transición mariposa, en donde se da la incorporación del oxígeno, teniendo como subproducto al ácido carboxílico, el cual reacciona continuamente con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para renovar el perácido (Milchert et al., 2016). En esta reacción, el mecanismo por el cual procede, se ilustra abajo.



*Figura 6. Mecanismo de reacción para la epoxidación de olefinas con ácidos percarboxílicos (Luis Alberto Rios, 2003).*

Cabe mencionar, que el catalizador ácido acelera la apertura del anillo epóxico, en función de su grado de acidez, generando reacciones laterales como las siguientes.



*Figura 7. Reacciones laterales de epoxidación catalizada por ácido*  
 (Donde  $H^+ = H_2SO_4, HNO_3, RAlI$ ) Hidrogenación, hidrolisis, acilación e isomerización.  
 (Milchert et al., 2016).

Cómo consecuencia se han probado diversos catalizadores para aumentar la eficiencia de epoxidación, entre los que se encuentran ácidos minerales, ácidos orgánicos (alifáticos y aromáticos), y resinas de intercambio iónico ácidas (principalmente copolímero de estireno-divinilbenenosulfonados), mostrando mejores resultados estas últimas, debido a que minimizan la formación de dichas reacciones laterales. Como lo reportan en sus investigaciones (Borugadda & Goud, 2014; Mungroo, Pradhan, Goud, & Dalai, 2008).

Para ello se han establecido diversos métodos de epoxidación, entre los que destacan:

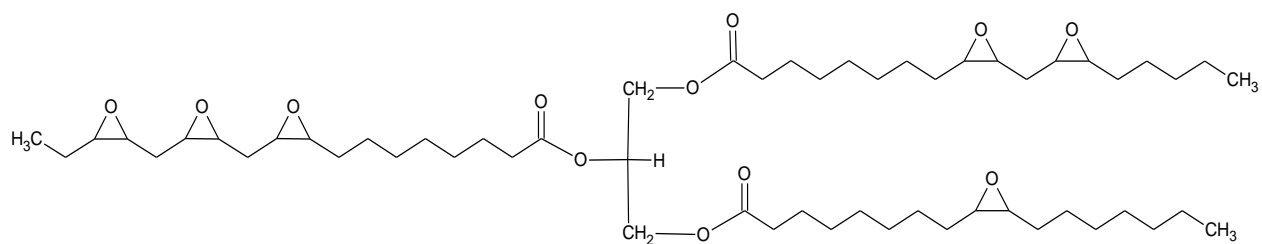
- *Epoxidación por el método convencional*, propuesto por Prilezhaev, el cual hace uso de ácidos minerales como catalizadores, principalmente  $H_2SO_4$ , pero también  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  y  $HNO_3$ ; por lo que es una *epoxidación catalítica homogénea* (con las desventajas de separación que esto implica además de formarse grandes cantidades de subproductos), y es el más utilizado a nivel industrial, además de realizarse *in situ*. Las principales reacciones

laterales que se obtienen mediante este método son la hidrólisis que genera glicoles y la acilación, la cual genera hidroxí ésteres; seguidas por isomerización catalítica del anillo oxirano hacia cadenas largas ceto y derivados diceto; las cuales disminuyen la calidad del producto al aumentar la viscosidad (Lye & Salimon, 2015; Narute, Rao, Misra, & Palanisamy, 2015; Omonov & Curtis, 2016).

- *Epoxidación quimio enzimática.* Ha ganado mucho interés con el uso de lipasas como enzimas, ya que se caracteriza por una alta quimio, regio y estereo selectividad y no muestra reacciones de apertura del anillo oxirano, por lo que la eficiencia de la epoxidación por este método es alta. Generalmente se utiliza la lipasa B, *Candida antarctica* (CALB) inmovilizada sobre una resina acrílica (Novozyma 435) o sílice (CALB-sílice). El papel de la lipasa en esta reacción es actuar como catalizador (no ácido) en la formación del peroxiácido, comparado con el método de epoxidación convencional. Este método es competitivo frente al convencional debido a las bajas temperaturas requeridas para llevar a cabo la reacción, así como la recuperación y reutilización de la enzima (Albarrán-Preza et al., 2016; Omonov & Curtis, 2016).
- *Epoxidación catalítica heterogénea* (Utiliza resinas ácidas de intercambio iónico o silicatos de titanio como catalizadores). Las RAII sustituyen a los ácidos minerales fuertes usados en el método convencional, son polímeros funcionales que pueden facilitar reacciones catalizadas por ácido, proporcionando sitios activos en un medio heterogéneo sólido (en la mayoría de los casos se utiliza la Amberlita IR-120), facilitando su separación, recuperación y reúso, por lo cual este método es atractivo comparado con el resto, como una alternativa ambientalmente amigable (Danov et al., 2017).

- *Epoxidación catalizada por metales (Polioxometalatos)*. Los polioxometalatos (POM) son una clase de compuestos de óxidos metálicos aniónicos, basados en átomos de molibdeno (VI), tungsteno (VI) y/o vanadio (V). Estos sirven como precursores de catalizadores de alta eficiencia y pueden ser transformados por exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en especies de peroxopolioxometalatos. Generan alta selectividad a la epoxidación, sin embargo, su uso es limitado por su solubilidad (Armylisasa, Hazirahb, Yeonga, & Hazimaha, 2017; Prileschajew & Greenlee, 2013; Tan & Chow, 2010).

De esta manera se han realizado diversas investigaciones sobre epoxidación con diferentes AV alcanzando diversos rendimientos de reacción como se muestra en la [Tabla 3](#), sin embargo el método modificado en el presente trabajo para la obtención de ALE, cuya estructura se muestra en la [Figura 8](#), es el reportado por Petrovic et al. (Petrović, Zlatanić, Lava, & Sinadinović-Fišer, 2002).



*Figura 8. Estructura química del aceite de linaza epoxidado.*

Los resultados dependen del método usado y de la composición del aceite empleado; por lo que es recomendable establecer las propias condiciones de síntesis para un aceite en particular. De manera que en el presente trabajo, se establecieron condiciones de epoxidación del AL, con formación *in situ* de ácido peroxiacético, usando Amberlita 120-H como catalizador.

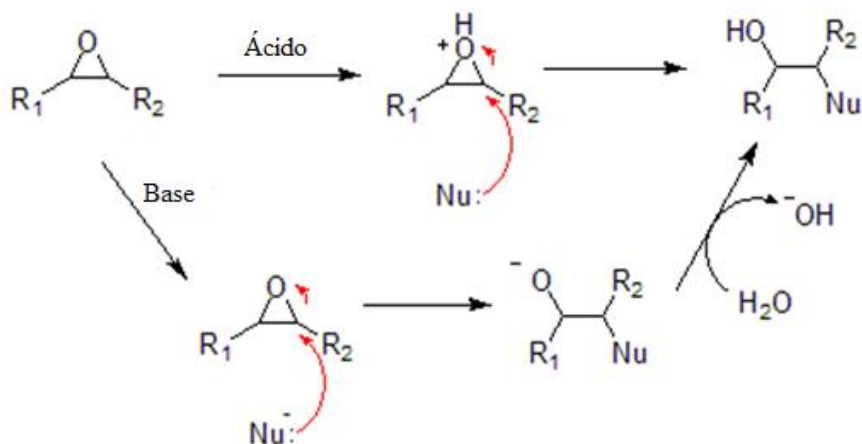
Aceite	Ácido *	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Relación molar DE: AA: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :Cat) *	Catalizador	Condiciones de Reacción	%Epoxi dación relativa	Referencia
Castor	PA	30 %	1:0.5:1.5	Amberlita IR-120	70 °C, 8 h	78.2	(Janković, Sinadinović- Fišer, & Govedarica, 2014)
Canola	PA y PF	30% Método reportado por Goud 2007 et al	1:0.5:1.5:22%	Amberlita IR-120 H	65°C,	90	(Mungroo et al., 2008)
Soya	AA y AF	30 %	1:0.5:1.5:25%	Amberlita IR-120 H	40, 60 y 80°C		(Petrović et al., 2002)
Jatropha	AF	30%	1:2:1.3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2%	60° C, 2 h, 1800 rpm	96%	(Sammaiah, Venkata Padmaja, & Badari Narayna Prasad, 2014)
Cáñamo	AA	30%	1:0.70:1	Amberlita IR-120	75° C, 8 h, 150 rpm	88%	(Cooney, 2009)
Mahua	AA	30%	1:0.5:1.1:16%	Amberlita IR-120	70 y 85°C, 3.5 h 1500 rpm	80%	(Goud, Patwardhan, & Pradhan, 2006)
Jatropha	AA y AF	50%	2.5:0.75:1.1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2%	60° C, 8 h, 2400 rpm	94.60%	(Goud et al., 2007)
Semilla de algodón	AA	30%	1:0.15:1	Amberlita IR-120	60° C, 16h 800 rpm	70%	(Cruz-Aldaco et al., 2015)
Jatropha	AA y AF			Amberlita IR-120			(Goud et al., 2007)
Colza	AA	30%	1:1.12:9.5:	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	60°C, 500 rpm, 4h	82.2%	(Milchert & Smagowicz, 2009)
Sésamo	AA	30%	1:0.8:3.5:	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3%	90°C, 700 rpm, 4h	78.1% y Conv=93 .5%	(Musik & Milchert, 2017)
Semilla de uva	AA	50%	-	Amberlita IRA 402 r H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2%	90°C, 900 rpm, 60 min		(de Haro et al., 2016)
safflower	AA	30%	1:0.5:1.5:20%	Amberlita IR-122	60°C, 2000 rpm,	-	(Meshram, Puri, & Patil, 2011)

Tabla 3. Condiciones y resultados de la epoxidación de diversos aceites vegetales con formación de perácidos in situ y utilizando como catalizador Amberlita.

\*AA: Ácido Acético, PA: Ácido Peracético, PF: Ácido Perfórmico, AF: Ácido Fórmico, DE: Dobles Enlaces.

### 3.2.1.2 Hidroxilación

Los dobles enlaces se convierten en epóxidos como producto principal, pero también se pueden obtener otros grupos funcionales como los hidroxilo, por reacción de apertura del anillo epóxico en presencia de nucleófilos en medios ácidos o básicos.



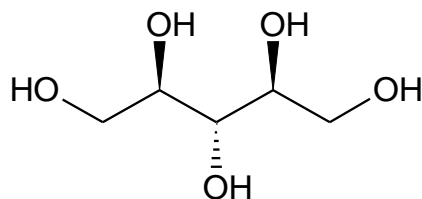
*Figura 9. Mecanismo de apertura de anillo epóxico por un nucleófilo, catalizada tanto por un ácido, como por una base.*

(Milchert et al., 2016).

Los ésteres y ácidos grasos hidroxilados son de especial interés en aplicaciones comerciales tales como lubricantes y cosméticos. Albarrán y colaboradores (Albarrán-Preza et al., 2016) desarrollaron un método para incorporar varios grupos hidroxilos al ALE, mediante la integración de Xilitol.

El Xilitol es un edulcorante de alcohol de azúcar usado naturalmente como sustituto de azúcar, presenta la fórmula molecular  $C_5H_{12}O_5$  (1,2,3,4,5-pentahidroxipentano), su estructura se muestra en la Figura 10, es una estructura abierta que posee 5 grupos hidroxilo, presenta una elevada estabilidad química ( $120^{\circ}C$ ) y microbiológica, actuando como conservador de alimentos incluso a bajas concentraciones, ya que ofrece resistencia al crecimiento de microorganismos. Se encuentra

en las fibras de muchas frutas y verduras, se puede extraer de varias bayas, avena y champiñones, así como de materiales fibrosos como cáscaras de maíz, bagazo de caña de azúcar y abedul. El Xilitol tiene un grado de dulzor (2.4Kcal/g), muy parecido a la sacarosa con solo dos tercios de la energía de ésta, por ello es utilizado en aplicaciones clínicas y es tolerado por diabéticos. A escala industrial, se produce a través de la reducción química de la xilosa derivada de las virutas de madera de abedul y el hidrolizado de hemicelulosa de caña de azúcar. Presenta un punto de fusión de 92-96 °C, un punto de ebullición de 216°C, y una alta capacidad de almacenamiento de calor latente de 301.12 J/g (34.8 cal/g) (Albarrán-Preza et al., 2016; Biçer & Sar, 2012; Ma et al., 2014; Selvam, Pithapuram, Victor, & Muthu, 2015).

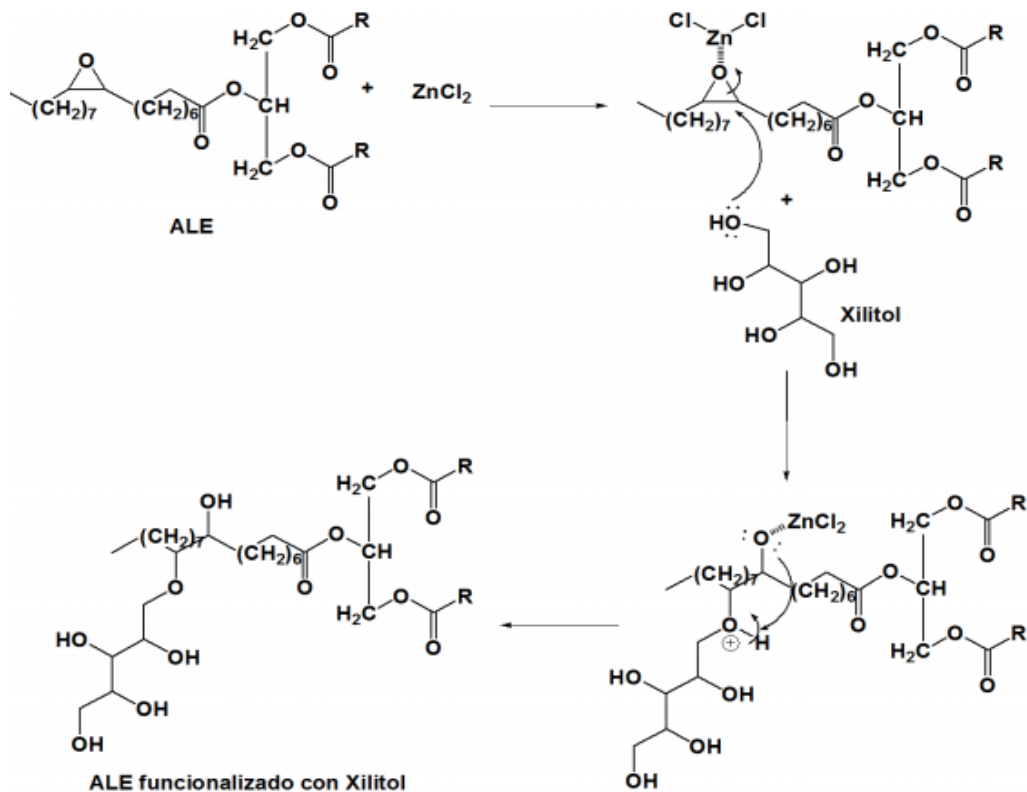


*Figura 10. Estructura química del Xilitol.*

Su procedencia natural y renovable, su degradabilidad, y la presencia de funcionalidades hidroxilo, lo hacen atractivo para poder insertarse en estructuras poliméricas e impartirles hidrofilia, como lo fue pensado para este proyecto y/o ampliar el tipo y número de grupos funcionales reactivos para la obtención de diferentes tipos de polímeros tales como pueden ser poliésteres o poliuretanos.

La incorporación del Xilitol al aceite de linaza Epoxidado, se lleva a cabo, a través del mecanismo de reacción ilustrado en la [Figura 11](#).





*Figura 11. Mecanismo de xilolación del aceite de linaza epoxidado (Albarrán-Preza et al., 2016).*

De la misma forma, en el presente trabajo se utiliza dicho procedimiento para la obtención del ALEX, es decir, el aceite de linaza Epoxidado funcionalizado con Xilitol, con la finalidad de adicionar a la estructura del triglicérido grupos OH y así generar reactividad en éstos.

### 3.2.2 Combinación de funcionalidades epoxi e hidroxilo

Los polioles son compuestos orgánicos con varios grupos hidroxilo en su estructura, los cuales están disponibles para llevar a cabo diversas reacciones químicas que involucren a estos nucleófilos con otros grupos capaces de aceptar protones de otras moléculas orgánicas como por ejemplo, los anillos epóxicos. La apertura del anillo epóxico proporciona una variedad de compuestos 1,2 disustituidos y se lleva a cabo, generalmente, con un reactivo de alta polaridad (nucleófilo), como

puede ser el agua o un alcohol en un proceso catalizado por ácidos orgánicos o inorgánicos (Figura 12) (Billmeyer & Wiley, 1984).

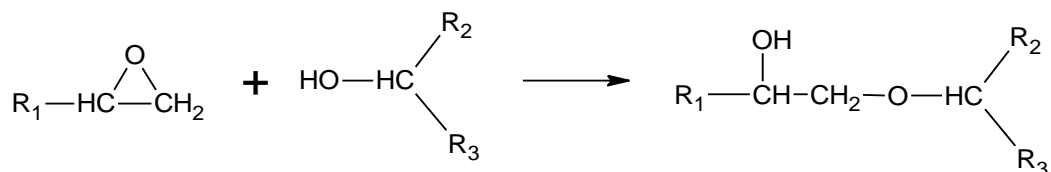


Figura 12. Reacción entre grupos epoxi e hidroxilo (Billmeyer & Wiley, 1984).

La hidrólisis directa, genera dos hidroxilos secundarios por anillo aperturado. Mientras que la reacción con moléculas polifuncionales como el Xilitol, genera hidroxí éteres, incrementando el número de hidroxilos en la estructura final y por tanto aumenta la cantidad de sitios capaces de polimerizar con monómeros tipo epóxido, produciendo tetrámeros. Adicionalmente, como resultado de la unión de dos o tres triglicéridos por grupos éter, el peso molecular del producto aumenta de manera incontrolable, dando lugar a resinas epóxicas (Stenberg, Svensson, & Johansson, 2005).

### 3.2.3 Resinas epóxicas

Cuando el número de unidades repetitivas en una cadena de polímero es bajo, es decir, el peso molecular es bajo ( $2,000 - 10,000 \text{ g mol}^{-1}$ ), éste se define como una resina, siempre que posea un número suficiente de sitios activos en su estructura para que ocurra la reticulación química (polimerización) (Karak, 2012). Presentan conductividad eléctrica que va de  $10^{12}$  a  $10^{17} \text{ S cm}^{-1}$ .

Los monómeros o precursores de las resinas epóxicas contienen al menos un anillo epóxico (grupo funcional responsable de su alta reactividad), el cual puede combinarse con una amplia cantidad de correactantes para su polimerización, denominados agentes de curado (aminas, amidas y anhídridos), pudiendo formar redes tridimensionales, si se aplica la energía suficiente (calor, luz o

radiación), con o sin el uso de cualquier otro producto químico (catalizadores). Son materiales de baja viscosidad, entre las que se encuentran las resinas poliéster, epoxi y de poliuretano. En algunos casos, se requieren catalizadores para promover las reacciones de curado, como el Trifluoruro de Boro acompañado con etilamina por ejemplo, en presencia de aminas estéricamente impedidas. La formación de redes tridimensionales, depende de la naturaleza del agente de curado, la extensión y la densidad de la reticulación. Hoy en día el 90 % de la producción mundial de las resinas epóxicas está basada en la reacción que involucra Bisfenol A, propano y epíclorohidrina, produciendo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Los AVE como el de ricino, el de soya y otros más, se emplean actualmente en aplicaciones de resinas epóxicas (R. Chen, Zhang, & Kessler, 2015; Mazzon, Habas-Ulloa, & Habas, 2015; Rongpeng Wang, 2014). Estos aceites epoxidados se polimerizan directamente, ya sea en presencia de catalizadores térmicamente latentes, o en presencia de anhídridos como agentes de curado. Algunas de estas redes poliméricas interpenetradas son potencialmente biodegradables en el suelo a través de la hidrólisis de enlaces ésteres de glicerol.

A pesar de que las resinas epóxicas curadas son materiales frágiles, pueden modificarse para mejorar sus propiedades termomecánicas, combinándolas con otros grupos funcionales para obtener materiales con propiedades deseadas (Paluvai, Mohanty, & Nayak, 2014). El principal uso de estos compuestos se basa en la reacción con grupos reactivos de isocianato para formar productos tipo uretano con gran variedad de aplicaciones en espumas, resinas, compuestos y adhesivos (Marcano Serramo, 2008). Sin embargo para el presente proyecto, se utilizan para la formación de películas termoestables y como matrices en compuestos poliméricos con NTCMP, también en forma de películas.

Albarrán reporta la obtención de un polímero a base de ALE y ALEX en una relación 1:1, obteniendo una resina reticulada de alta constante dieléctrica (5.0) (Albarrán-Preza et al., 2016). Este valor alto, hace atractivo al sistema para evaluarse como sensor de disolventes polares. No obstante, una relación diferente de esos grupos funcionales puede dar lugar a resinas de distintos valores de constante dieléctrica; lo que pudiera incidir en una mayor sensibilidad y/o selectividad hacia los disolventes propuestos. La polaridad de la matriz polimérica evaluada en términos de constante dieléctrica, es de gran utilidad para predecir el tipo de disolventes que puede sensar, específicamente cuando no se tiene el parámetro de solubilidad de la matriz polimérica (Dehonor Mázquez, Viguera Santiago, Ramirez Jimenez, & Hernández López, 2018; Ramírez-Jiménez et al., 2015).

En otros trabajos se introdujeron enlaces triples terminales y grupos azida en las cadenas de ácidos grasos del aceite de soya epoxidado (ESBO) a través de adición nucleofílica por apertura de anillo, convirtiendo ESBO en aceites de soya alquinados y azidados (ASBO y AzSBO). Estos monómeros se sometieron a polimerización entre sí, así como con enlazadores adecuados (diazidas y dienos), bajo condiciones de reacción química “clic” catalizadas por cobre, formando polímeros altamente reticulados sin catalizador ni disolvente (Gandini & Lacerda, 2015).

El ácido tríflico, es decir, el ácido trifluorometanosulfónico ( $pK_a \sim -15$ ) (Wikipedia, 2018),  $CF_3SO_3H$  es un ácido fuerte, debido a la fuerte electronegatividad del F, que realza el carácter ácido de Lewis. De igual manera los triflatos de lantánido son ácidos de Lewis y mantienen su actividad catalítica incluso en solución acuosa, siendo excelentes catalizadores en la apertura del anillo oxirano (D. Bradley & Michelle Lawton, 2005; Helou, Miserque, Brusson, Carpentier, & Guillaume, 2010; Williams & Lawton, 2006).

En el caso en el que se involucran anillos epóxicos, la tensión angular del anillo del monómero se libera cuando éste se abre a una estructura lineal, unida covalente y secuencialmente en presencia de un catalizador, este mecanismo catiónico se conoce como *polimerización por apertura de anillo* y se ilustra en la [Figura 9](#). No hay pérdida o ganancia de ningún átomo o grupo.

Los AVE pueden polimerizar por apertura de anillo, el cual se desarrolla alrededor de 100°C (pudiendo generar reacciones laterales), o en sistemas curables por UV a temperatura ambiente ([Lligadas, Ronda, Galià, Biermann, & Metzger, 2006](#); [Lozada, Suppes, Tu, & Hsieh, 2009](#)). Este último método utiliza ácidos de Lewis para foto-catalizar la apertura del anillo a temperatura ambiente utilizando trihaluros de boro ([Daniel et al., 2014](#)), superácidos como el ácido fluorosulfónico ([Biswas et al., 2014](#); [Biswas, Liu, & Cheng, 2016](#)) y ácidos fuertes ([J. V. Crivello, 2008](#)), además de sales de diarilodonio ([J. V. Crivello, 1999](#)). Sin embargo, los superácidos y ácidos fuertes son tóxicos y/o corrosivos, además de generar reacciones laterales como se describe en ([Biswas et al., 2014, 2016](#)).

El trifluorometanosulfonato de aluminio o triflato de aluminio,  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ , un catalizador del tipo ácido de Lewis ha sido poco estudiado para la apertura de anillos epóxicos por aminas ([Fringuelli, Pizzo, Tortoioli, Vaccaro, & Processes, 2004](#)) y por alcoholes ([D. Bradley & Michelle Lawton, 2005](#)) en epóxidos terminales simples (óxido de estireno), encontrando que el alcohol nucleofílico ataca al átomo de carbono más impedido del anillo epóxico (reacción regioselectiva) a temperaturas de 0°C y en cantidades del orden de 0.0005% en peso del catalizador y alcanza rendimientos de reacción de hasta el 97% con formación de oligómeros, los cuales se lograron minimizar a trazas aumentando la cantidad de alcohol. Cuando realizaron la reacción con óxido de butileno, obtuvieron una relación de isómeros de aproximadamente 50:50. Por otro lado, cuando realizaron la reacción en epóxidos no terminales pero en moléculas pequeñas como el óxido de ciclohexeno,

se requirió un 0.001% del catalizador para generar el producto de apertura con un rendimiento del 85%. Sin embargo, al realizar la reacción en el ciclododecanoóxido, tuvieron que aumentar la cantidad de catalizador (0.04%) en 14 veces y el rendimiento disminuyó a 49%. Atribuyen la dificultad del ataque a los efectos de la diferencia de polaridad entre el ciclododecano y el alcohol (metanol). Otro estudio ([Daniel et al., 2014](#)) realizado con diferentes catalizadores de triflatos metálicos (Sc, Bi, La, Cu, Al y Zn) fue sobre la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* L. con muchos alcoholes. El trimetanosulfonato de aluminio fue el catalizador más efectivo que produjo conversiones del 99% seguido de triflato de bismuto. También observaron cierta metoxilación dependiendo del exceso de metanol y usando trimetanosulfonato de aluminio como catalizador. En un trabajo anterior ([Ramírez-Jiménez et al., 2015](#)), se intentó utilizar ese catalizador en la funcionalización de ELO con alcohol propargílico, obteniendo en la mayoría de los casos la polimerización de ELO en lugar de la funcionalización. Aunque los AVE generalmente se polimerizan en formulaciones con otros comonómeros, endurecedores y / o agentes de refuerzo ([Lozada et al., 2009](#)), una característica de la homopolimerización térmica sin catalizadores es que se lleva a cabo a temperaturas de alrededor de 200 ° C debido a problemas inherentes a su estructura como su flexibilidad y reactividad limitada debido al alto impedimento estérico (oxiranos internos) en relación con la baja cantidad de grupos epoxi presentes (para el ALE es alrededor de 6). Es por esto que en este trabajo se determinó el uso de  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  para estudiar su efectividad en la apertura de anillos de 1,2-epoxi y la polimerización de ELO en ausencia de nucleófilos externos (aminas o alcoholes) en un intervalo de cantidad de catalizador y temperaturas por debajo de su curva exotérmica. Fue tan efectivo que se vuelve importante conocer el límite de tiempo de temperatura que podríamos mantener la mezcla una vez preparada para evitar una polimerización espontánea por debajo del intervalo de temperaturas observado bajo la curva exotérmica. Las espectroscopias

DSC y FTIR-HART permiten seguir el grado de curado de las mezclas reactivas de ELO que contienen diferentes cantidades de  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ .

### **3.2.3.1 Métodos de caracterización de curado de polímeros**

Existen varios métodos para investigar la cinética de curado, incluyendo

- Viscosimetría,
- Calorimetría diferencial de barrido,
- Análisis dieléctrico,
- Análisis mecánico dinámico,
- Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier *in situ*, y
- Respuesta de fluorescencia.

#### **3.2.3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido**

La calorimetría diferencial de barrido es el único método de velocidad de reacción directa que funciona en dos modos: método isoconversional o modo programado lineal. Existen varios métodos para evaluar los datos obtenidos por calorimetría de barrido diferencial.

**Temperatura constante.** Se usa con frecuencia para calcular las energías de activación y evaluar su dependencia con el grado de conversión. Existe relación entre el grado de conversión, la dependencia temporal de la conversión y los parámetros directamente medibles, es decir, la viscosimetría, la calorimetría diferencial de barrido y el análisis dinámico-mecánico. La ecuación es siempre de segundo orden, aunque los coeficientes de esta ecuación son diferentes para los métodos individuales. La técnica DSC se vuelve insensible en las conversiones poco después del punto de gel. Sin embargo, los cambios en la capacidad térmica pueden ser indicadores del inicio y el final de la vitrificación, además permite confirmar el mecanismo de reacción de curado. Téllez

et al. (Téllez, 2009), determinaron el grado de epoxidación mediante la energía de apertura del anillo mediante DSC, mostrando una buena correlación con la determinación del mismo a través de  $^1\text{HRMN}$ .

### 3.2.3.1.2 *Análisis dieléctrico*

La espectroscopia de impedancia compleja es una técnica adecuada y versátil para estudiar la dinámica colectiva y molecular, caracterizando las propiedades eléctricas y dieléctricas de los materiales (Dias Filho, De Aquino, Pires, & Caetano, 2006; Sernek & Kamke, 2007; Yadav et al., 2015).

El análisis dieléctrico, se basa en la medición de la permitividad dieléctrica  $\epsilon'$  y el factor de pérdida dieléctrica  $\epsilon''$  en el curso del curado. La constante dieléctrica compleja ( $\epsilon^*$ ), puede expresarse por:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

La permitividad es proporcional a la capacitancia y depende de la polarización de las moléculas. El proceso de transporte de carga provoca una serie de mecanismos de polarización, que dan lugar a la dispersión de frecuencia o la relajación dieléctrica en los materiales bajo un campo de CA (Yadav et al., 2015). La polarización de la orientación resulta del cambio en el momento del dipolo debido a la reacción química y también del cambio de la concentración de dipolos debido a la contracción del volumen durante la reacción de curado. El factor de pérdida corresponde a la pérdida de energía. Tanto las mediciones dieléctricas como las mecánicas son técnicas adecuadas para monitorear el proceso de curado. Los procesos de separación de fases también se pueden monitorear mediante este análisis, ya que las mediciones dieléctricas son sensibles a la polarización de carga interfacial. La relajación dipolar indica la vitrificación a través del proceso de relajación  $\alpha$  en ambas fases. Además, las mediciones del sensor dieléctrico tienen la ventaja de que pueden realizarse tanto en el laboratorio como in situ en una línea de producción. Se ha establecido una



relación entre la respuesta dieléctrica y otros métodos que miden el punto de gel en sistemas epoxi. Este método en combinación con otras técnicas, se puede usar para establecer un diagrama de tiempo-temperatura-transición (TTT). El curado debe medirse en una serie de experimentos a diferentes temperaturas. En un diagrama de este tipo, la gelación, la vitrificación, el curado total y la separación de fases están marcadas. Yadav y colaboradores (Yadav et al., 2015), explican que el modo de relajación de baja frecuencia se debe a la rotación de las moléculas de PC, mientras que el origen del modo de relajación de alta frecuencia se atribuye a la reorientación de las mismas moléculas, que surge debido a la polarización interfacial debido a la acumulación de cargas en la interfase de los sistemas bajo un campo eléctrico de corriente alterna.

#### **3.2.3.1.3 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier in situ (FT-IR).**

Durante la reacción de curado, se puede controlar la aparición o desaparición de bandas características en el infrarrojo. Este método proporciona mucha información, sin embargo, se necesita más trabajo para calibrar el sistema que en un experimento de DSC. El análisis multivariado, en particular los mínimos cuadrados alternos (ALS), permite el cálculo de los perfiles de concentración y los espectros de todas las especies involucradas en la reacción de curado de resinas epoxi, en cuyo curado, la intensidad de la banda del grupo epoxi, ubicada alrededor de  $721\text{ cm}^{-1}$ , disminuye. La polimerización por apertura de anillo puede servir para sintetizar materiales reticulados con un comportamiento de hinchamiento excepcional, los cuales pueden usarse como plataformas de administración de fármacos.

### **3.3 Compuestos Conductores (CC)**

Los compuestos conductores están constituidos por una matriz aislante como puede ser un polímero o un material cerámico, y una carga o relleno conductor como son los metales o materiales de carbono. La carga puede encontrarse en diferentes formas, como son polvo, fibras, filamentos,

tubos, etc. (Taherian, 2018). En este contexto, los nanocompuestos poliméricos conductores (NCPC), consisten en polímeros rellenos de nanopartículas de  $< 100$  nm. Dichos materiales exhiben propiedades mejoradas en comparación con la matriz original, debido a la alta relación de aspecto (superficie a volumen) de las cargas empleadas. Pero además, los materiales utilizados como carga, deben presentar buenas características de humectación y adherencia, es decir, afinidad con la matriz y por otro lado buena dispersión a manera de no formar aglomerados y zonas de vacío. La prevención en la formación de vacíos es esencial para que la conductividad eléctrica se de en el compuesto a través de la formación física de redes conductoras, y para ello la baja viscosidad de la resina es primordial (Prileschajew & Greenlee, 2013; Sadasivuni, Ponnamma, Kim, Cabibihan, & AlMaadeed, 2017).

Los NCPC usualmente presentan una conductividad eléctrica que va de 1 a  $100 \text{ S cm}^{-1}$  y muestran amplias aplicaciones industriales y tecnológicas en las áreas: aeroespacial, automotriz, marina, de infraestructura, militar, por lo que su demanda va en aumento, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, que se consiguen con la incorporación de bajas cantidades de carga nanométrica (Karger-Kocsis & Kéki, 2015; Ormondroyd, 2015; Wool & Sun, 2005). Sin embargo, además de la dispersión de la carga, otra desventaja de los NCPC se encuentra en la baja resistencia a altas temperaturas, es decir, dichos materiales se usan u operan a temperaturas menores de aquella de descomposición de la matriz. La mala dispersión del relleno que pueden mostrar ciertas matrices, han provocado que se recurra a la funcionalización superficial de la carga, generalmente a expensas del decremento de las propiedades eléctricas.

Experimentalmente, se ha reportado, que el tamaño de las partículas y su forma son los parámetros físicos que más afectan la conductividad eléctrica en dichos compuestos (Bari, Chatterjee, &

Mishra, 2016; Krupa, Prokes, Krivka, & Spitalsky, 2011; Santiago, López, Escobar, Contreras, & Farías, 2014).

El objetivo principal de los NCPC es conseguir una concentración mínima de la carga que permita la formación de redes conductoras de electricidad (umbral de percolación), mientras se mantiene o mejora la procesabilidad. Generalmente en la preparación de compuestos conductores se han usado cargas a base de carbono como negro de humo (NC), nanotubos de carbono (NTC) y nanofibras de carbono (NFC). Entre todos estos materiales basados en el carbono, los NTC han demostrado ser muy efectivos, debido a su relación estructura-propiedad, el único inconveniente es su alto costo de producción (Sadasivuni et al., 2017).

### **3.3.1 Nanocompuestos Poliméricos Conductores con Nanotubos de Carbono (NCPC-NTC)**

Los nanotubos de carbono, son arreglos de átomos de carbono altamente ordenados con una relación de aspecto alta ( $\sim 100 - 10,000$ ), dependiendo de su quiralidad existen metálicos o semiconductores (su band gap varía inversamente con su diámetro), su conductividad eléctrica varía de  $10^4$  a  $10^7$   $\text{Scm}^{-1}$  (Callister, 1997). Poseen excelentes propiedades, los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), son extremadamente pequeños (diámetro de 0.8 a 2nm) y ligeros (densidad de 1.3 a 1.5  $\text{g cm}^{-2}$ ) y ofrecen resistencia única (módulo de Young de 0.32 a 1.47 GPa, resistencia a la tracción: de 10 a 52 GPa), propiedades eléctricas (dependiendo de la quiralidad pueden ser un conductor o semi-metálico de baja banda con conductividad del orden de  $10^6$   $\text{Sm}^{-1}$ ) y térmicas (conductividad: .6000  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Los NTCPM muestran propiedades similares, su diámetro va típicamente de 5 a 20 nm pero pueden excederlo de varios a cientos de nm, tienen una densidad de 1.8 a 2.0  $\text{g cm}^{-2}$ , muestran un módulo de Young de 0.27 a 0.95 TPa, resistencia de 11 a 63 GPa, y pueden transportar corrientes eléctricas hasta  $10^9$   $\text{A cm}^{-2}$  (Sadasivuni et al., 2017). Además su nube electrónica distorsionada forma una conjugación rica de electrones  $\pi$  a su

alrededor, lo cual los hace electroquímicamente activos. Por lo anterior, los NTC son agentes de carga ideal para su uso en NCPC, dada su inigualable estructura, estabilidad y excelentes propiedades eléctricas (Kausar, Rafique, & Muhammad, 2016; Moniruzzaman & Winey, 2006; Qu, Lee, & Dai, 2006; Xie, Mai, & Zhou, 2005). El problema principal en la obtención de este tipo de compuestos, es que los NTC tienden a formar aglomerados, causados por sus elevadas superficies específicas y las interacciones por fuerzas de Van der Waals entre ellos. Un parámetro referencial para ello, es la semejanza en la polaridad entre la superficie de la carga y el polímero. Consecuentemente, la concentración de carga conductora en estos compuestos se encuentra en la distribución, la viscosidad del polímero huésped (peso molecular), el método de preparación del compuesto (técnicas de dispersión y equipos utilizados), que son los factores críticos en su obtención. Todos estos parámetros influyen en las propiedades de los NCPC como resultado de la interacción entre el polímero y la carga (Sadasivuni et al., 2017). El método de mezcla en solución es el método más simple para la preparación de compuestos de biopolímeros. En esta técnica, las nanocargas se dispersan en un disolvente común en el que el polímero también es soluble. Este es un buen método para obtener compuestos de biopolímeros que forman dispersiones estables. La compatibilidad del disolvente con el polímero y la carga desempeña un papel importante para lograr una dispersión homogénea. En este método, el primer polímero se disuelve en un disolvente adecuado seguido de dispersión de cargas en el disolvente. La dispersión de polímero / carga se moldea para eliminar el disolvente por evaporación. Este enfoque no es favorable al medio ambiente porque requiere grandes cantidades de solventes y la eliminación del solvente es un problema crítico. La mezcla de soluciones es un proceso a pequeña escala y se utiliza principalmente en laboratorios (Sadasivuni et al., 2017).

En NCPC a base carbono la conducción eléctrica varía con la concentración de la carga, tal que a bajas concentraciones la conductividad del compuesto es muy cercana a la de la matriz aislante, sin embargo, al aumentar la concentración, la distancia entre los elementos conductores se va reduciendo gradualmente hasta llegar a la distancia de tunelamiento (aproximadamente 1.8 nm), generando conducción en el compuesto (Alshammari, 2018). Específicamente para este proyecto se utilizan NTCPM. Como consecuencia, una estrategia conveniente es la funcionalización de los NTC, para generar la unión covalente de los grupos químicos, provocando la mejora tanto en la dispersión como en la transferencia de carga (Cui et al., 2013; Ling, Wei, Zou, & Xu, 2014; Moreno Marcelino, Viguera Santiago, López Téllez, & Hernández López, 2014; Qu et al., 2006).

#### **3.4 Nanocompuestos Poliméricos Conductores con NTCPM como sensores.**

La emisión de contaminantes gaseosos y tóxicos derivados de las múltiples actividades humanas e industriales se ha convertido en una preocupación ambiental y de salud muy seria, por lo que se requiere el desarrollo de sensores de gas para detectarlos y medirlos, con la finalidad de minimizar sus riesgos detectándolos a tiempo. Hoy en día, en el diagnóstico clínico no invasivo los sensores de gas también son una herramienta poderosa, siendo indicadores de padecimientos como diabetes, asma y enfermedades renales; mediante la detección de compuestos orgánicos volátiles producidos por el organismo (etanol, acetona y amoníaco) y derivados de la exhalación del aliento humano. Para ello, la eficiencia de los sensores debe mostrar alta sensibilidad a bajas concentraciones de la especie a identificar, así como la capacidad de diferenciar entre diversas especies de gases o vapores.

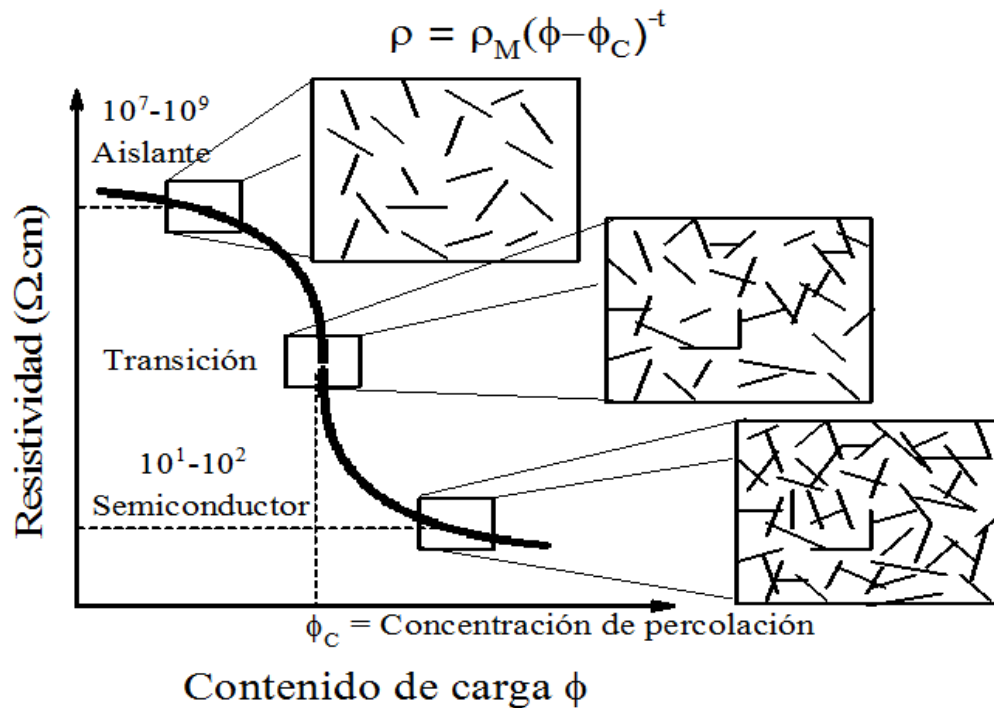
Los nanomateriales de carbono por sí solos, se consideran excelentes sensores de gas, en especial aquellos altamente ordenados como son los NTC y el grafeno (NG), debido a su gran relación de aspecto, que les confiere una alta sensibilidad de detección. Sin duda, su combinación con una

matriz polimérica para generar compuestos conductores, mejora y ajusta sus propiedades de detección o sensado de gases (Alshammari, 2018). Dado que las propiedades químicas y físicas de los polímeros pueden ser adaptados a necesidades específicas, la adición de cargas conductoras de tamaño nanométrico disminuye su resistividad eléctrica que típicamente tiene valores de  $10^5$  a  $10^{19}$   $\Omega\text{cm}^{-1}$ , mejorando su conductividad en varios ordenes de magnitud, una vez que la concentración de la carga alcanza el valor conocido como concentración de percolación ( $\phi_c$ ), la cual está directamente relacionada con las propiedades de la carga como son su relación área-volumen, dispersión y alineación. Así, este tipo de compuestos ha ganado importancia en la construcción de dispositivos sensores (Adhikari & Majumdar, 2004).

Existen diversos tipos de sensores de gas, como son los quimiresistivos, los de onda acústica superficial, sensores basados en cristal de cuarzo (SAW) y sensores de transistor de efecto de campo (FET). En comparación con otras arquitecturas de dispositivos, los quimiresistivos y los de FET son considerados los más prometedores. El principio de los dispositivos sensores se basa en su respuesta eléctrica al entorno químico, es decir, sus propiedades eléctricas cambian considerablemente al ser expuestos a moléculas en fase gaseosa, dependiendo de la adsorción física o química sobre o en el compuesto, así como de la concentración del mismo; tal cambio en las propiedades eléctricas se usa para detectar las especies químicas en estado gaseoso. Gases oxidantes como el oxígeno y el dióxido de nitrógeno disminuyen la resistencia del sensor, mientras que gases reductores como amoníaco y etanol, incrementan la resistencia del sensor.

Para el sensado la concentración crítica o de percolación ( $\phi_c$ ) en NCPC es la óptima, ya que al momento de la exposición a gases, la matriz polimérica se hincha provocando la desconexión de

las partículas conductoras ocasionando con ello el aumento drástico en la resistencia eléctrica del compuesto como se ilustra en la [Figura 13](#). Indicando  $\rho$  es la resistividad del compuesto polimérico conductor,  $\rho_M$  es la resistividad de la matriz polimérica o inicial,  $t$  es el exponente crítico y  $\phi$  es la concentración del relleno o carga.



*Figura 13. Resistividad de NCPC-NTC en función del contenido de carga y esquematización de la transición de aislante a semiconductor.*

El cambio de resistencia eléctrica en el área de los sensores, es lo que se conoce como la *sensibilidad* ([Figura 14](#)).

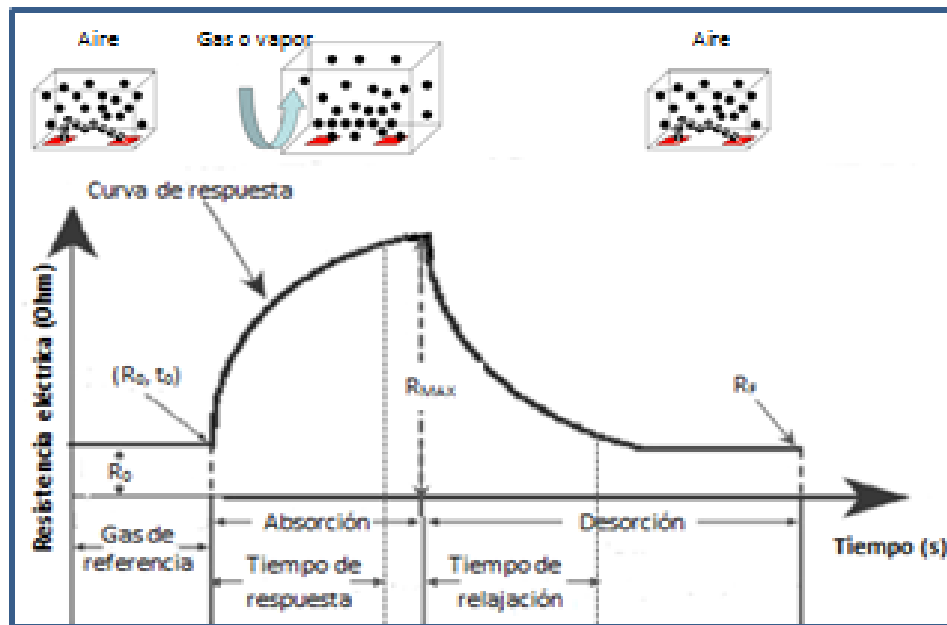


Figura 14. Esquema del mecanismo y respuesta eléctrica de un sensor quimiresistivo, el cual muestra las etapas del proceso de sensado y los parámetros obtenidos de él (Dehonor-Márquez, 2015).

$$\text{Sensibilidad} = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_{Max} - R_0}{R_0} \quad (2)$$

$$\% \text{Sensibilidad} = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100 = \frac{R_{Max} - R_0}{R_0} \times 100 \quad (3)$$

Donde  $\Delta R$ , es el cambio en la resistencia en  $\Omega$ . Mientras que  $R_0$  y  $R_{Max}$  son las resistencias eléctricas del compuesto en aire y en el gas, respectivamente. Otros parámetros de sensado que sirven para evaluar el desempeño de un sensor son el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación o relajación, los cuales deben ser lo más bajos posible a diferencia de la sensibilidad, la cual entre más alta indica que el sensor puede detectar cantidades muy bajas de la muestra.



- Tiempo de respuesta. Es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia alcanza un porcentaje fijo (normalmente del 90% al 100% dependiendo del escritor) del valor final cuando el sensor es expuesto a la concentración total del gas.
- Tiempo de recuperación o relajación. Es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia del sensor se reduce al 10% del valor de saturación cuando el sensor está expuesto a la concentración total del disolvente y luego se coloca en el aire limpio.
- Selectividad. Es la capacidad de detectar y/o cuantificar una determinada especie en presencia de otras potencialmente interferentes.
- Tiempo de operación. Es el intervalo de tiempo a largo plazo, en el cual el sensor presenta estabilidad en sus mediciones (utilización en varias ocasiones) (Dehonor-Márquez, 2015).

Derivado del relativo bajo costo tanto de fabricación como de operación, debido a la transducción directa de la información química en una señal eléctrica que asocia un bajo consumo de energía, alta sensibilidad y selectividad moldeable, ligereza y manejo en su tamaño, los NCPC-NTCPM son atractivos en el sensado, respecto a materiales de alto costo de fabricación y de funcionamiento.

Así pues, se han desarrollado diversos trabajos sobre sensores derivados de CP basados en quitosan, APL, celulosa y polipeptidos, sin embargo, son pocos aquellos que se basan en aceites vegetales. Algunas investigaciones sobre CPC-NTC tanto de pared única como de pared múltiple, se muestran en la [Tabla 4](#). Adicionalmente, muchas otras muestran que la concentración de percolación utilizada para obtener buenas propiedades eléctricas va desde 1 al 10 % en peso de NTC. Tal es el caso de Ramírez y colaboradores (Ramírez-Jiménez et al., 2015), quienes obtuvieron compuestos poliméricos conductores a base de aceite de linaza funcionalizado y reticulado con diacetilenos de alcohol propargílico con NTCPM, para fines de sensado, obteniendo un bajo umbral de percolación de carga y bajos tiempos de dispersión, derivado de la introducción de grupos diacetilenos. De

igual forma, pero hacia otra aplicación, Thielemans y colaboradores ([Thielemans et al., 2005](#)), mejoraron las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos a base de Aceite de Soya Epoxidado Acrilatado (AESO) con NTCPM al 0.28% en peso.

*Tabla 4. Resultados de investigaciones sobre el sensado de disolventes con compuestos bio-poliméricos conductores.*

<b>MATRIZ/CARGA</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>REFERENCIA</b>
<b>Ácido poliláctico/NTCPM</b>	Los CPC se expusieron a CHCl <sub>3</sub> , metanol, tolueno y agua, atribuyendo los resultados a la naturaleza del vapor (parámetros de solubilidad) y el contenido de carga. Pero de todos los vapores los CPC son más sensibles a cloroformo	(B. Kumar, Castro, & Feller, 2012)
<b>Quitosan/NTC</b>	A diferencia de las matrices sintéticas, los transductores de quitosan-NTC, muestran alta sensibilidad no solo hacia COV polares tales como agua y etanol, sino también a aquellos no polares como el Tolueno	(Bijandra Kumar, Feller, Castro, & Lu, 2010)
<b>Quitosan/NTC</b>	Sensan en el siguiente orden agua>metanol>tolueno	(Bouvree, Feller, Castro, Grohens, & Rinaudo, 2009)
<b>Celulosa/NTC</b>	Películas con alta conductividad eléctrica 1.05 S/cm y buenas propiedades mecánicas que pueden ser usados como protectores de campos electromagnéticos o para materiales libres de estática.	(Yamakawa et al., 2017)
<b>Aceite de Linaza</b>	Los sensores de micro balanza de cristal de cuarzo (QCM) se desarrollan a partir de aceite de linaza polimerizado y se utilizan para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOC) como p-cresol, o-xileno, benceno y tolueno.	(Das, Biswas, Bandyopadhyay, & Pramanik, 2013)
<b>Latex/NTC</b>	Compuestos con sensibilidad hacia vapores de agua	(Castro et al., 2011)
<b>Celulosa/NTC</b>	Aerogeles de compuestos de celulosa con 3% p/p de NTC, sensibles a THF>CHCl <sub>3</sub> >Met-OH>Acetona>Etanol>Tolueno>n-Hexano>agua	(Qi, Liu, Pionteck, Pötschke, & Mäder, 2015)
<b>ALE funcionalizado con diacetilenos/NTC gamma irradiados</b>	Sensaron acetona, CHCl <sub>3</sub> y etanol con concentración de NTCPM del 1.2-1.7% p/p. La selectividad se encuentra en función de la composición de la matriz y compatibilidad con los disolventes, sin embargo los CPC son más sensibles a CHCl <sub>3</sub> .	(Ramírez-Jiménez et al., 2015)
<b>m-minophenol/TNCPM</b>	Sensan alcoholes alifáticos mejorando un 114% de S, respecto a la matriz.	(Verma, Kar, Yang, & Choudhury, 2015)
<b>ALE-Ácido polilactico/NTCPM</b>	Usaron 2, 3 y 5 % p/p de NTCPM para obtener películas con efecto de memoria de forma.	(J. Alam, Alam, Raja, Abduljaleel, & Dass, 2014)
<b>Nanocelulosa-CNT</b>	Usaron una carga del 16 % p/p de NTCPM logrando el máximo valor de conductividad de 8.4 S / cm para las películas de nanocelulosa-CNT. Esto, optimizando el tipo de surfactante y la energía de sonicación por masa seca.	(Siljander et al., 2018)

# **Capítulo 4 Parte experimental**

En el presente capítulo se describen los materiales y reactivos utilizados, los procesos o procedimientos realizados, así como las técnicas de caracterización utilizadas de ser el caso, para alcanzar cada uno de los objetivos específicos planteados para el desarrollo del proyecto.

## **4.1 Procesos**

### **4.1.1 Epoxidación del aceite linaza**

#### ***4.1.1.1 Material y reactivos***

El material usado en esta etapa es: parrilla de calentamiento, equipo de reflujo, baño de aceite, baño de hielo, termómetro, papel filtro, embudo de separación, filtro Buchner, matraz Kitasato, vasos de precipitado, espátulas, báscula, bomba de recirculación de agua, rotavapor y desecador. Mientras que los reactivos que se utilizan y son adquiridos de Sigma Aldrich son: Aceite de Linaza (AL), alúmina cromatográfica, Amberlita IR-120 (Amb), bicarbonato de sodio; de Fermont, peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y ácido acético; acetato de etilo y Tolueno provistos por Mallinckrodt, Todos ellos utilizados tal cual se recibieron de los respectivos proveedores, a excepción del AL, el cual hace pasar a través de una columna rellena con alúmina cromatográfica con la finalidad de eliminar el estabilizador (nafteno de plomo), con el cual es envasado.

#### ***4.1.1.2 Procedimiento***

La epoxidación se lleva a cabo mediante el procedimiento descrito por Petrovic y Col 2002 ([Petrović et al., 2002](#)). Es decir, epoxidación en tolueno con ácido peroxiácético formado "in situ" y en presencia de Amberlita IR-120 (resina ácida de intercambio iónico) como catalizador.

Para ello se coloca un dispositivo de reflujo, provisto con un matraz de dos bocas, en el cual se ponen 10 g de AL (cantidad que se toma como referencia para el resto de los reactivos en función

del número de las moles de insaturaciones presentes), el AA, el Tol y la Amb. Las relaciones molares que se utilizan para los reactivos son:

1 mol insaturaciones : 0.5 mol Ac. Acético : 1.5 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 43.9% p/p respecto al AL de

Tolueno: 25% p/p de Amberlita respecto al AL

Así para la epoxidación de 10 g de AL, se toman como base de cálculo para el resto de los reactivos las insaturaciones presentes en ellos, ya que son sitios que se funcionalizan a anillos epóxicos, tal que las cantidades de reactivos utilizados son:

$$10g \text{ de AL} \left( \frac{1 \text{ mol de AL}}{906.45 \text{ g de AL}} \right) \left( \frac{6.3 \text{ mol de insaturaciones}}{1 \text{ mol de AL}} \right) \\ = 0.0695 \text{ moles de insaturaciones de AL}$$

- Ácido acético (AA)

$$0.0695 \text{ mol de insat. AL} \left( \frac{0.5 \text{ mol AA}}{1 \text{ mol de insat. AL}} \right) \left( \frac{60.05 \text{ g AA}}{1 \text{ mol de AA}} \right) = 2.0868 \text{ g de AA}$$

- Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

$$0.0695 \text{ mol de insat. A} \left( \frac{1.5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol de insat. AL}} \right) \left( \frac{34.01 \text{ g de H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}_2} \right) \left( \frac{1g \text{ de soln. H}_2\text{O}_2}{0.3 \text{ g de H}_2\text{O}_2} \right) \\ = 11.8185g\text{H}_2\text{O}_2$$

- Tolueno (Tol):

$$10 \text{ g de AL}(0.439) = 4.39 \text{ g de Tolueno}$$

- Y por último de Amberlita (Amb):

$$10 \text{ g de AL}(0.25) = 2.5 \text{ g de Amberlita}$$

La mezcla se lleva a 50°C con agitación magnética, temperatura que se mantiene por 15 minutos y posteriormente se inicia la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gota a gota. Culminada la adición de peróxido, la

temperatura se eleva a 80°C controlándola para que no varíe más allá de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , mediante un baño de hielo, dada la naturaleza exotérmica de la reacción.

El tiempo aproximado para alcanzar un alto porcentaje de epoxidación depende de las condiciones de reacción, para las óptimas encontradas es de aproximadamente 1 hora (80°C, agitación vigorosa, peróxido al 50%), a lo largo del cual, la reacción es monitoreada cada 20 minutos al término de la adición de peróxido, a través de espectroscopia de FT-IR. Finalizado el tiempo necesario, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente y se pasa por papel filtro para recuperar el catalizador, éste último se lava con acetato de etilo para quitar el exceso de aceite y luego con éter isopropílico, dejándolo secar para su reutilización.

Por otro lado, la fase líquida se lava varias veces con una solución saturada de bicarbonato de sodio entre 30 a 35°C, para neutralizarla monitoreando su pH. Acto seguido, la solución se filtra, para eliminar el exceso de bicarbonato y la fase orgánica obtenida se seca con sulfato de magnesio anhidro en un vaso de precipitados con agitación magnética por 1 hora. Finalizado el tiempo, nuevamente se filtra para eliminar el sulfato y como penúltimo paso, se eliminan los disolventes orgánicos (acetato de etilo y tolueno), mediante un rotavapor a 70 °C aproximadamente. Finalmente el aceite de linaza epoxidado se coloca por 48 horas en desecador para eliminar trazas de disolventes.

## **4.1.2 Hidroxilación del aceite de linaza epoxidado**

### **4.1.2.1 *Material y reactivos***

Equipo de reflujo, baño de aceite, baño de hielo, termómetro, papel filtro, embudo de separación, filtro Buchner, matraz Kitasato, vasos de precipitado, espátulas, báscula, bomba de recirculación de agua, rotavapor y desecador. Los reactivos que se utilizan son adquiridos a Sigma Aldrich

México Corp. Cloruro de zinc anhidro ( $ZnCl_2$ ), n-metilpirrolidona (NMP), Xilitol (Xil); acetato de etilo suministrado por Mallinckrodt, Todos ellos utilizados tal cual se recibieron de los respectivos proveedores. Así mismo se utiliza aceite de linaza Epoxidado (ALE-5), el cual se sintetizó previamente en el LIDMA.

#### 4.1.2.2 Procedimiento

Para la funcionalización del ALE con Xilitol, se sigue el procedimiento reportado por Albarrán (Albarrán-Preza et al., 2016), considerando las siguientes relaciones molares:

$$1 \text{ mol de ALE} : 1.6 \text{ mol de NMP} : 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol de } ZnCl_2 : 2 \text{ mol de Xilitol}$$

Tal que para la Xilitolación de 10 g de ALE se obtienen las cantidades de los reactivos involucrados mediante los siguientes cálculos.

$$10 \text{ g ALE} \left( \frac{1 \text{ mol ALE}}{834 \text{ g ALE}} \right) \left( \frac{1.6 \text{ mol NMP}}{1 \text{ mol ALE}} \right) \left( \frac{99.1 \text{ g NMP}}{1 \text{ mol NMP}} \right) \left( \frac{1 \text{ ml NMP}}{1.028 \text{ g NMP}} \right) = 23.350 \text{ ml de NMP}$$

$$10 \text{ g ALE} \left( \frac{1 \text{ mol ALE}}{834 \text{ g ALE}} \right) \left( \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol } ZnCl_2}{1 \text{ mol ALE}} \right) \left( \frac{136.3 \text{ g } ZnCl_2}{1 \text{ mol } ZnCl_2} \right) = 2.45 \times 10^{-3} \text{ g de } ZnCl_2$$

$$10 \text{ g ALE} \left( \frac{1 \text{ mol ALE}}{834 \text{ g ALE}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol Xilitol}}{1 \text{ mol ALE}} \right) \left( \frac{152.15 \text{ g Xilitol}}{1 \text{ mol Xilitol}} \right) = 3.6486 \text{ g de Xilitol}$$

Una vez calculados los reactivos, se monta un dispositivo de reacción basado en un matraz redondo de dos bocas de 50 mL, provisto de un refrigerante con una trampa de humedad, colocado en un baño de aceite, sobre una parrilla de agitación a 75°C habiendo colocado previamente los reactivos ALE,  $ZnCl_2$ , y NMP; y estando en agitación magnética a temperatura ambiente por 15 minutos (en



este punto se pierde la coloración amarillenta, característica del ALE y la solución se torna de color rosa traslucida, la cual se atribuye a la interacción con el catalizador). Una vez culminado el tiempo de agitación, se adiciona al matraz el peso del Xilitol correspondiente y se eleva la temperatura a 75 °C durante 24 horas, conservando la agitación vigorosa.

Finalizado el tiempo de reacción, la solución se deja enfriar alrededor de 30°C para poder vaciarla a un embudo Buchner para su filtración al vacío y eliminación del exceso de Xilitol, lo anterior con ayuda de acetato de etilo para solubilizar el producto. Paso siguiente, la solución se coloca en un embudo de separación para poder neutralizarla mediante su lavado con una solución saturada de bicarbonato de sodio, procedimiento que se realiza por 3 ocasiones.

La fase orgánica se recupera en un vaso de precipitados para poder eliminar la humedad presente mediante la adición de sulfato de magnesio anhidro y agitación magnética por una hora. Posterior a ello se elimina el sulfato utilizado, filtrando con papel de mesh 060, el filtrado se recupera en un matraz redondo y se lleva a rotavapor para la eliminación de los disolventes utilizados. Finalmente, el producto se coloca en desecador por un tiempo mínimo de 24 horas para la eliminación de trazas de disolventes.

### **4.1.3 Obtención de matrices poliméricas**

#### **4.1.3.1 *Material y reactivos***

ALE-5 Y ALEX-5 sintetizados en el laboratorio. Al(OTf)<sub>3</sub>, obtenido de Sigma-Aldrich de México y utilizado en disolución previa, también preparada en el laboratorio. Micropipetas, viales de 5 y 10 mL, espátulas, capilares, baño ultrasónico, de parrilla de calentamiento y agitación y balanza gravimétrica.

#### 4.1.3.2 Procedimiento

Las matrices utilizadas posteriormente en la elaboración de los compuestos poliméricos con NTCPM, se obtienen como resultado de la mezcla de los aceites de linaza funcionalizados (ALE y ALEX) en diferentes proporciones, la relación molar de funcionalidades de cada una de ellas se establecen la siguiente [Tabla 5](#), obteniendo 3 composiciones en total para el proyecto, estas matrices se etiquetan como matriz A, B y C, cuya nomenclatura se utilizará de aquí en adelante.

*Tabla 5. Relación de funcionalidades en la composición de aceites ALE y ALEX en la matriz.*

<b>Composición / matriz</b>		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Molar</b>	Epóxidos	1	4	1
	func. Xilitol	0	1	1
<b>%</b>	Epóxidos	100	80	50
	func. Xilitol	0	20	50

Se obtienen mediante los cálculos resultantes de caracterización de los aceites funcionalizados, es decir, de la  $^1\text{H}$ -RMN de cada uno ellos (ver [Tabla 6](#)), en función de la cantidad de material a preparar.

*Tabla 6. Características de aceites utilizados para la formulación de las matrices.*

<b>Aceite</b>	<b>PM (g/mol)</b>	<b>No. de Funcionalidades</b>
<b>ALE-5</b>	841	4
<b>ALEX-5</b>	1178.79	2.25

Por ejemplo, para la composición de la matriz A (1 mol de ALE: 0 mol ALEX) de 0.4 g, los cálculos son los siguientes.

Para 0.4 g de la primera matriz A (1 moles de ALE: 0 mol ALEX), donde solo tenemos como componente ALE, el número de moles de éste son:

$$0.4 \text{ g ALE} \left( \frac{1 \text{ mol ALE}}{841 \text{ g ALE}} \right) = 4.7562 \times 10^{-4} \text{ mol ALE}$$

Mientras que las funcionalidades presentes en esa cantidad de aceite son:

$$4.7562 \times 10^{-4} \text{ mol ALE} \left( \frac{4 \text{ epoxidos}}{1 \text{ mol ALE}} \right) = 19.02 \times 10^{-4} \text{ epoxidos en la matriz A}$$

Ahora bien,  $4.7562 \times 10^{-4} \text{ mol}$  corresponden al 100% de anillos epóxicos contenidos en la matriz A, pero si la composición B posee solo el 80% de moles correspondientes al ALE, entonces la cantidad molar y másica de los componentes para la matriz B es.

$$4.7562 \times 10^{-4} \text{ mol ALE} (0.8) = 3,8050 \times 10^{-4} \text{ mol ALE en la matriz B}$$

Por tanto, el 20 % de moles restantes pertenece moles de ALEX:

$$4.7562 \times 10^{-4} \text{ mol ALEX} (1 - 0.8) = 9.5125 \times 10^{-5} \text{ mol ALX en la matriz B}$$

Así los g de ALEX requeridos son:

$$9.5125 \times 10^{-5} \text{ mol ALX} \left( \frac{1178.79 \text{ g ALEX}}{1 \text{ mol ALX}} \right) = 11.2132 \times 10^2 \text{ g de ALX en la matriz A}$$

La cantidad de ALEX solo considera las funcionalidades de Xilitol presentes, no así los epóxidos no transformados.

El mismo procedimiento se usa para la composición de la matriz C. Sin embargo, debido a que la viscosidad del ALEX es mayor que la del ALE, al igual que la coloración amarillenta, al momento de realizar las mezclas, primero se pesa la cantidad correspondiente de ALEX en función a la relación molar que se desea preparar y posteriormente la correspondiente al ALE, diluyendo la mezcla con 3 mL de  $\text{CHCl}_3$ , y poniéndola en sonicación por 10 minutos, tiempo suficiente para lograr la homogenización. Bajo estas condiciones se procede a polimerizar 0.5g aproximadamente de cada matriz en moldes circulares de teflón de 1.3 mm de diámetro y 0.3 mm de altura. Cabe señalar que para el curado de las matrices se usa una relación molar de catalizador respecto a los epóxidos presentes en el aceite de 1:0.0005.

#### **4.1.3 Preparación de compuestos poliméricos conductores con NTCPM.**

##### **4.1.3.3 Material y reactivos**

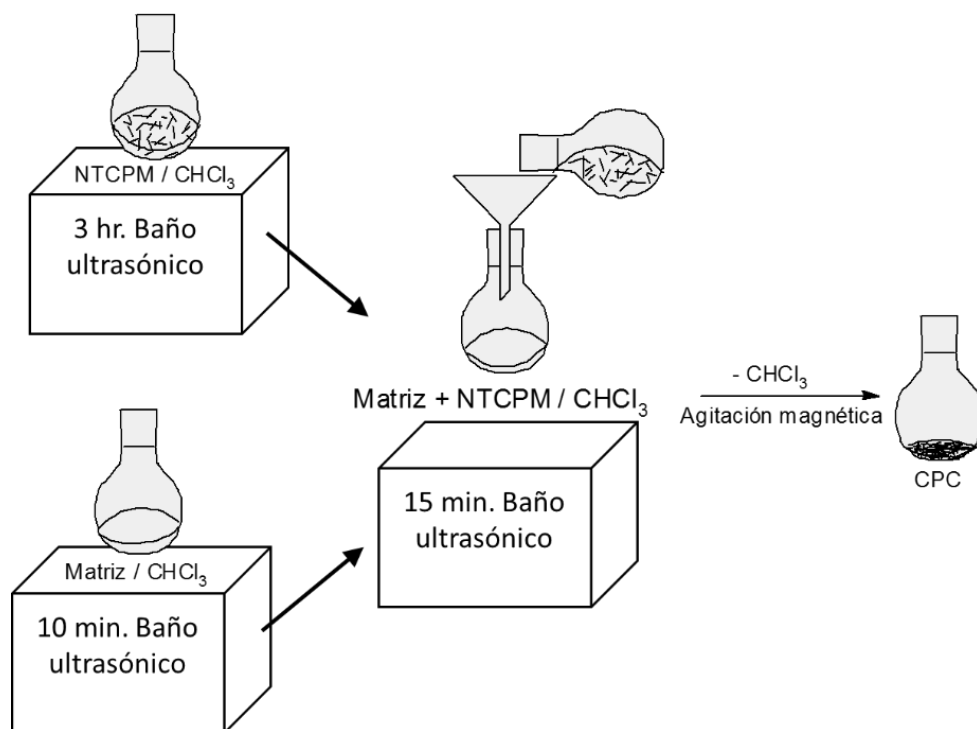
Baño ultrasónico, rotavapor, parrilla de calentamiento magnética, espátulas, matraces de bola, vasos de precipitados, barras magnéticas, desecador.  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  suministrado por Sigma-Aldrich México, NTCMP previamente funcionalizados en el LIDMA, con la finalidad de mejorar la dispersión de los NTC en los aceites ([Moreno Marcelino et al., 2014](#)).

##### **4.1.3.4 Procedimiento**

La preparación de los compuestos poliméricos conductores (CPC) se realiza mediante la técnica de mezclado ultrasónico en disolución, como su nombre lo dice, consiste en la mezcla de la disolución de NTCPM (previamente dispersados) y de la matriz polimérica (mezcla de ALE-ALEX). La metodología se describe para la preparación de un CPC en base a la matriz polimérica B (4:1) con 0.5% de NTCMP, sin embargo, todos los compuestos se preparan bajo el mismo procedimiento.

Como primer paso, se dispersa la cantidad de NTCMP correspondiente al 0.5 % p/p del compuesto en 5 mL de  $\text{CHCl}_3$ , mediante ultrasonicación por 2 horas a  $10^\circ\text{C}$  en un baño ultrasónico marca Ney modelo Ultrasonik 28K, para obtener una solución homogénea. Paso seguido, se mezcla con 0.5 g de la respectiva matriz por 10 minutos también mediante sonicación a  $10^\circ\text{C}$  aproximadamente. Posteriormente la mezcla se pone en agitación magnética alta en la campana de extracción para eliminar el disolvente lentamente y en su totalidad (aproximadamente 24 horas). Para eliminar trazas de disolvente el producto se pone en un desecador al vacío por 24 horas.

Por último se adiciona la cantidad correspondiente a 0.005 moles de  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  respecto a las moles de ALE presente en el compuesto, el cual actúa como catalizador para la polimerización por apertura de anillos oxiranos. El procedimiento antes descrito se esquematiza en la [Figura 15](#).



*Figura 15. Esquema para la preparación de CPC-NTCPM.*

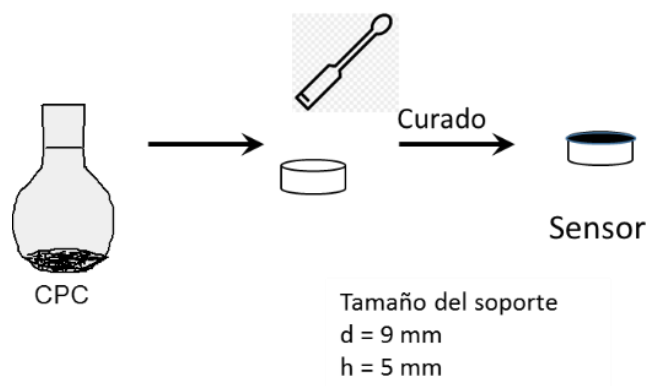
#### 4.1.4 Elaboración de sensores.

##### 4.1.4.1 Material y reactivos

Horno de secado al vacío ADP 21 marca Yamato, balanza analítica, espátulas, matraces de bola, vasos de precipitados, barra magnética, de parrilla de calentamiento y agitación, desecador. Acetona suministrado por Sigma Aldrich México, soportes cerámicos previamente elaborados en el LIDMA.

##### 4.1.4.2 Procedimiento

Los transductores se obtienen por deposición y curado de los CPC resultantes del punto anterior sobre sustratos cerámicos. Estos consisten de tabletas de concreto cerámico con 8 mm de diámetro y 4mm de altura y se consiguen por moldeo de la pasta elaborada con concreto y agua, dejándolas secar por 24 horas, después de lo cual se lijan para la obtención de una superficie uniforme. Como último paso, se lavan con acetona para eliminación de residuos y se meten al desecador por 8 h, con lo cual quedan listos para su utilización. Las películas de CPC-NTC se obtienen depositando aproximadamente 10 mg del compuesto sobre una de las caras del soporte mediante una espátula, esparciéndolos de manera homogénea ([Figura 16](#)).



*Figura 16. Esquema para la obtención de sensores.*

Una vez depositadas, se colocan en un horno de secado al vacío ADP 21 marca Yamato, para la *polimerización o curado de películas*, con un programa de calentamiento que permite: en primer lugar, eliminar el remanente del disolvente usado (15 minutos a 60 °C) y en segundo lugar, proveer la energía requerida para la polimerización del compuesto, las cuales se muestran en la [Tabla 7](#) para cada uno de los compuestos, así como la composición de cada uno de ellos.

*Tabla 7. Composición y condiciones de curado de CPC.*

Compuesto	Relación molar de la matriz		Contenido de NTCPM (% p/p)	Condiciones de curado	
	ALE	ALEX		T (°C)	t (h)
CPC1	1	0		120	3
CPC2	4	1	0.5	200	5
CPC3	1	1			
CPC4	1	0		120	3
CPC5	4	1	1	200	5
CPC6	1	1			

La *colocación de contactos o electrodos* consiste en posicionar dos pequeñas bandas de 3 mm de longitud de pintura de plata, lo más paralelas posibles sobre parte del perímetro de la pastilla, dejándolas secar por 10 minutos; tiempo después del cual se someten al vacío durante 24 horas con la finalidad de secarlas.

#### 4.1.5 Pruebas de sensado.

##### 4.1.5.1 Material y equipo

Los disolventes se utilizaron tal cual se recibieron y son Tolueno de Fisher Chem, Cloroformo y Tetrahidrofurano provistos por JT Baker y Acetona de Fermont, Metanol y Etanol de Sigma

México. Además se utilizaron jeringas de insulina, multímetros, aire comprimido, computadora. También se hace uso del dispositivo para pruebas de sensado diseñado en el LIDMA (Figura 17).

#### 4.1.5.2 Procedimiento

Los sensores correspondientes a una serie de CPC (ver Tabla 7), es decir, sensores de resistencia eléctrica similar pero preparados con diferente matriz polimérica, son expuestos de manera simultánea a pulsos de cada uno de los disolventes, mediante el diseño de un porta muestras para contener 3 sensores. La cámara de sensado dinámico se ilustra en la Figura 17.

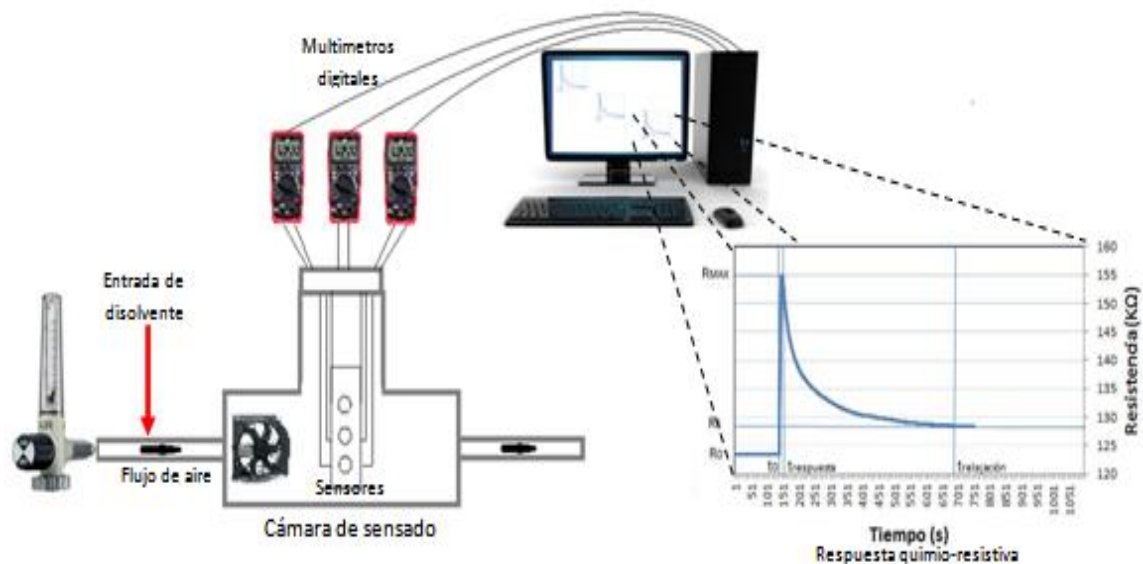


Figura 17. Esquema del dispositivo para pruebas de sensado.

El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente y consiste en contaminar el flujo de aire de alimentación ( $5 \text{ L min}^{-1}$ ), el cual es constante, con  $60 \mu\text{L}$  de disolvente por pulso y registrar la repuesta mediante el software del multímetro instalado en una PC, a la cual se encuentran conectados 2 multímetros modelo Mul-600 marca Steren y uno marca Radio Shark.



Una vez que los sensores se acercan lo más posible a su R inicial, se inyecta un pulso de 60  $\mu$ L del siguiente disolvente y así sucesivamente para el resto de ellos de acuerdo a la secuencia establecida en la [Tabla 8](#).

*Tabla 8. Secuencia y polaridad de disolventes en el sensado.*

<b>Número de Pulso</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Constante dieléctrica</b>
<b>1</b>	Metanol	33
<b>2</b>	Etanol	24
<b>3</b>	Acetona	21
<b>4</b>	Tetrahidrofurano	7.5
<b>5</b>	Acetato de etilo	6
<b>6</b>	Cloroformo	4.8
<b>7</b>	Tolueno	2.4

De tal manera que los sensados se realizan por triplicado.

## **4.2 Caracterización**

Las técnicas de caracterización empleadas en el proyecto son: espectroscopias de infrarrojo (FT-IR), de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN), así como calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría (DSC-TGA), según sea el caso de los materiales a caracterizar. De igual modo se hizo uso de un analizador de impedancia y de multímetros.

### **4.2.1 Caracterización de aceites (ALE y ALEX)**

Para el análisis de  $^1\text{H}$ -RMN, se solubilizaron aproximadamente 10 mg de cada muestra en 0.7 mL de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), y sus espectros de  $^1\text{H}$ -RMN(300 MHz), se obtuvieron utilizando

un espectrómetro de RMN Bruker de 11.7 Tesla. Para los núcleos de  $^1\text{H}$ , se usaron los siguientes parámetros de trabajo: pulso;  $45^\circ$ , tiempo de reflexión: 1 s, tiempo de adquisición: 2.049 s; ancho de barrido: 7997.6 Hz, ancho de línea; 0.2 Hz. Se acumularon 64 repeticiones para cada decaimiento inducido libre (FID) con un tiempo total de 3 min y 21 s.

Los espectros de infrarrojo **FT-IR** requeridos para monitorear las reacciones, así como la estructura de las materias primas (aceites) y productos resultantes (matrices poliméricas), se corrieron en un Espectrofotómetro de TF-IR (Infrarrojo con Transformada de Fourier), modelo IR Prestige-21, marca Shimadzu. El intervalo de barrido fue de 4000 a  $550\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y una señal promedio de 32 barridos. La cantidad de muestra utilizada para esta técnica no destructiva fue de aproximadamente 20 mg, los cuales se depositaron directamente sobre el diamante cubriéndolo todo y en modo de líquidos.

También se utilizó la técnica **DSC-TGA**, mediante un calorímetro marca TA, modelo SDT Q600, en el modo barrido simple desde temperatura ambiente hasta  $550^\circ\text{C}$  para conocer la estabilidad térmica de los aceites, así como la descomposición por acoplamiento con TGA, además de detectar la exoterma debida a la apertura de los anillos epóxicos en el ALE. La cantidad de muestra fue de 5-15 mg, y los barridos se hicieron bajo atmosfera de  $\text{N}_2$ , a una velocidad de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , en portamuestras abiertos de alúmina.

#### **4.2.2 Caracterización de Matrices (MA, MB y MC)**

Para el análisis de caracterización de las matrices poliméricas, se hizo uso de la calorimetría diferencial de barrido en un calorímetro marca TA, modelo SDT Q600. De igual forma se utiliza el Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, para para la determinación del tiempo total de reticulación.

Los *parámetros de reticulación térmica* (temperatura y tiempo de reticulación) adecuados de cada matriz, se determinaron mediante DSC y los cambios entálpicos presentados por cada una de éstas. Para ello se lleva a cabo para cada una de las matrices, de manera inicial un barrido simple desde temperatura ambiente hasta 550°C para detectar a que temperatura se presenta la exoterma debida a la apertura de los anillos epóxicos, así como la descomposición de la propia matriz por acoplamiento con TGA. Una vez ubicada la exoterma, se elige una temperatura cercana pero por debajo al inicio de ella, a la cual se llevan a cabo los experimentos isotérmicos y poder determinar el tiempo de reticulación necesario para alcanzar el 100% de éste, mediante ayuda del monitoreo de la banda ubicada en 821  $\text{cm}^{-1}$  IR (correspondiente al grupo epoxi), por espectroscopia de IR. Los experimentos en DSC se realizan bajo atmosfera de  $\text{N}_2$ , a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

Para la *evaluación de la constante dieléctrica*, se utilizan pastillas de las diferentes matrices poliméricas (Tabla 3), con diámetro de 1.7 cm y un espesor de 1 mm, aproximadamente. Para ello, se colocan 0.5 g de la matriz en cuestión dentro de un molde circular de teflón de 1.7 cm de diámetro y 1 mm de altura, la cual se cura, en un horno al vacío a la temperatura y tiempo pertinentes. Con las pastillas de las matrices reticuladas, se procede a la medición de la constante dieléctrica, realizando la medición en un analizador de impedancia Agilent modelo E4991A, equipado con accesorio de prueba de material dieléctrico marca también Agilent, modelo 16453A (ver Figura 18); el cual emplea el método de placas paralelas, que emplaza el material entre dos electrodos para formar un condensador. Se tomó como patrón de referencia una lámina de teflón con valor de constante dieléctrica de 2.1.



Figura 18. Analizador de impedancia Agilent modelo E4991A, indicando el diámetro ( $d$ ) y espesor ( $t$ ) de la muestra.

### 4.3.3 Caracterización de sensores

La *caracterización eléctrica* se lleva a cabo midiendo la resistencia eléctrica de cada uno de los transductores, para ello se utiliza un multímetro modelo Mul-600 marca Steren, colocando las conexiones de éste en las bandas de plata del transductor en cuestión para obtener la medición de la resistencia eléctrica de las películas en Ohms.

Por otro lado, las características o *parámetros del sensado* de disolventes de los quimi-resistores se obtienen mediante el análisis de sus respuestas eléctricas. Las señales obtenidas se grafican en el programa Origin 8 y los parámetros se calculan mediante las siguientes definiciones y formulas:

- Sensibilidad. La sensibilidad ( $S$ ) de un sensor se define como la razón entre la resistencia inicial y la máxima alcanzada y se puede expresar de muchas maneras, incluyendo:
  - a) La relación entre la resistencia en aire y aquella en vapor de disolvente, es decir,  $S = R_0 / R_{MAX}$ .
  - b)  $S = 100 \times (R_0 / R_{MAX}) / R_0$  (un valor positivo de  $S$  implica un incremento en la resistencia de la película en la exposición al disolvente y viceversa).

c)  $S = \{(C_0 - C_{MAX}) / C_{MAX}\} \times 100$ , donde  $C_0$  y  $C_{MAX}$  son las conductancias en gas y en aire respectivamente.

- Tiempo de respuesta. Es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia alcanza un porcentaje fijo (normalmente del 90% al 100% dependiendo del escritor) del valor final cuando el sensor es expuesto a la concentración total del gas
- Tiempo de recuperación o relajación. Es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia del sensor se reduce al 10% del valor de saturación cuando el sensor está expuesto a la concentración total del disolvente y luego se coloca en el aire limpio.
- Selectividad. Es la capacidad de detectar y/o cuantificar una determinada especie en presencia de otras potencialmente interferentes.
- Tiempo de operación. Es el intervalo de tiempo a largo plazo, en el cual el sensor presenta estabilidad en sus mediciones (utilización en varias ocasiones).

La determinación de la ***relación entre constante dieléctrica y sensibilidad***, se realiza con los parámetros de sensado obtenidos anteriormente, donde se establece la relación existente entre éstos y el valor de la constante dieléctrica de cada una de las matrices poliméricas, mediante la elaboración de gráficos de constante dieléctrica versus % de sensibilidad, para poder visualizar el comportamiento de ésta. Lo mismo se realiza para cada uno de los parámetros de sensado, obteniendo el promedio y desviación estándar de todas las mediciones realizadas.

# **Capítulo 5 Resultados y discusión**

En el capítulo 5 se plasman y se discuten los resultados generados en cada una de las etapas del proyecto. Desde la síntesis de monómeros (aceites), pasando por la polimerización catiónica de los mismos mediante energía térmica (matrices), pasando por la elaboración de los CPC-NTC, hasta llegar al sensado de disolventes (sensores).

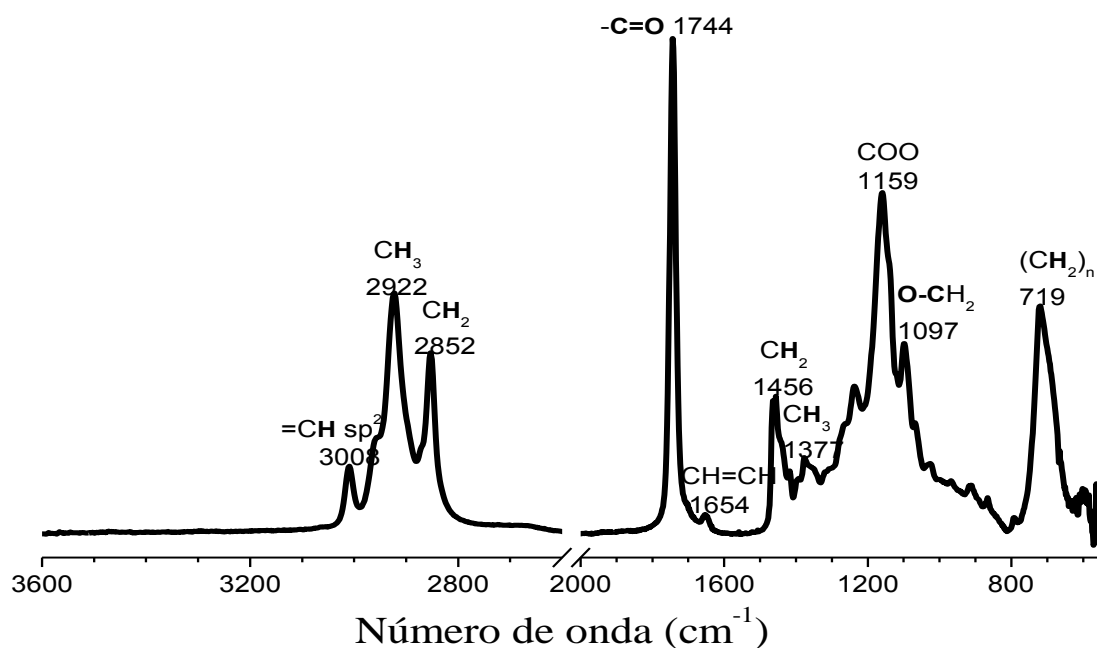
## **5.1 Caracterización de aceites**

### **5.1.1 Aceite de Linaza**

Para poder realizar cambios a una materia prima, siempre es importante en primer lugar caracterizarla; por lo que el AL se caracteriza por FT-IR y por  $^1\text{H-RMN}$ , haciendo uso de la segunda, para la cuantificación de las características de partida del aceite (DE y PM), mientras que las propiedades físico-químicas determinadas de la literatura son: líquido de color amarillo pálido, con olor característico graso, punto de ebullición de  $220^\circ\text{C}$ , punto de fusión de  $-18$  a  $-27^\circ\text{C}$ , Peso específico ( $15^\circ$ ) de  $0,930$  g/ml, insoluble en agua, sin presión vapor, punto de inflamabilidad:  $250$ - $275^\circ\text{C}$  y temperatura de auto combustión de  $330^\circ\text{C}$  (Biermann et al., 2011; Montero De Espinosa & Meier, 2011; Wool, 2005).

#### **5.1.1.1 FT-IR**

La espectroscopia de FT-IR es una técnica sencilla, no destructiva y rápida para la determinación de funcionalidades presentes en materiales, obteniendo el espectro mostrado en la [Figura 19](#), a partir del cual se asignan las vibraciones características de los grupos funcionales presentes, los cuales se reportan en la [Tabla 9](#).



*Figura 19. Espectro de FT-IR del Aceite de Linaza  
(normalizado respecto a la banda del  $\text{C}=\text{O}$  ubicado en  $1744\text{ cm}^{-1}$ ).*

*Tabla 9. Asignación de bandas de FT-IR (J. Chen, Soucek, Simonsick, & Celikay, 2002).*

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración en el Aceite de Linaza	Grupo funcional
3008	Estiramiento C-H de =CH	CH=CH
2922	Estiramiento C-H asimétrico de $\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
2852	Estiramiento C-H simétrico de $\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$
1744	Estiramiento C=O	COO
1654	Estiramiento CH=CH	CH=CH
1456	Tijereo del $\text{CH}_2$ y deformación asimétrica de $\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$
1377	Deformación asimétrica de $\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
1159	Estiramiento C-O de COO	COO
1097	Estiramiento C-O de O- $\text{CH}_2$	-O- $\text{CH}_2$
719	Balanceo de $(\text{CH}_2)_n$ con $n > 3$	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$



Las vibraciones características para el AL reportadas tanto en la [Figura 19](#) como en la [Tabla 9](#), consisten en: la vibración de referencia y típica de un éster de carbonilo (C=O) se observa en  $1744\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la presencia de insaturaciones (C=C) se confirma por una banda en  $3008\text{ cm}^{-1}$ , una muy débil en  $1659\text{ cm}^{-1}$  y una más en fase rock en  $725\text{ cm}^{-1}$ ; también se encuentran presentes otras dos de intensidad significativa localizadas a  $2922$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la presencia de cadenas de grupos alquílicos largos (estiramiento de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ ) ([J. Chen et al., 2002](#); [Thygesen, Lokke, Micklander, & Engelsen, 2003](#)).

Puesto que en la reacción subsecuente se llevará a cabo la modificación química de los DE, debe ponerse especial atención a aquellas bandas pertenecientes a sus estiramientos ( $3008$ ,  $1659$  y  $725\text{ cm}^{-1}$ ), principalmente la de  $3008\text{ cm}^{-1}$  las cuales sufren cambios en la etapa subsecuente y por lo tanto, son comparadas en el apartado correspondiente a la caracterización del ALE por FT-IR.

#### 5.1.1.2 $^1\text{H-RMN}$

La RMN es una herramienta muy poderosa utilizada en la elucidación de la estructura química de materiales como los son los triglicéridos y polímeros, entre muchos otros, proporciona datos cualitativos y cuantitativos de los hidrógenos que conforman la estructura, mediante las funcionalidades presentes, por ejemplo epoxi, acrilato, etc. ([Li & Sun, 2015](#)). De modo semejante a la técnica anterior (FT-IR), en  $^1\text{H-RMN}$  se da seguimiento al desplazamiento químico de los hidrógenos, el cual depende del ambiente químico que los rodea.

El procesamiento de un espectro de  $^1\text{H-RMN}$ , se basa en la estructura química de partida, así como la estructura esperada o resultante. Por lo que es necesaria la caracterización del AL como materia prima, determinando parámetros como son el *peso molecular (PM)*, *el número de dobles enlaces (DE)* y *el índice de Yodo (IY)*. En este sentido, la estructura química del AL es reportada en la [Figura 2](#), mientras que el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  para el mismo se muestra en la [Figura 20](#) y en la

Tabla 10 (muestra las señales, el desplazamiento químico y la asignación de los hidrógenos presentes en la molécula de AL), y a partir de ellos, en el Anexo 1 se da el procedimiento reportado por Joseph-Nathan y Diaz (Joseph-Nathan & Díaz T., 1970), para obtener tanto las variables como los resultados reportados en la Tabla 11.

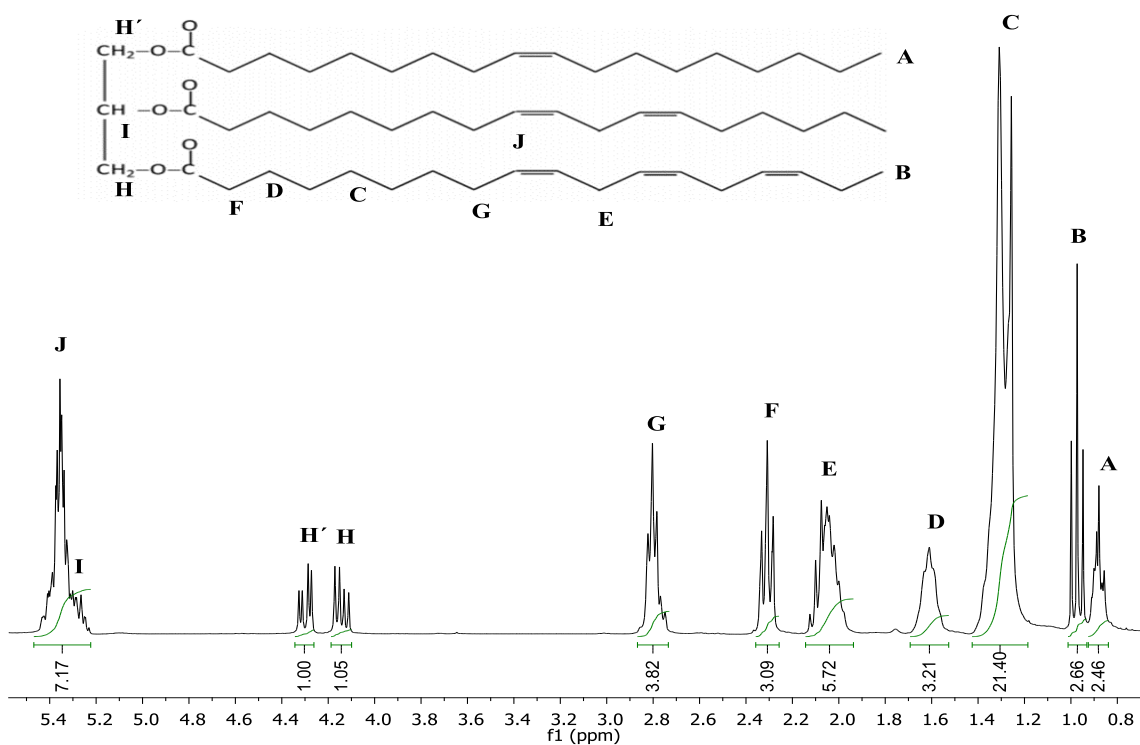


Figura 20. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN y asignaciones estructurales del Aceite de Linaza.

Tabla 10. Desplazamiento químico de hidrógenos pertenecientes al aceite de linaza. (Öchsner, A.; Silva, L.F.M.; Altenbach, 2010).

Señal	$\delta$ (ppm)	$\delta_{\text{literatura}}$ (ppm)	Asignación	Hidrógenos	Desdoblamiento
A	0.85-0.90	0.83-0.93	Ácidos Grasos (AG)	$-\text{CH}_3$ metílicos	T
B	0.90-1.04	0.93-1.03	Ácidos Grasos (AG)	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ]Metílicos del ácido linolénico	d
C	1.24-1.36	1.22-1.42	Ácidos Grasos (AG)	$-(\text{CH}_2)_n$ Metílicos de diglicéridos	m (5)
D	1.54-1.60	1.52-1.70	Ácidos Grasos (AG)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}$ $\beta$ -carboxílicos	d

<b>E</b>	1.99-2.06	1.94-2.14	Ácidos Grasos Insaturados (AGI)	=CH-CH <sub>2</sub> -CH=	Vinílicos (alíficos externos)	d
<b>F</b>	2.28-2.33	2.23-2.36	Ácidos Grasos (AG)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOR	α-carboxílicos	d
<b>G</b>	2.74-2.78	2.70-2.84	Ácidos Grasos Poliinsaturados (AGP)	-CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-	Alíficos internos	
<b>H</b>	4.05-4.16	4.10-4.25	Triglicéridos (T)	-CH <sub>2</sub> -OCOR	Metílicos del glicerol	d
<b>H'</b>	4.26-4.35	4.25-4.32	Triglicéridos (T)	-CH <sub>2</sub> -OCOR	Metílicos del glicerol	d
<b>I</b>	5.32-5.34	5.20-5.26	Triglicéridos (T)	-CH-OCOR	Metílicos del glicerol	m (5)
<b>J</b>	5.32-5.38	5.26-5.40	Ácidos Grasos Insaturados (AGI)	-CH=CH-	Olefínicos o vinílicos	

*Tabla 11. Caracterización del aceite de linaza mediante <sup>1</sup>H-RMN.*

AV	Variables				Resultados		
	(H'+H)/4	T	V	(Q + R + S)	DE	PM (g/mol)	IY (g I <sub>2</sub> )
AL	0.512	100.64	12.4	40.07	6.2	951.31	173.42

AV: Aceite Vegetal, (H'+H)/4: Hidrógenos Metílicos del glicerol, T: Hidrógenos Totales, V: Hidrógenos Vinílicos, (Q+R+S): Hidrógenos Alíficos, DE: Número de dobles enlaces o insaturaciones, PM: Peso Molecular e IY: Índice de Yodo.

### 5.1.1.3 DSC-TGA

El aceite de linaza se sometió a análisis termogravimétrico para conocer sus propiedades térmicas, como lo es su descomposición, determinando la T<sub>10</sub>, siendo la temperatura de descomposición correspondiente al 10% del peso del aceite. Dicha temperatura se determinó mediante la [Figura 21](#), mostrando un valor de 387°C. La curva de peso también revela la descomposición del AL en un solo paso, dejando un peso residual del 5%, es decir, experimenta una descomposición total. Mientras que la curva de flujo de calor muestra dos picos exotérmicos debido a la descomposición.

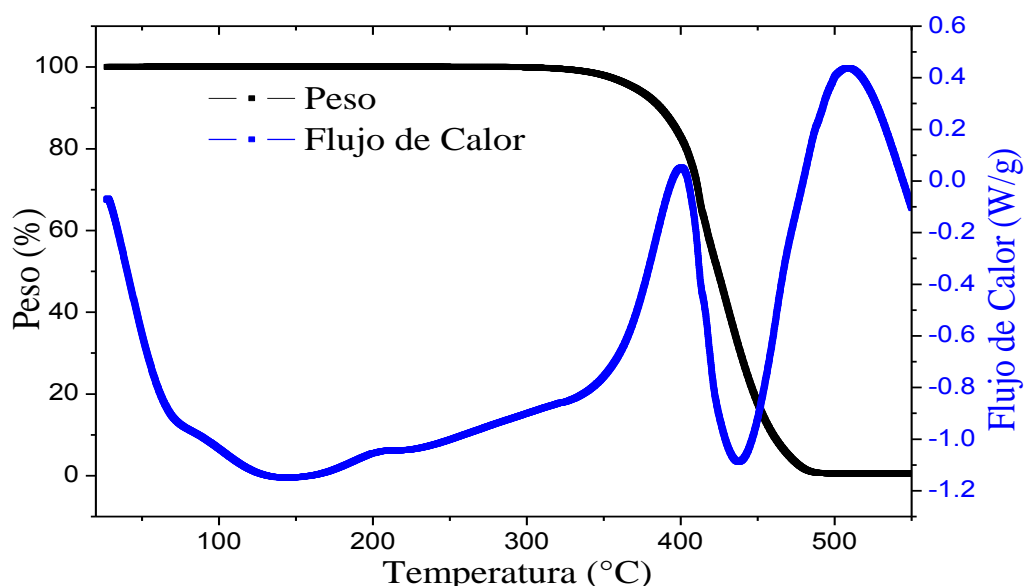


Figura 21. Comportamiento termo gravimétrico (línea negra) y Flujo de calor específico (línea azul) del aceite de linaza.

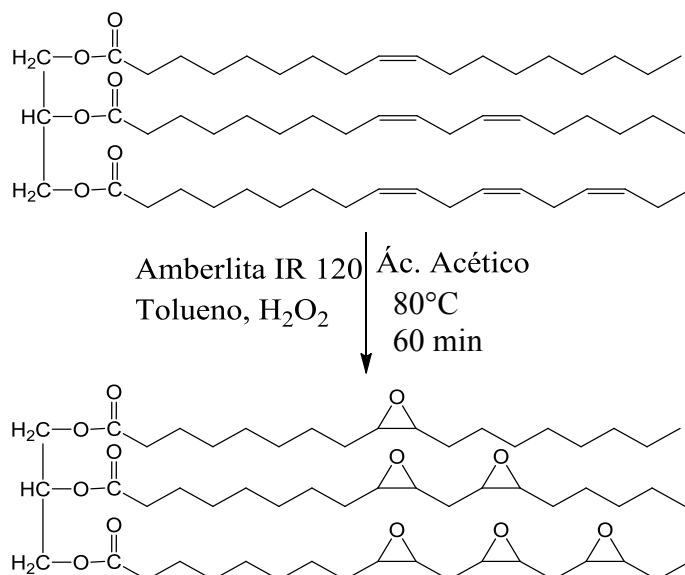
(Rampa de calentamiento de  $T_{amb}$  a  $600^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ , con velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

### 5.1.2 Aceite de Linaza Epoxidado

Los dobles enlaces en los AV son los sitios más vulnerables de modificación o funcionalización y a través de los cuales se lleva a cabo el proceso de epoxidación y por lo tanto, se da seguimiento a los mismos durante esta transformación, comparándolo en todo momento con el AL de partida (Ver [Tabla 11](#)).

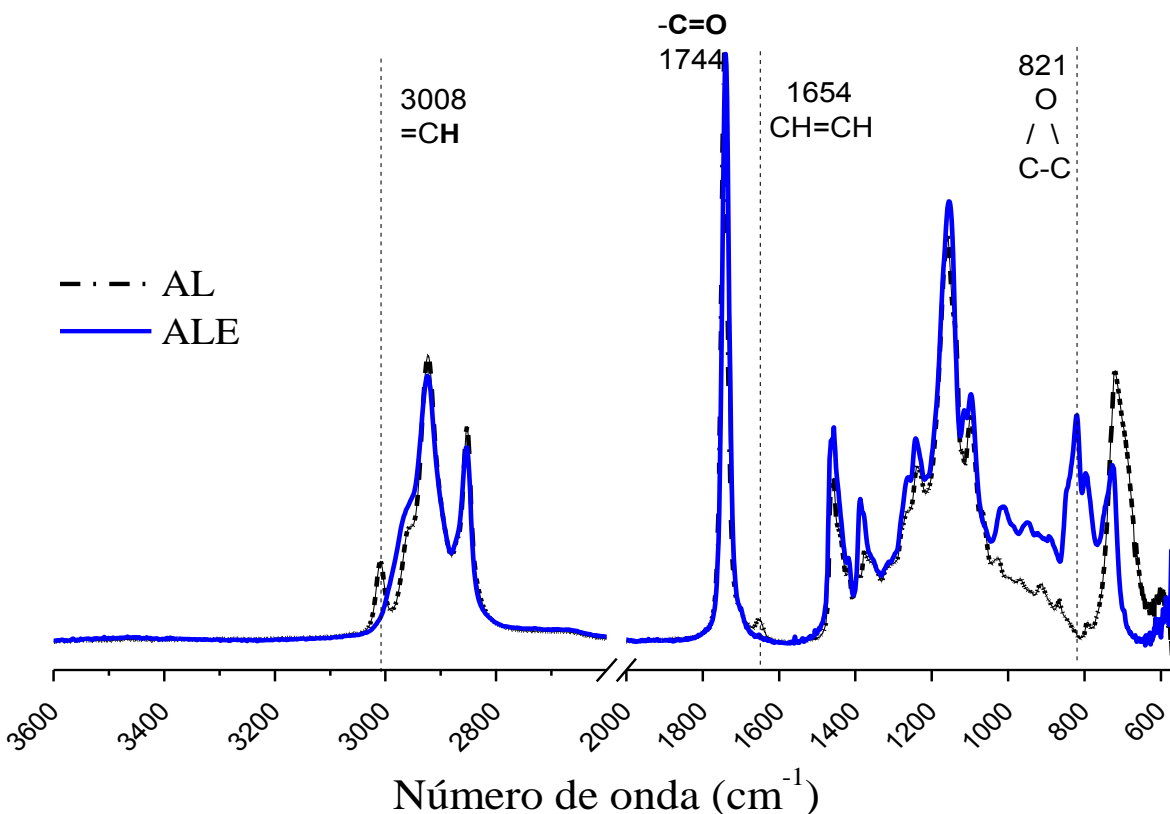


Figura 22. Reacción de epoxidación con formación in situ de ácido peroxiacético, usando resina de intercambio iónico ácida y apariencia del producto.



### 5.1.2.1 FT-IR

Para encontrar el grado de epoxidación más alto, los cambios se siguieron en tiempo real mediante FT-IR, observando la modificación de las vibraciones adecuadas en el ALE, tomando como referencia el espectro del AL.



*Figura 23. Espectro de FT-IR del Aceite de Linaza Epoxidado teniendo como referencia el del AL (Crecimiento de la señal del grupo epóxido en  $821\text{cm}^{-1}$  y decremento de bandas típicas de insaturaciones en  $3008$  y  $1654\text{cm}^{-1}$ ).*

Esto es, en el espectro de FT-IR [Figura 23](#), la aparición y crecimiento de la banda localizada en  $821\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración C-O-C, característica del anillo epóxido y de forma simultánea la disminución de aquellas ubicadas en  $3008$  y  $1654\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración del doble enlace C=C para el AL. El tiempo de monitoreo, fue el necesario para la máxima formación de oxiranos y la mínima degradación de la estructura del triglicérido en intervalos de 20 y 30 minutos para las últimas epoxidaciones. En este sentido, la presencia absorbancias de

débiles alrededor de  $3400$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$ , se atribuyen a la presencia de una pequeña porción de ácidos grasos libres, la cual es confirmada por la presencia de un hombro a baja frecuencia sobre la señal del carbonilo a  $1744\text{ cm}^{-1}$ , también se sabe que la degradación de aceites arroja una banda característica alrededor  $1730\text{ cm}^{-1}$ , que contienen al grupo carbonilo, tales como lactonas, aldehídos, ésteres, cetonas y ácidos carboxílicos. La reacción secundaria no deseada de grupos éter, causados por la homopolimerización de epóxidos, se confirma por la presencia de un pequeño hombro alrededor de  $1067\text{ cm}^{-1}$ . De tal manera que el espectro demuestra que la reacción de epoxidación se llevó a cabo y la purificación es correcta, puesto que no tenemos presencia de ácidos grasos libres, degradación u homopolimerización del aceite (ALE-5).

### ***<sup>1</sup>H-RMN***

Se hace uso de <sup>1</sup>H-RMN para confirmar la reacción de modificación de AL a ALE, mediante el cálculo de las funcionalidades de grupos epoxi.

El tratamiento del espectro de <sup>1</sup>H-RMN del ALE, es muy similar al realizado para el AL, sin embargo, debido a que la epoxidación es la oxidación de los DE, la estructura resultante es semejante, pero en lugar de DE se tienen anillos epóxicos, alcanzando la transformación del 100% de estos en la idealidad, por lo que en la realidad se presenta una combinación de ambos, es decir, DE y epóxidos ([Ver Anexo 2](#)).

Por lo que la cuantificación de las insaturaciones presentes en el material de partida, es decir, el AL es fundamental como parámetro de partida para determinar la eficiencia de la reacción de epoxidación (% de conversión), y por tanto la presencia de reacciones alternas (% de epoxidación y % de selectividad); las cuales se ven reflejadas en *el peso molecular (PM)* del producto final (ALE). Las fórmulas utilizadas para determinar cada una de estas importantes variables se basa en

la cantidad de *DE iniciales y finales*, así como de la cantidad *de epóxidos obtenidos (E)*, como se indica a continuación.

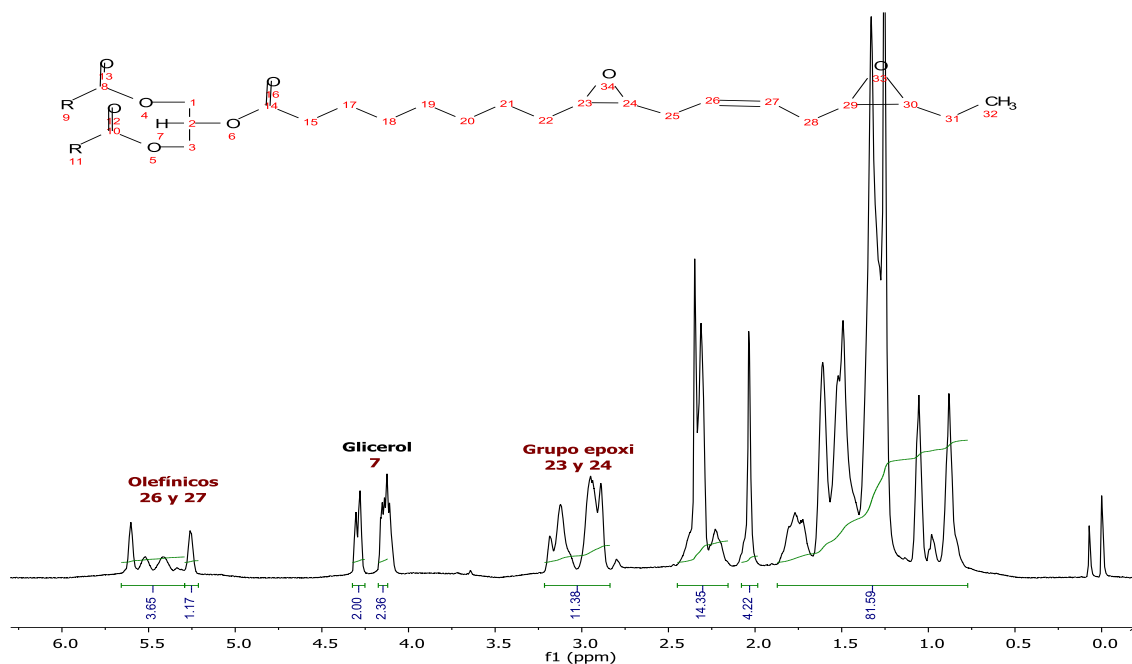
$$\% \text{ Conversión} = \frac{(DE_{AL} - DE_{ALE})}{DE_{AL}} * 100 \quad (11)$$

$$\% \text{ Epoxidación} = \frac{\text{No.Epoxidos}_{ALE}}{DE_{AL}} * 100 \quad (12)$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{(\% \text{ Conversión} - \% \text{ Epoxidación})}{\% \text{ Conversión}} * 100 \quad (13)$$

$$PM_{ALE} = 118.2 + 14.072T - 197 - 28.14(t + u + v) - 28.14(x + y + z) + 42(t + u + v) \quad (14)$$

La explicación para llegar a ésta última ecuación y la determinación de los parámetros de caracterización del ALE por RMN de <sup>1</sup>H-RMN, se detalla en el [Anexo 2](#), Mientras que la [Figura 24](#), muestra al espectro de <sup>1</sup>H-RMN perteneciente al ALE, en el cual se basan los cálculos.



*Figura 24. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN y asignaciones estructurales del Aceite de Linaza Epoxidado.*

Así pues, las características del ALE utilizado para pasos posteriores de la metodología, se reportan en la [Tabla 12](#).

*Tabla 12. Caracterización del aceite de linaza epoxidado, mediante <sup>1</sup>H-RMN.*

AV	Variables					Resultados			
	N	T	E	V	DE	PM (g/mol)	Epoxidación	Selectividad	Conversión
ALE	5.62	84.62	4	2.42	1.21	851	80.52 %	65.88 %	81.81 %

AV: Aceite Vegetal, N: Hidrógenos Metílicos del glicerol, T: Hidrógenos Totales, E: Hidrógenos Epóxicos, V: Hidrógenos Vinílicos y DE: Número de dobles enlaces o insaturaciones.

Además, con los datos obtenidos se determina la eficiencia de la reacción. Ya que al haber presencia de reacciones laterales aunque este puede ser alto, no necesariamente quiere decir que los DE se transformaron a anillos oxirano y eso se complementa con el % de epoxidación y % de selectividad.

Con el tratamiento anterior, se procesan los datos obtenidos en las reacciones de epoxidación llevadas a cabo y cuyos resultados se muestran en la [Tabla 13](#).

*Tabla 13. Resultados de las epoxidaciones realizadas  
(Dehonor Márquez et al., 2018).*

Rx de Epoxidación	Tempe- ratura (°C)	[ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] en % p/p	Tiempo (min)	% Conv	% Epoxy	% Selec	PM (g/mol)	PM teórico (g/mol)
ALE-1	70	30	180	98.60	60.21	61.07	829	943
ALE-2	70	50	180	99.72	50.77	50.91	887	934
ALE-3	65	30	200	98.52	59.32	60.21	1008	942
ALE-4	65	50	200	99.70	78.24	78.47	963	961
ALE-5	65	30	180	80.52	65.88	81.81	851	949



<b>ALE-6</b>	80	30	200	99.85	48.38	48.46	891	932
<b>ALE-7</b>	80	30	207	99.85	48.38	48.46	891	932
<b>ALE-8</b>	80	30	180	96.56	68.01	70.43	940	951
<b>ALE-9</b>	80	50	120	99.84	79.63	79.75	924	963
<b>ALE-10</b>	80	50	75	96.24	94.06	97.74	986	977
<b>ALE-11</b>	70	50	50	67.96	67.05	98.66	906.67	970.2
<b>ALE-12</b>	80	50	50	96.73	92.99	96.13	911.63	997.25

El intervalo de temperatura de trabajo en las epoxidaciones realizadas fue de 65 a 80°C, encontrando que a esta última, se favorece tanto el % de conversión, como el % de epoxidación y por tanto el % de selectividad, a diferencia de la temperatura más baja (65°C).

Aun cuando se observó que la primer variable en el sistema de reacción es el tipo o naturaleza de aceite vegetal (condiciones de siembra cosecha y obtención), se consiguieron condiciones adecuadas de epoxidación para el AL utilizado, que generan un alto porcentaje de conversión, así como de selectividad, enfocándonos en el desarrollo de un método de epoxidación verde.

El método elegido para la epoxidación y descrito por Petrovic ([Petrović et al., 2002](#)), se considera un método ecoamigable, comparado con los procesos en los que se hace uso de ácidos minerales. El uso de catalizadores heterogéneos como las resinas de intercambio iónico, es una opción atractiva para minimizar los inconvenientes ambientales que presenta el uso de catalizadores homogéneos, teniendo como ventajas su fácil separación y reutilización, lo que tiene como consecuencia disminución en el costo del método, comparado por ejemplo, con aquellos procesos catalizados por enzimas. Adicionalmente, uno de los métodos más prometedores para la epoxidación de AV, es aquel que hace uso de peróxido de hidrógeno, ya que es un oxidante altamente eficiente, debido a que presenta el mayor contenido de oxígeno activo (47.1% p/p) y

genera H<sub>2</sub>O como único subproducto (Mindaryani & Rahayu, 2010). Su uso a nivel industrial ha llevado a mejorar la calidad del producto, disminución de costos y de contaminación ambiental, además de aumentar la productividad y a simplificar la tecnología.

En combinación con catalizadores heterogéneos como son las resinas ácidas de intercambio iónico, mejoran la selectividad hacia la formación de epóxidos, vía un decremento de la velocidad de apertura de anillos oxiranos formados. Además, las RAII pueden ser reutilizadas varias veces tal como se ha reportado en diversas investigaciones (Milchert et al., 2016; Mungroo et al., 2008; Petrović et al., 2002; Luis A. Rios, Echeverri, & Franco, 2011).

Por otro lado, el procedimiento, hace uso de AA para la formación del perácido, debido a que en diversas investigaciones se ha reportado que es más eficiente, específicamente para intervalos de temperaturas altas (60-80°C), lo cual logro confirmarse con el % de epoxidación (Danov et al., 2017; de Haro et al., 2016; Goud et al., 2007; Meshram et al., 2011; Musik & Milchert, 2017; Petrović et al., 2002).

Sin embargo, para el sistema de reacción, donde las relaciones molares para insaturaciones, ácido acético y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% son 1:0.5:1.5, mientras que los % en peso de Amberlita IR 120 y Tolueno respecto al peso del AL son 25% y 43.9% respectivamente; la temperatura es la primer variable determinante, pues el incremento de ésta, favorece todas las reacciones involucradas en la epoxidación incluyendo las colaterales no deseadas, no obstante el método optimizado es selectivo a la epoxidación, tal como lo ilustra la [Tabla 13](#) en la última reacción. Adicionalmente a la temperatura, la velocidad de formación del perácido es el principal factor que afecta la cinética de epoxidación, por lo que un incremento en ambas favorece la velocidad de reacción, reduciendo el tiempo requerido de reacción siendo el óptimo de 50 minutos para las condiciones establecidas de 80°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% en peso, además del uso de Tolueno como disolvente no polar genera

estabilidad al sistema, minimizando también las reacciones laterales. Como tercer factor, un alto grado de agitación minimiza la resistencia a la transferencia de masa tanto en la interfase líquido-líquido como en la fase sólido-líquido, además, de provocar gran disociación de los grupos sulfo o sitios ácidos activos del catalizador.

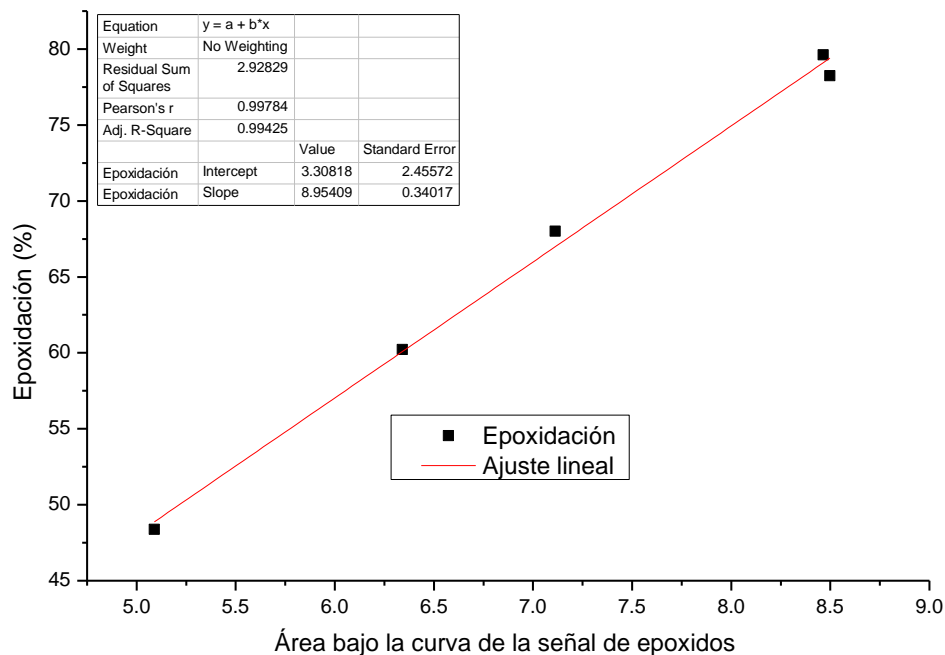
En conclusión, pese a que en la mayoría de las investigaciones relacionadas con la epoxidación de AV, se observan analogías independientemente del tipo y composición del AV, se encontró tanto en la literatura, como de manera experimental, que un aumento en la temperatura no solo incrementa el grado de conversión, si no también disminuye el tiempo de reacción requerido. No obstante, si éste se prolonga, se da pie a reacciones laterales como lo es la hidrólisis del producto. Por lo que se observó que la combinación de estos dos factores es determinante en el grado de selectividad de la reacción; además de ser demandante para la reacción en el momento adecuado y determinado mediante el monitoreo del grado de epoxidación por FT-IR, también bajar la temperatura de manera inmediata hasta temperatura ambiente y neutralizar la solución resultante para evitar que el ácido presente, hidrolice los anillos oxiranos. El mismo comportamiento muestra la eficiencia de la reacción.

Por otro lado, aunque se encontró en la literatura que una alta relación molar del peróxido de hidrógeno a dobles enlaces, genera un aumento en la presencia de subproductos, por la desestabilización de los anillos de epóxicos, provocando su apertura; experimentalmente un aumento en la relación molar de 1 a 1.5 moles de  $H_2O_2$ , optimiza la epoxidación. De acuerdo con Petrović et al. y Campanella et al., la hidrólisis y la acilación son las principales reacciones secundarias, no obstante otra reacción secundaria importante es la isomerización catalítica del producto a los derivados deceto y diceto de cadena larga (Petrović et al., 2002). Las reacciones de polimerización de AVE son especialmente perjudiciales, ya que aumentan significativamente la

viscosidad del producto, dificultando su manejabilidad. Es por ello, que una de las formas de limitar estas reacciones se basa en la disminución drástica de la temperatura, así como la neutralización de la solución resultante inmediatamente después de alcanzar el punto óptimo de la reacción. De igual manera el lavado con agua tibia hasta que el pH sea neutro es fundamental para la integridad del producto, es decir, una conversión máxima (alto % de epoxidación). Lo anterior es importante, especialmente si el producto se va a usar para transformaciones químicas posteriores, sin embargo, se puede emplear para obtener un producto más económico, pero con una conversión menor, es decir un menor grado de selectividad. Tal es el caso del ALE utilizado para la hidroxilación (Xilitolación). El método establecido es un proceso rápido, relativamente sencillo y amigable con el ambiente, ya que los disolventes utilizados en él, son recuperados al igual que el catalizador e incluso éste último puede ser reutilizado, mostrando de esta manera su eficiencia.

#### **5.1.2.2 Relación existente entre FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN**

Se comprobó que las técnicas espectroscópicas de FT-IR y de <sup>1</sup>H-RMN son complementarias y suficientes para dar seguimiento a la reacción de epoxidación, así como para caracterizar los productos, mediante la elaboración de gráficas que relacionan ambas técnicas como un método sencillo, barato, rápido y simplificado para un aceite específico (Figura 25).



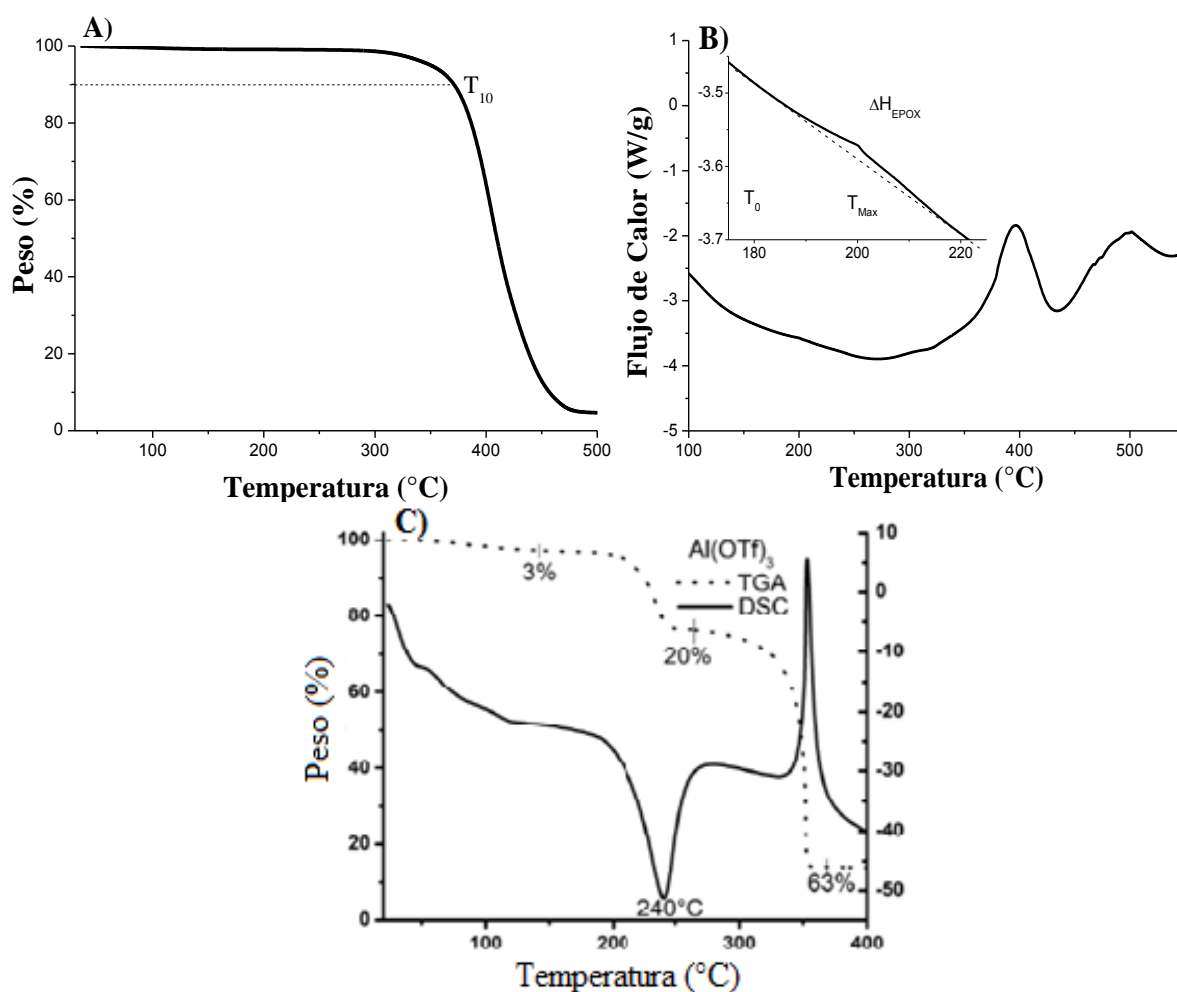
*Figura 25. Relación entre el área bajo la curva de la banda de epóxidos en FT-IR y el % de epoxidación determinado mediante <sup>1</sup>H-RMN.*

Esta gráfica, refleja la relación existente entre el grado de epoxidación determinado por <sup>1</sup>H-RMN y el área bajo la curva de la señal característica de los anillos oxiranos determinada mediante FT-IR, revelando la existencia de una relación lineal, cuyo coeficiente de correlación de Pearson del 99.78%, haciendo a este tipo de gráficas confiables para la determinación del grado de epoxidación mediante FT-IR de modo rápido y confiable mediante la base de datos con la que ya se cuenta en el LIDMA.

### 5.1.2.3 DSC-TGA

La [Figura 26](#), muestra el comportamiento termogravimétrico tanto del ALE como del triflato de aluminio utilizado como catalizador en el proceso de curado. En los inciso [A](#) y [B](#) de ésta, se muestra el análisis de TGA y DSC respectivamente, del ALE puro. Mediante el DSC se determinaron las temperaturas de descomposición del ALE, cuyo intervalo va de 350 a 425°C, limitando un pico exotérmico grande centrado en 200 °C (T<sub>Max</sub>). Además de la curva de TGA se obtuvo la

temperatura de descomposición del 10 % de su peso ( $T_{10}$ ) con un valor de 389 °C. Así mismo, se determinaron sus parámetros de curado mediante la curva de DSC. De igual forma, en la [Figura 26 C](#), se muestran los resultados del análisis termogravimétrico para el catalizador  $Al(OTf)_3$ . Donde la curva correspondiente al TGA muestra tres pérdidas de peso, la primera del 3% debido a humedad, la segunda del 20% que corresponde a una molécula de trióxido de azufre y la tercera y más grande del 63% correspondiente a la pérdida de las otras dos moléculas de trióxido de azufre gaseoso y un anión trifluorometilo residual. Todos los parámetros mencionados, se reportan en la [Tabla 14](#).



*Figura 26. Termogramas del aceite de linaza epoxidado (ALE) y del triflato de aluminio ( $Al(OTf)_3$ ). A) TGA del ALE, B) DSC del ALE y C) DSC-TGA del  $Al(OTf)_3$ . (Tamb a 500 y 400°C respectivamente con velocidad de calentamiento de 20°C/min). (Dehonor Márquez et al., 2019)*

Tabla 14. Parámetros del comportamiento térmico de A) Aceite de linaza epoxidado y B)\* Triflato de aluminio (catalizador).

	Degradación térmica			Curado		
	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>100</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>Max</sub> (°C)	ΔH <sub>EPOX</sub> (J/g)
ALE	350	389	425	179	200	2.997
	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>23</sub> (°C)	T <sub>86</sub> (°C)			
* Al(OTf) <sub>3</sub>	30-100	240	397			

Con la finalidad de reducir el tiempo y la energía de reticulación, se estudió el efecto de la concentración del catalizador (Triflato de Aluminio) para usarlo de manera efectiva en la polimerización del ALE en bulto en un intervalo amplio de temperaturas, que va desde la temperatura ambiente (25°C) hasta la temperatura máxima o de pico de polimerización (T<sub>Max</sub>). Para ello se empleó la concentración del catalizador en un intervalo desde 0.5 x 10<sup>-3</sup> hasta 70 x 10<sup>-3</sup> % en mol. (Dehonor Márquez et al., 2019).

La Figura 27 A), muestra las curvas de DSC del ELO puro y de las mezclas con diferentes concentraciones de catalizador corridas a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

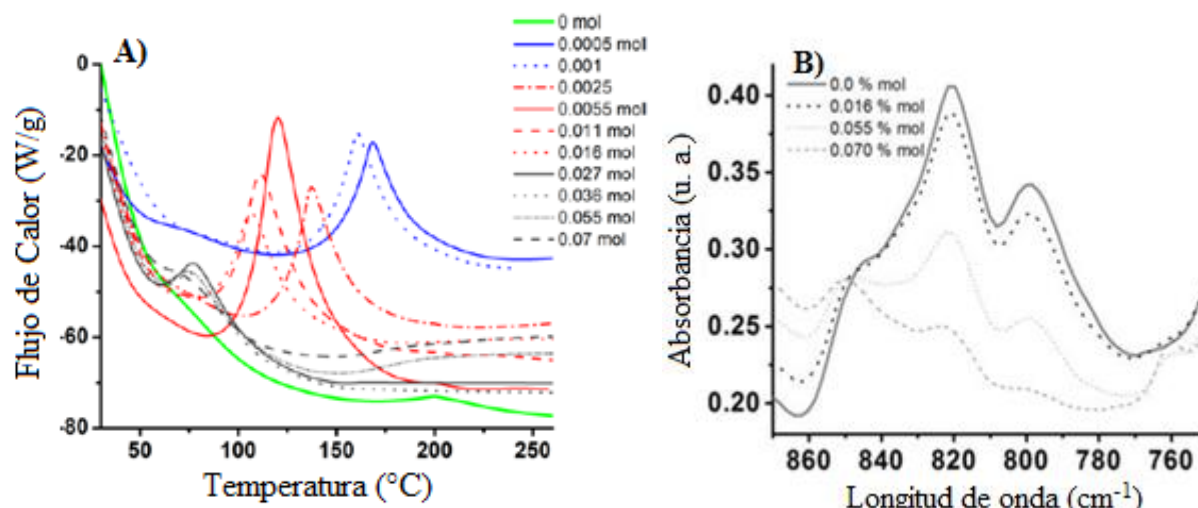


Figura 27. Influencia de la cantidad de Al(OTf)<sub>3</sub> en el curado del ALE.

A) Comportamiento termo gravimétrico y B) Espectro normalizado de FTIR-HATR en el intervalo correspondiente a la señal de los epóxidos presentes en el ALE y las mezclas conteniendo 16, 55 y 70x10<sup>-3</sup> % mol de catalizador. (DSC-TGA corrido de T<sub>amb</sub> a 550°C con velocidad de calentamiento de 20°C/min). (Dehonor Márquez et al., 2019)

Derivado de ellas se pueden observar tres regiones delimitadas por la cantidad de catalizador usado para la mezcla. La primera (curvas de color azul), que corresponde a las concentraciones más pequeñas ( $0.55$  y  $1 \times 10^{-3}$  % mol de catalizador) y cuyas temperaturas de pico se encuentran alrededor de  $165^{\circ}\text{C}$ . La segunda zona (curvas rojas), para las concentraciones correspondientes a  $2.5$ ,  $5$ ,  $11$  y  $16 \times 10^{-3}$  % mol y cuyas temperaturas de pico se sitúan alrededor de  $120^{\circ}\text{C}$ . Y la última región (curvas de color gris), para las concentraciones más altas de catalizador ( $27$ ,  $35$ ,  $55$  y  $70 \times 10^{-3}$  % mol) cuyas temperaturas de pico más pequeño están alrededor de  $77^{\circ}\text{C}$ . Existiendo una diferencia en las temperaturas de curado de aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$  entre el ALE puro y tercera zona, correspondiente a la concentración más alta de catalizador usado. Haciendo evidente que la temperatura de curado disminuye al aumentar la cantidad de catalizador, repercutiendo de igual manera en la descomposición del ALE. Otro aspecto sobre saliente para la tercera zona o región es el tamaño del área bajo la curva, la cual a diferencia de las otras regiones es pequeña, disminuyendo conforme aumenta la concentración, de tal forma que para aquella concentración más alta ( $70 \times 10^{-3}$  % mol), no existe exoterma alguna. Lo anterior, puede atribuirse a la apertura de anillos epóxicos durante la preparación de la muestra, sin dejar de aclarar, que después de cada preparación todas las mezclas se colocaron en refrigeración a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados fueron soportados por FTIR, en [Figura 27 B](#)). Mostrando que a temperatura ambiente ( $23$  - $25^{\circ}\text{C}$ ), la muestra con esta concentración polimeriza alrededor de 30 minutos. Lo cual hizo difícil el monitoreo de las muestras con concentraciones altas de catalizador ( $16$ ,  $27$ ,  $35$ ,  $55$  y  $70 \times 10^{-3}$  % mol), pues siempre al analizar su proceso de curado, mostraban cierto grado de reacción, visualizando esto en la disminución del área bajo la curva de las bandas ubicadas en  $821$  y  $798 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros de FTIR ([Figura 27 B](#)). El resto de las composiciones, es decir, aquellas de la región 1 y 2, pertenecientes a las concentraciones más bajas de catalizador (excepto  $16 \times 10^{-3}$  % mol), fueron estables en refrigeración por semanas. Aun cuando las concentraciones de la región 2 potencializan mejor la



entalpia de apertura de los oxiranos, las de la región 1 afectan en menor medida la integridad del aceite y presentando una  $T_{10}$  igual a 306.5 °C, con lo que se puede observar que a mayor concentración de catalizador mayor cantidad de peso residual. También, se puede observar que la cantidad de catalizador afecta la entalpia, la velocidad, así como la temperatura inicial y máxima de la reacción de apertura del anillo. La entalpia de la reacción de apertura, se calcula mediante la determinación del área bajo la curva de flujo de calor específica, siendo mayor para aquellas de la zona 2. Sin embargo, la velocidad de apertura de los anillos, también se favorece para aquellas mezclas de la zona 2, lo anterior derivado de la pendiente de la entalpia, ya que a mayor pendiente, mayor velocidad de reacción. Por último, en la misma figura y como es de esperar, a mayor concentración de catalizador, menor temperatura de apertura, sin embargo, es contraproducente, pues a mayor cantidad de catalizador menor estabilidad térmica del aceite y su curado de lleva incluso a temperatura ambiente.

#### **5.1.2.4 FT-IR**

Así mismo, se eligió la muestra de  $5 \times 10^{-3}$  % mol de concentración de catalizador para monitorear *in situ* su curado a 25°C, mediante espectroscopia de FTIR-HATR, alcanzando hasta el 97% de curado a las 36 hr. Los resultados se muestran en la [Figura 28](#) y para obtenerlos 0.2 mg de mezcla se colocaron directamente sobre el soporte de muestra líquida.

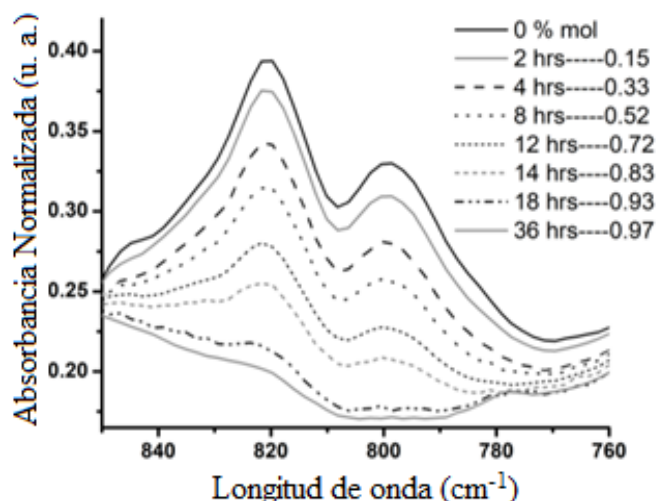


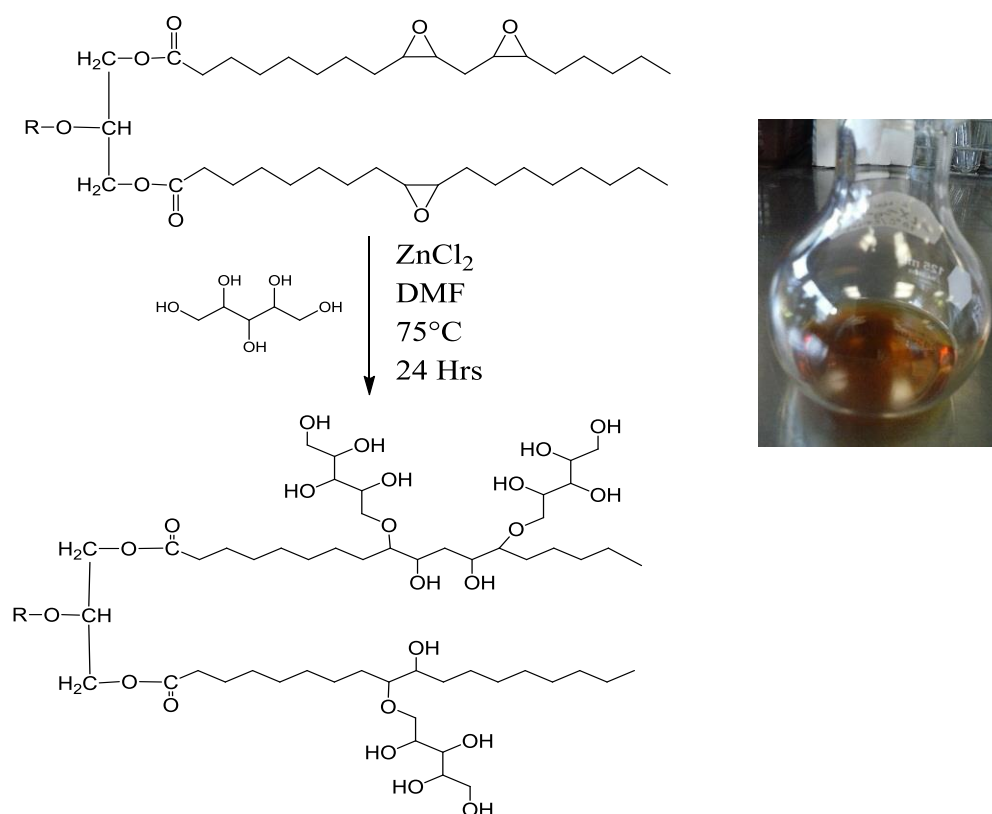
Figura 28. Monitoreo del curado “in situ” mediante FT-IR a 25°C para ALE +  $5 \times 10^{-3}$  % mol de  $Al(OTf)_3$  (Dehonor Márquez et al., 2019).

Los resultados derivados de la realización de mezclas de ALE +  $Al(OTf)_3$ , ayudaron en la elección de la cantidad de catalizador a utilizar para la preparación de las matrices poliméricas que se utilizaran en la obtención de los CPC, y que fue la que afecte en la menor medida posible las propiedades del aceite, es decir, 0.0005 moles de  $Al(OTf)_3$  por mol de insaturaciones presentes en el ALE.

Sin duda alguna, la principal transformación o funcionalización como consecuencia de su reactividad es la epoxidación. La cual depende de diversas variables de reacción y características de la materia prima, como es el tipo de aceite vegetal, de donde deriva su composición y por lo tanto el grado de funcionalización. La epoxidación química mediante la formación in situ de ácido peroxiácetico en presencia de Amberlita IR-120H como catalizador, mostró ser una vía adecuada para la obtención de AVE con un alto rendimiento de reacción y por lo tanto la minimización de reacciones laterales. En la cual las variables determinantes en selectividad de la epoxidación son temperaturas de 80°C, tiempos muy cortos de reacción (50 minutos), concentración del peróxido del 50% en p/p y relación molar respecto a las insaturaciones presentes 1.5:1. La resina de intercambio iónico, Amberlita IR-120H, mostró ser un catalizador eficiente para la selectividad de

la epoxidación, sin embargo, todos los experimentos se realizaron con Amberlita nueva, por lo que sería sumamente factible realizar estudios para determinar su vida útil.

### 5.1.3 Aceite de Linaza Hidroxilado o Xilitolado



*Figura 29. Reacción y apariencia del aceite de linaza Epoxidado y funcionalizado con Xilitol (Albarrán-Preza et al., 2016).*

Para la funcionalización del ALE con Xilitol, se siguió el procedimiento reportado por Albarrán y colaboradores. El ALE (ALE-5) utilizado para este fin, es el descrito en la [Tabla 12](#) y los resultados obtenidos de la Xilitolación como resultado de la reacción reportada en la [Figura 29](#) se muestran en los espectros de FT-IR ([Figura 30](#)) y  $^1\text{H}$ -RMN ([Figura 31](#)).

### 5.1.1.1 FT-IR

La Figura 30, corresponde al espectro de FT-IR del ALEX obtenido junto con el de sus predecesores el ALE y el Xilitol. El ALEX muestra la aparición de las bandas 1120-860  $\text{cm}^{-1}$  y una banda ancha entre 3650-3050  $\text{cm}^{-1}$ , características de los grupos OH como consecuencia de la adición del Xilitol y apertura del anillo epóxico.

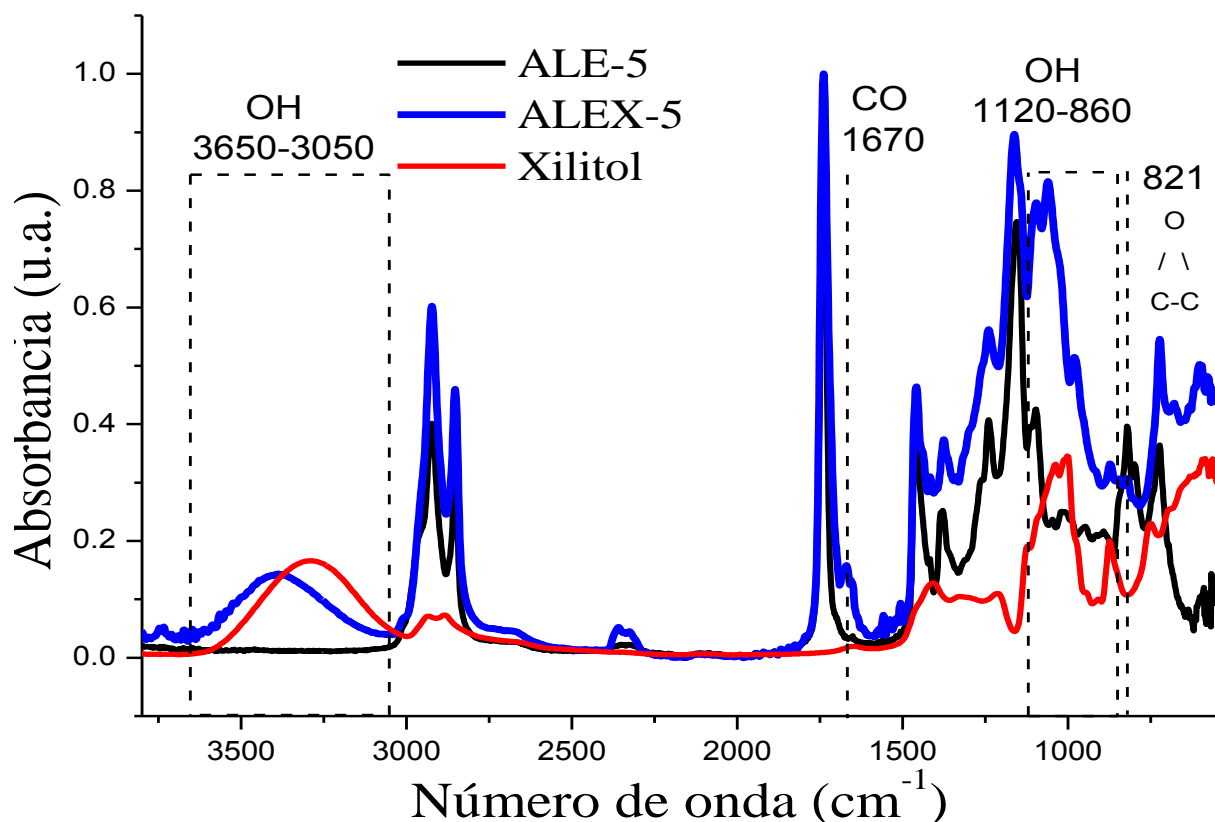
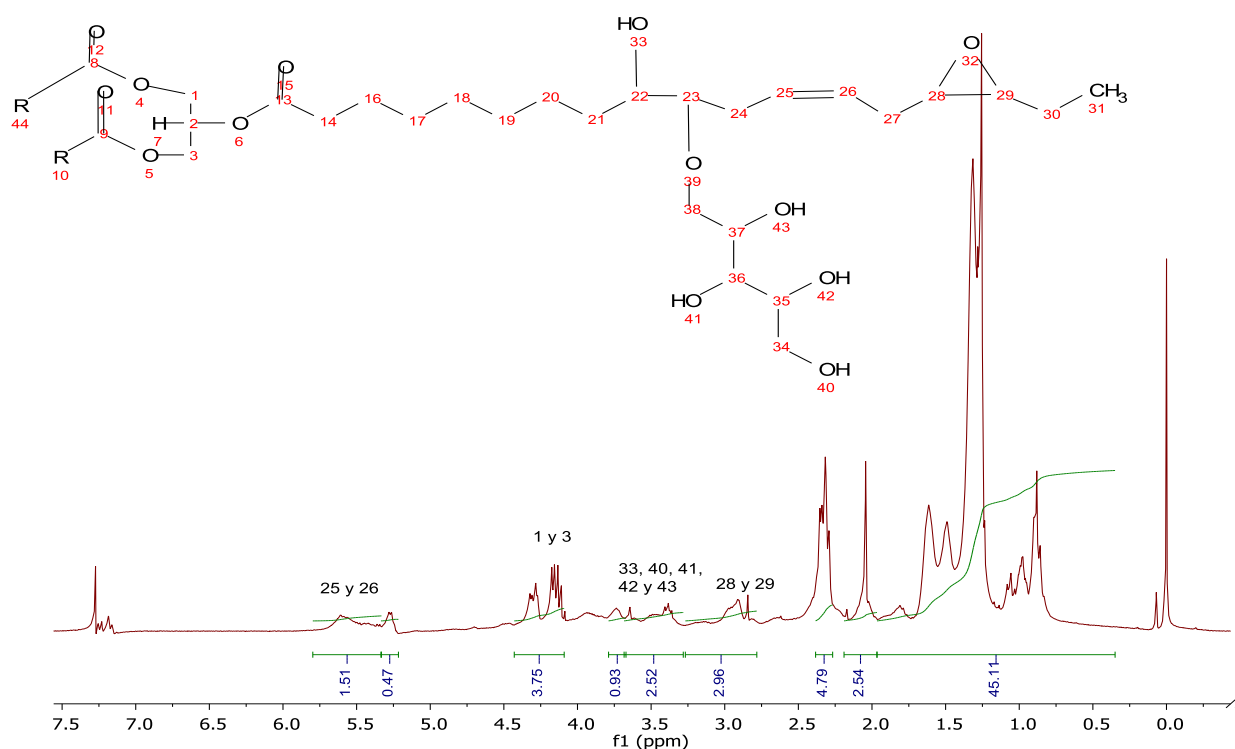


Figura 30. Espectro de FT-IR de Aceite de Linaza Epoxidado y Xilitolado.

Además, se aprecia la disminución de la banda ubicada en 821  $\text{cm}^{-1}$ , típica de los epóxidos los cuales se abren para dar lugar a los sitios de anclaje del Xilitol, tal como se ilustra en la reacción de funcionalización con Xilitol. También se observa la aparición de una banda en 1670  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración estiramiento de grupos éster y éter. De 3600-3700  $\text{cm}^{-1}$  se presenta la vibración de enlaces por puentes de hidrogeno con los grupos OH presentes (Milani et al., 2012).

### 5.1.3.1 $^1\text{H-RMN}$

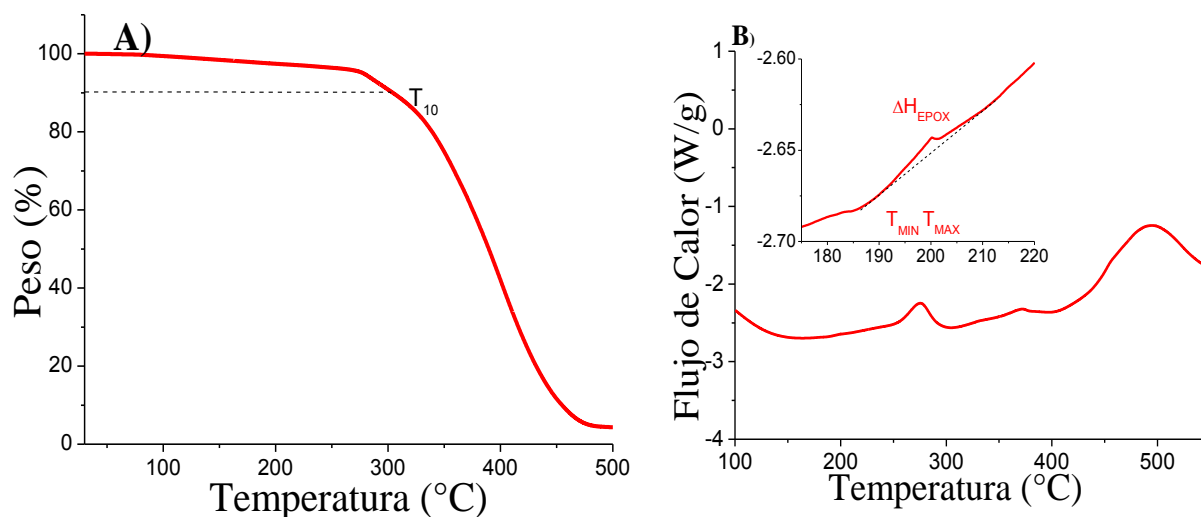


*Figura 31. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  y asignaciones estructurales del Aceite de Linaza Epoxidado y Xilitolado.*

La **Figura 31**, corresponde al espectro de  $^1\text{H-RMN}$  obtenido del producto resultante de la reacción de Xilitolación, por lo que encontramos señales ubicadas en  $\delta$  entre 3.25 y 3.8 ppm, pertenecientes a los hidrógenos de los grupos OH, a campo bajo encontrando a aquellos alcoholes secundarios y a campos más altos los pertenecientes a alcoholes primarios. En dicho espectro, aún pueden observarse señales pertenecientes tanto a grupos epóxicos ( $2.75 > \delta < 3.25$  ppm), como a dobles enlaces en el triglicérido ( $5.3 > \delta < 6.8$  ppm), pues como se mencionó anteriormente, el aceite ALE utilizado como materia prima, no se encuentra 100 % epoxidado.

### 5.1.3.2 DSC-TGA

Al igual que para la caracterización térmica de los aceites mencionados anteriormente, se llevó a cabo el análisis de DSC-TGA correspondiente al ALEX, mostrando los resultados plasmados en la [Figura 32](#) y en la [Tabla 15](#), siguiendo el tratamiento descrito para el ALE.



*Figura 32. DSC-TGA del aceite de linaza Epoxidado y Xilitolado ALEX-5.*

*A) Comportamiento termo gravimétrico, y B) entalpia de apertura de epóxidos remanentes. (Tamb a 550°C con velocidad de calentamiento de 20°C/min).*

*Tabla 15. Parámetros del comportamiento térmico del aceite de linaza epóxidado y Xilitolado.*

Aceite	Degradación térmica		Curado	
	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>Max</sub> (°C)	ΔH <sub>EPOX</sub> (J/g)
<b>ALEX-5</b>	304	194	200	0.1041

Cabe señalar, que aún existe una pequeña entalpia de epoxidación, debido, a que no existe una conversión total de los oxiranos del ALE al ser éste funcionalizado con Xilitol, por lo que el ALEX

presenta un contenido de epóxidos como ya se analizó mediante FT-IR y <sup>1</sup>H-RMN, en los apartados anteriores para este mismo aceite.

## 5.2 Caracterización de matrices

En numerosas investigaciones para la obtención de resinas a base de aceites vegetales epoxidados mediante la reacción de apertura del anillo epóxico (RAAE), se utilizan alcoholes, debido a que pueden producir polímeros con alto contenido de OH, propiedad altamente deseable para la preparación de poliuretanos, los cuales presentan alta estabilidad térmica y buenas propiedades dieléctricas. Por lo anterior, una vez obtenidos los aceites de linaza funcionalizados (ALE y ALEX), se procede a la obtención de las matrices poliméricas, con éstos dos monómeros. Lo anterior con las relaciones molares planteadas ALE-ALEX, las cuales son: 1:0, 4:1 y 1:1 tal cual se reportan en la [Tabla 5](#).

<b>Composición / matriz</b>		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Molar</b>	Epóxidos	1	4	1
	func. Xilitol	0	1	1
<b>%</b>	Epóxidos	100	80	50
	func. Xilitol	0	20	50

Para llevar a cabo la polimerización mediante RAAE, se requiere de un monómero epóxico (electrófilo), un nucleófilo, y en algunos casos de un iniciador. Generalmente se utilizan aminas para llevar a cabo la polimerización de resinas epóxicas debido su alta nucleofilicidad. No obstante los alcoholes también son buenos nucleófilos, es por ello que en el presente trabajo el ALEX se utiliza como comonómero del ALE, los cuales polimerizan en presencia de un iniciador como el Al(OTf)<sub>3</sub>.

### 5.2.1 FT-IR

A continuación se muestran el espectro de FT-IR de las matrices A, B y C, así como del ALEX (Figura 33), antes de su reticulación. En él se observa, como las bandas ubicadas en 1062 y 981  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la tensión del grupo OH de alcoholes, van variando conforme lo hace el contenido de ALEX en la mezcla, al igual que la banda ancha que se ubica entre 3650 y 3050  $\text{cm}^{-1}$ , de modo contrario la banda característica de los epóxidos, centrada en 821  $\text{cm}^{-1}$  disminuye.

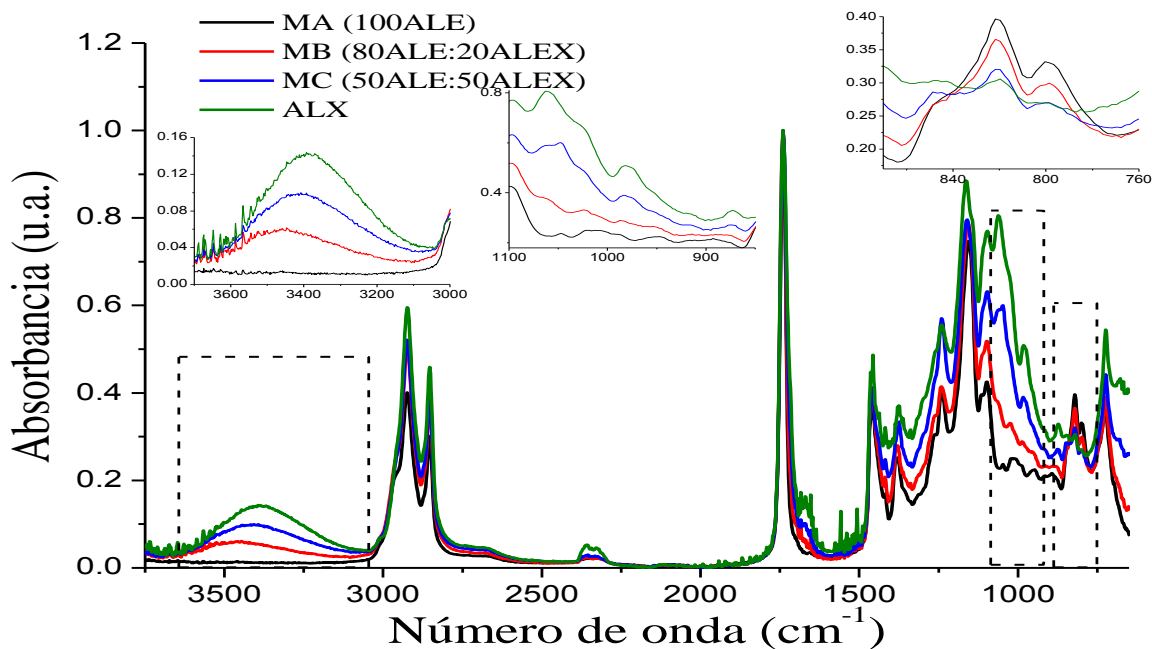


Figura 33. Espectro de FT-IR de las matrices poliméricas y sus constituyentes ALE y ALEX.

(Normalizado respecto a la banda del carbonilo en 1740  $\text{cm}^{-1}$ ), destacando con insertos las regiones de las bandas de los principales cambios.

La polimerización de éstas matrices se realiza, utilizando el  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  como catalizador, mediante la *polimerización catiónica por apertura del anillo epóxico (RAAE)*, mostrando ser un ácido de Lewis efectivo tanto en la homopolimerización del ALE, como con una gran variedad de alcoholes (D. Bradley & Michelle Lawton, 2005; Helou et al., 2010).



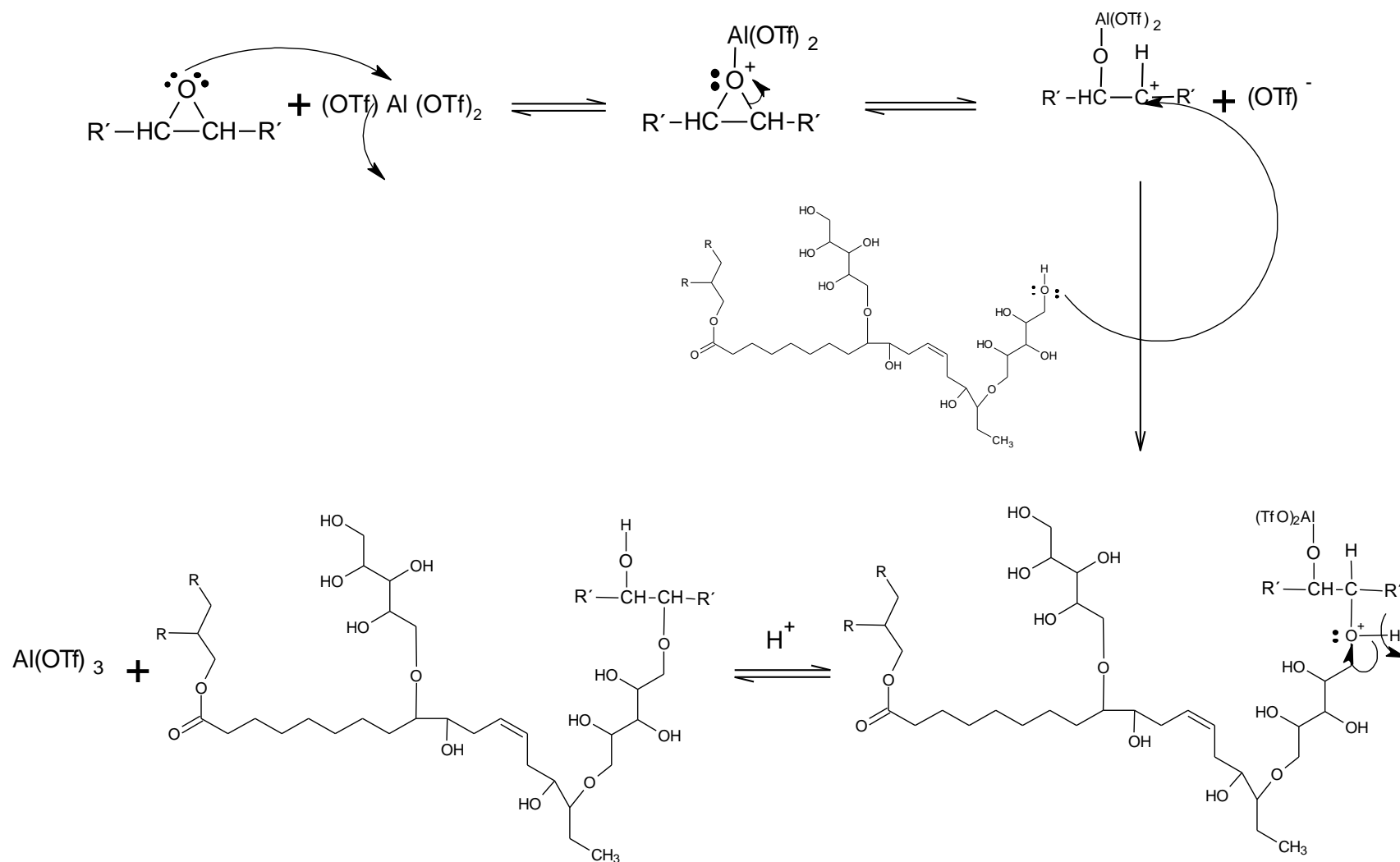
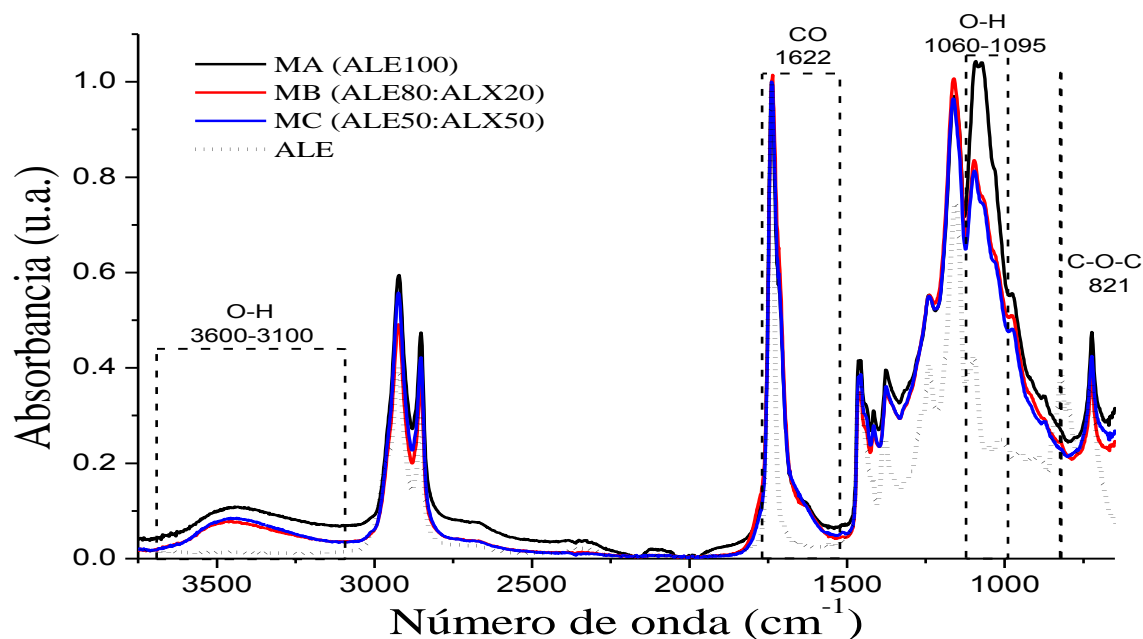


Figura 34. Mecanismo de polimerización catiónica por apertura de anillos epóxico del ALE y el ALEX como alcohol, iniciada por  $Al(OTf)_3$  como catalizador ácido de Lewis.

El mecanismo de polimerización, se plasma en la [Figura 34](#). Cómo lo mencionan Bradley y Col., “en condiciones ácidas, la apertura del anillo del epóxido se asemeja a una reacción  $S_N1$ , a veces llamada reacción  $S_N2$  limitada. El nucleófilo tiende a atacar al átomo de carbono más sustituido del anillo, que tiene carga positiva y generando un carbocatión estable” (D. Bradley & Michelle Lawton, 2005). Por lo tanto, la formación de un producto es altamente favorecida en condiciones ácidas. Este mecanismo es el que siguen las matrices utilizadas, para generar las resinas epóxicas reticuladas como resultado de presencia de múltiples grupos OH. Cabe mencionar, que la reticulación del ALE, se puede llevar a cabo incluso a temperatura ambiente, dada la eficiencia del catalizador utilizado.

Una vez curadas las diferentes matrices a las condiciones establecidas, estas se sometieron a espectroscopia de FT-IR, generando los espectros de los polioles de ALE:ALEX obtenidos, los cuales se presentan en la [Figura 35](#), teniendo como referencia el espectro del ALE para poder visualizar los cambios en las bandas.



*Figura 35. Espectros de FT-IR de polioles generados por las diferentes matrices. Relación ALE:ALEX: MA, MB y MC. Teniendo como referencia el espectro del ALE sin curar (línea punteada).*

En comparación con el espectro del ALE sin reaccionar, la desaparición de los grupos epoxi en  $821\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de una banda ancha de  $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , haciendo evidente la presencia de grupos hidroxilo, son los principales cambios que indican la polimerización de las matrices. También es evidente el ensanchamiento de la banda del carbonilo ubicada en  $1744\text{ cm}^{-1}$ , debido a la presencia de una banda de baja intensidad alrededor de  $1622\text{ cm}^{-1}$  causada por el aumento de vibraciones C-O provocadas por la formación de grupos éter debido a la reticulación de las resinas epóxicas.

No se observa una banda de IR notable para el anillo epóxico en las matrices, lo que da pie a conjeturar que la mayor parte de los anillos se abrieron. Cada anillo epóxico que se abre crea un grupo hidroxilo, por lo que el número de grupos OH es considerable, contribuyendo a una banda ancha entre  $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de IR, la cual aumenta a medida que reduce de intensidad la banda de  $821\text{ cm}^{-1}$  característica de los anillos epóxicos. El tiempo de curado necesario, se siguió por FT-IR tal que la MA después de 3 h de curado ya no muestra la banda correspondiente a los epóxidos en  $821\text{ cm}^{-1}$ .

*Tabla 16. Vibraciones características de las resinas epóxicas a base de ALE:ALEX.*

<b>Numero de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Vibración</b>	<b>Grupo funcional</b>
<b>1095</b>	Asimétrica	OH
<b>1160</b>	Asimétrica	OH
<b>1622</b>	Asimétrica C-O	Éster C-OO
<b>3100-3600</b>	Simétrica y asimétrica del enlace O-H	OH

Las resinas se tornan de un color amarillo pálido a café desde 100% ALE hasta 50ALE:50ALEX. Por el lado de las propiedades mecánicas, las pastillas de ALE son más rígidas pero quebradizas, por lo que se asume que se encuentran altamente reticuladas (Matharu, Ding, Shuttleworth, Clark,

& Makin, 2015; Prileschajew & Greenlee, 2013). Mientras que aquellas que contienen ALEX se van tornando flexibles y pegajosas, por ello se rompen debido a la gran adherencia que presentan, pudiendo aprovechar esta propiedad en aplicaciones donde la adherencia es una ventaja.

## 5.2.2 DSC-TGA

Ahora bien, abordando los termogramas de las tres matrices preparadas con  $0.5 \times 10^{-4}$  % mol de catalizador (Figura 36), para determinar las *condiciones de reticulación o curado de las matrices*, es evidente que la MA es la que mayor cantidad de anillos epóxicos presenta, sin embargo, al disminuir la concentración de anillos epóxicos (componente curable) en la matriz, la entalpia de reacción disminuye (Calvo-Correas et al., 2015), lo anterior a medida que incrementa la concentración de ALEX en la composición (MA>MB>MC), teniendo bastante influencia la concentración de ALEX en el sistema desde un 20% en mol. Cabe hacer mención, que debido al porcentaje de Xilitolación alcanzado en el ALEX (56.3 %), aún se tienen epóxidos presentes en éste, los cuales son susceptibles de apertura, presentando por tanto una entalpia de reacción.

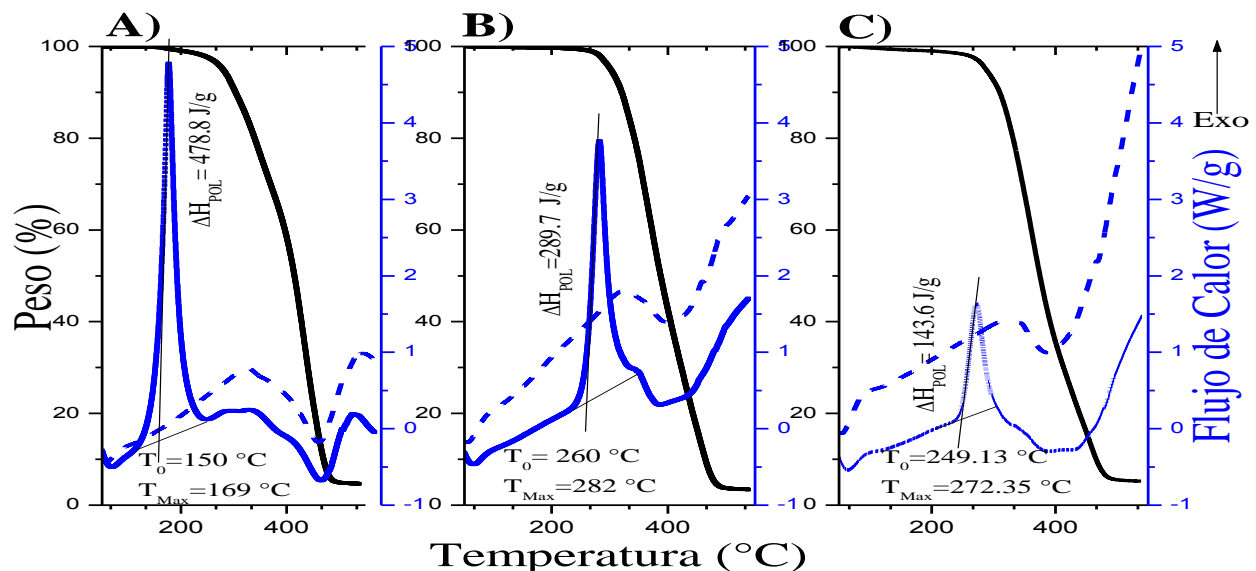


Figura 36. DSC (curvas azules)-TGA (curvas negras) de matrices poliméricas antes (línea sólida azul) y después del curado (línea punteada azul)  
 A) 100ALE:0ALEX, B) 80ALE:20ALEX y C) 50ALE:50ALEX. (Tamb a 550°C con velocidad de calentamiento de 20°C/min).

Por lo anterior, se eligen como temperaturas de curado las indicadas en la [Tabla 17](#).

*Tabla 17. Parámetros de reticulación o curado de matrices poliméricas.*

Aceite	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>Max</sub> (°C)	ΔH <sub>EPOX</sub> (J/g)
MA	150	169	478.8
MB	260.5	282	289.7
MC	249	272	143.6

Observando que el % de reticulación es del 100% basándonos en la entalpia de apertura de anillos epóxicos del ALE, sin embargo, mediante FT-IR se puede observar que aún tenemos una pequeña cantidad de anillos por lo que la técnica se puede definir como más sensible. Sin embargo, desde DSC podemos calcular el porcentaje de reticulación, mediante la siguiente formula:

$$\% \text{ de Reticulación} = \frac{\Delta H_{\text{Matriz}} - \Delta H_{\text{Matriz ret}}}{\Delta H_{\text{Matriz}}}$$

Tal que para la matriz A, en la que solo tenemos ALE, el % de reticulación es:

$$\% \text{ de Reticulación} = \frac{\Delta H_{\text{ALE}} - \Delta H_{\text{ALE ret}}}{\Delta H_{\text{ALE}}} \times 100$$

Alcanzando el 100 % de reticulación para cada una de las matrices a las condiciones establecidas, dado que como lo muestran las líneas punteadas de la [Figura 36](#), ya no se observa exoterma residual después del curado.

### 5.2.3 Evaluación de la constante dieléctrica

Los datos obtenidos por el analizador de impedancia se grafican en la [Figura 37A](#) (la parte real), esto para poder obtener el comportamiento de la constante dieléctrica de cada una de las matrices en función de la frecuencia en el intervalo de 0 a  $3 \times 10^9$  Hz. La constante se determinó a una frecuencia alrededor de 300 GHz, dando los datos graficados en la [Figura 37B](#) y reportados en la [Tabla 18](#).

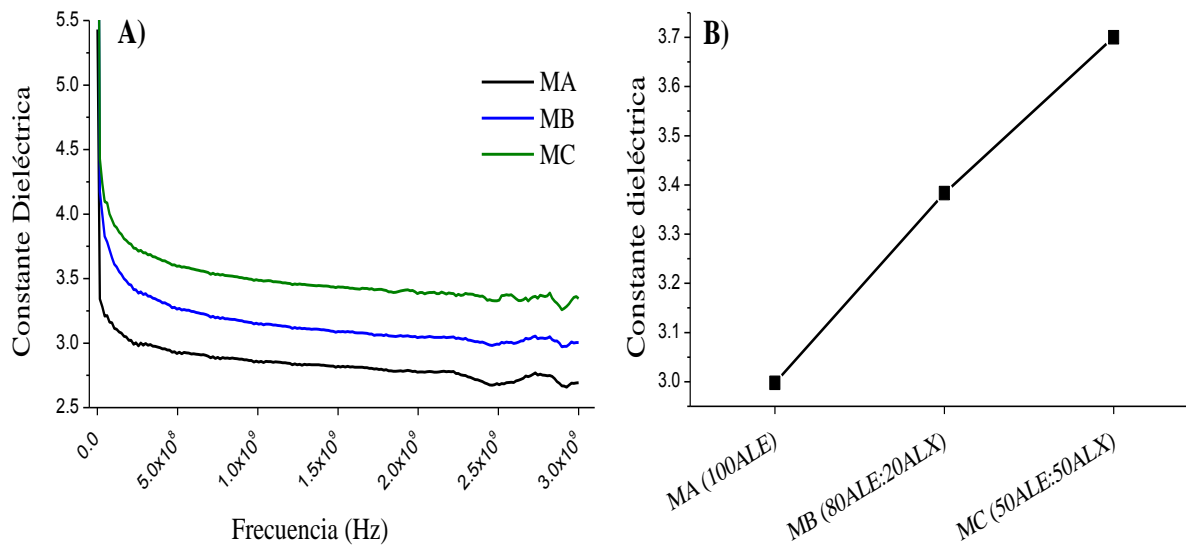


Figura 37. Constante dieléctrica de matrices poliméricas.

A) Comportamiento con frecuencia en Hz, y B) Valor a 300.9 GHz

Tabla 18. Valor de la Constante dieléctrica de matrices poliméricas a 300.9 GHz.

Matriz	Relación molar de funcionalidades (ALE:ALEX)	Constante dieléctrica a 300 GHz
MA	1:0	2.99
MB	4:1	3.38
MC	1:1	3.7

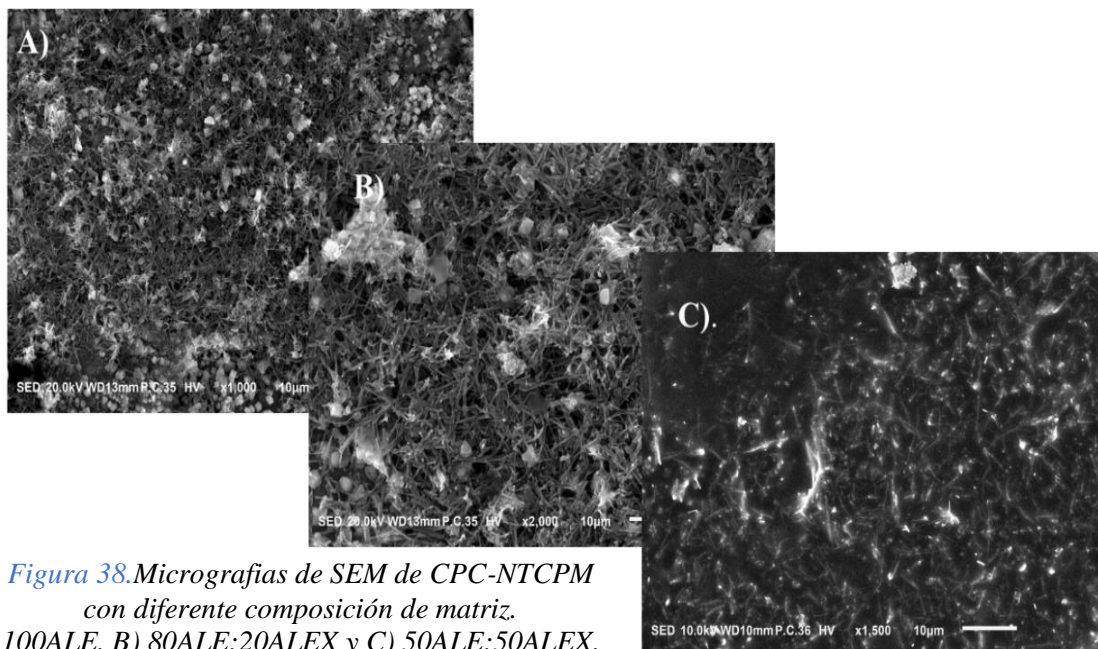
Se puede observar que los datos experimentales coinciden con la hipótesis planteada, ya que a medida que aumenta la concentración de ALEX en la matriz, aumenta el valor de la constante dieléctrica, o lo que es lo mismo, los grupos polares aumentan en la molécula, esto es, los grupos hidroxilo. Se sabe que polímeros puros muestran baja constante dieléctrica ( $< 3$ ) (Sadasivuni et al., 2017), no obstante, con la modificación en la composición de la matriz se obtienen valores mayores para resinas epóxicas como las que estamos trabajando. Además, en compuestos conductores se esperan constantes dieléctricas altas y pérdida dieléctrica cuando la concentración de su carga es cercana a la de percolación. Por ello son altamente deseables en aplicaciones como aparatos de

almacenamiento de energía, además de ventajas ya mencionadas como son fácil procesabilidad, flexibilidad y bajo costo.

### 5.3 Caracterización de CPC

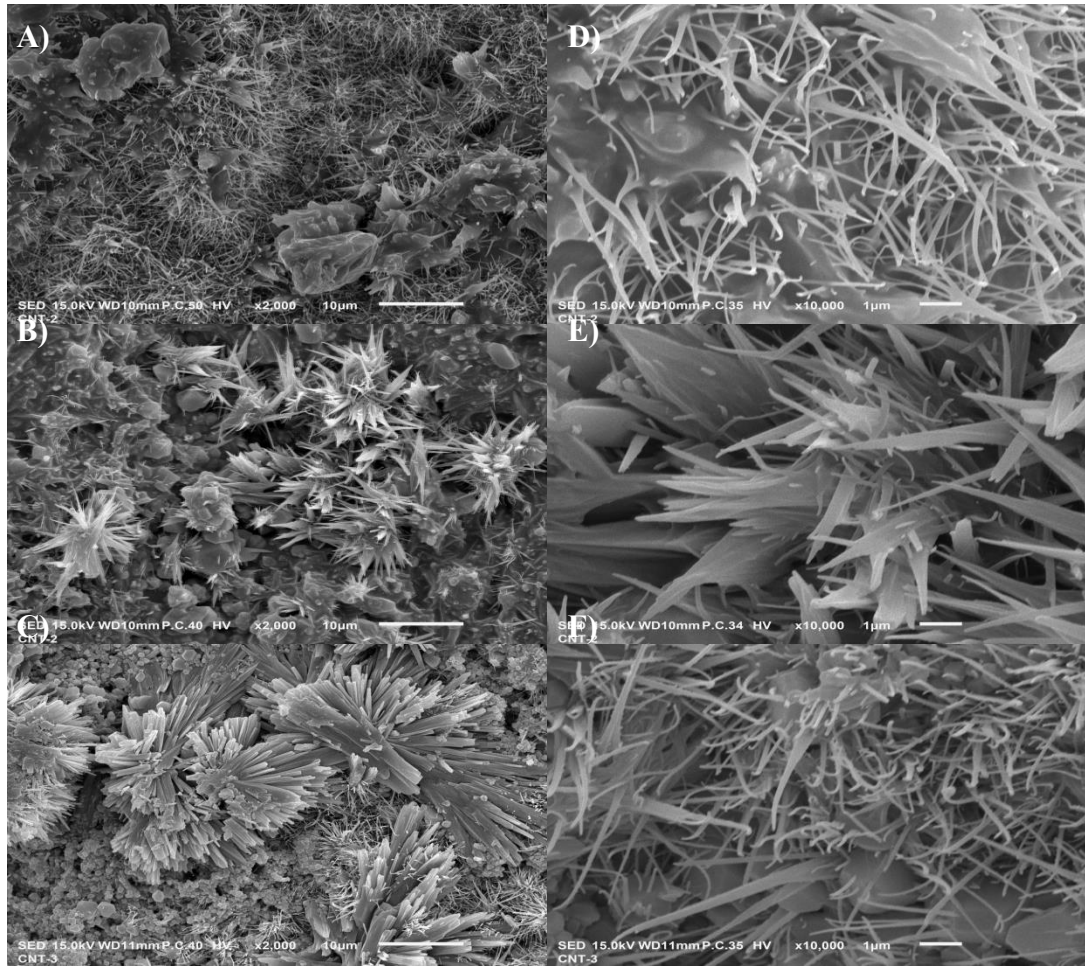
#### 5.3.1 SEM

Hablando de la preparación de CPC-NTCPM, sin duda alguna la combinación de la funcionalización química y física, dio buenos resultados en su obtención. La primera funcionalización se realizó en los NTCPM por oxidación generando grupos COOH en la superficie de éstos (Moreno Marcelino et al., 2014), lo cual indudablemente favoreció su dispersión en las diferentes matrices utilizadas. Mientras que la funcionalización física hizo uso de la técnica de dispersión ultrasónica y mezclado en solución, un método atractivo y relativamente sencillo para la preparación de estos materiales. Consiguiendo una dispersión homogénea, tal cual se ilustra en las micrografías de SEM de la Figura 38, tomadas a los compuestos elaborados con las diferentes matrices. El aumento en la cantidad de ALEX en la mezcla proporciona propiedades mejoradas de adhesión de los polímeros obtenidos.



*Figura 38. Micrografías de SEM de CPC-NTCPM con diferente composición de matriz. 100ALE, B) 80ALE:20ALEX y C) 50ALE:50ALEX.*





*Figura 39. Micrografías de SEM de CPC-0.5% NTCPM con diferentes matrices poliméricas. A) y D) ALE100:ALEX0, B) y E) ALE80:ALEX20 y C) y F) ALE50:ALEX50.*

Así mismo, se puede observar tanto la morfología del compuesto, donde las cargas se observan principalmente perpendicular a la superficie del sustrato y recubiertos del polímero. Se puede ver en todos los compuestos (Figura 39), que los NTCPM se encuentran recubiertos por la matriz, sin embargo, la cantidad de ésta aumenta a medida que lo hace la composición de ALEX, esto es C) > B) > A), por lo que en A) se ven como hilos, mientras que en B) y C) parecen ser pétalos más gruesos en la última. Por otro lado, en la Figura 38C, éstos se encuentran embebidos en la matriz.



Lo anterior puede explicarse debido a que en el AL como matriz las cadenas de ácido graso en el triglicérido le dan al compuesto un carácter hidrofóbico, pero a medida que aumenta la presencia de grupos OH en él, como sucede en B y C progresivamente, éstos grupos podrían estar mejorando la interacción intermolecular con los grupos de los NTC funcionalizados a través de puentes de hidrógeno.

### 5.3.2 Parámetros de sensado de CPC-NTCPM

Las pruebas de sensado, se realizaron para las tres matrices usadas (100ALE:0ALEX, 80ALE:20ALEX y 50ALE:50ALEX.), es decir, 3 muestras de forma simultánea bajo las mismas condiciones (flujo de aire de 5L/min, 60 mL de disolvente por pulso, temperatura ambiente entre 18-25°C). Los parámetros de sensado resultantes, muestran la influencia que tienen las siguientes características de los CPC-NTCPM en la detección de disolventes con diferentes polaridades:

- a) el espesor de las películas de los compuestos (resistencia eléctrica),
- b) el contenido de carga, y
- c) la composición de la matriz polimérica (estructura química).

Se sabe que la resistencia eléctrica de un CPC varía en función del espesor de la película, disminuyendo la resistencia eléctrica al aumentar el espesor (Dehonor Mázquez et al., 2018; Lu et al., 2011; Santiago et al., 2014) lo cual se confirma mediante la masa depositada sobre cada sustrato, siendo menor para resistencias del orden de  $M\Omega$  (6-8 mg), comparadas con los compuestos de resistencia correspondiente a  $K\Omega$  (10-13 mg). De esta manera, los transductores usados para el sensado, presentan resistencias eléctricas del orden de  $M\Omega$  (Figura 40) y  $K\Omega$  (Figura 41) respectivamente, por lo que el análisis se lleva a cabo por separado para cada magnitud de resistencia.

En la [Figura 40](#), para películas de compuestos con resistencia eléctrica de  $M\Omega$  el porcentaje de sensibilidad de los CPC-NTCPM aumenta en general para todos los disolventes conforme se incrementa el contenido de ALEX, o lo que es lo mismo, el contenido de grupos OH en la matriz, recordando que las condiciones de detección son iguales, variando solo la composición de la matriz y el contenido de NTCMP en los CPC.

Aun cuando las tendencias en los tres parámetros son similares (tiempo de respuesta máximo es de alrededor de 15 segundos, mientras que el tiempo de relajación o recuperación es de aproximadamente 2 minutos), el porcentaje de sensibilidad es mayor para aquellos compuestos con el mayor contenido de carga (1% p/p de NTC), presentando también la mayor desviación en los datos. Sin embargo, aquellos CPC-NTCPM con menor contenido de carga (0.5% p/p) presentan mejor definición de su %S para cada una de las matrices. Cabe resaltar que en general los CPC-NTCPM a base de ALE-ALEX, presentan mayor sensibilidad para THF,  $CHCl_3$  y Tolueno, derivado de su naturaleza química con las cadenas de los glicéridos.

Por otro lado, para el caso de CPC-NTCPM con resistencias eléctricas del orden de  $K\Omega$  ([Figura 41](#)), comparados con aquellos compuesto de  $M\Omega$ , mejoran sus tiempos de respuesta ( $<10s$ ), sin embargo los de desorción aumentan ( $<3.5$  min) y su %S disminuye ( $<17\%$ ). Además, los CPC a base de la MC son los menos sensibles, no obstante, sin comparar con el resto de las matrices, se puede ver que son más sensibles a compuestos polares. Sobre todo, en los CPC-1%NTCPM, pues a esta concentración de carga, no detectan acetato de etilo, THF y tolueno.

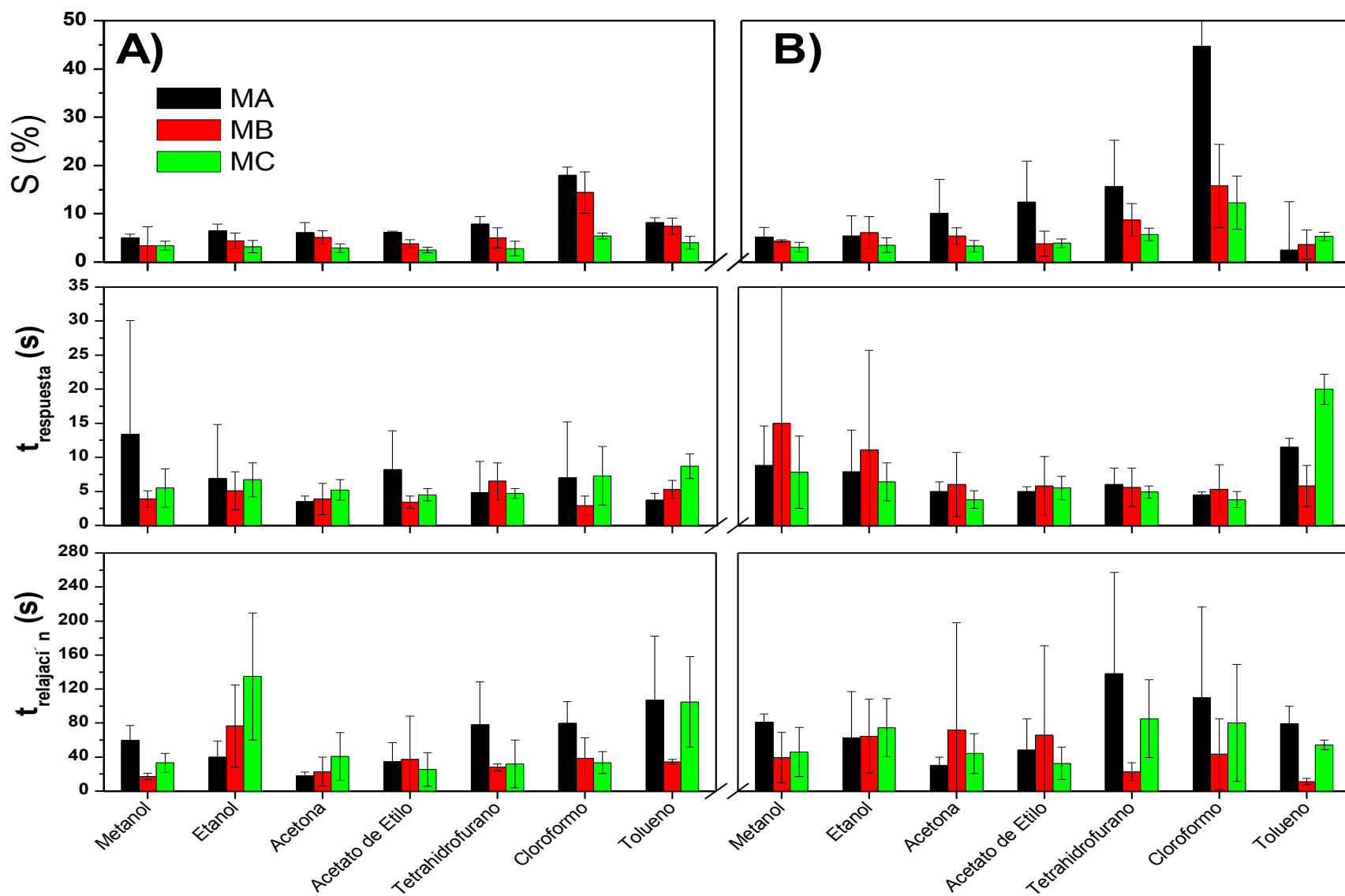


Figura 40. Parámetros de sensado (%S,  $t_{\text{resp}}$  y  $t_{\text{relajaci n}}$ ) de CPC-NTCPM con resistencia eléctrica del orden de  $M\Omega$ , con diferentes matrices poliméricas y con contenido de nTCPM: A) 0.5% p/p y B) 1% p/p.

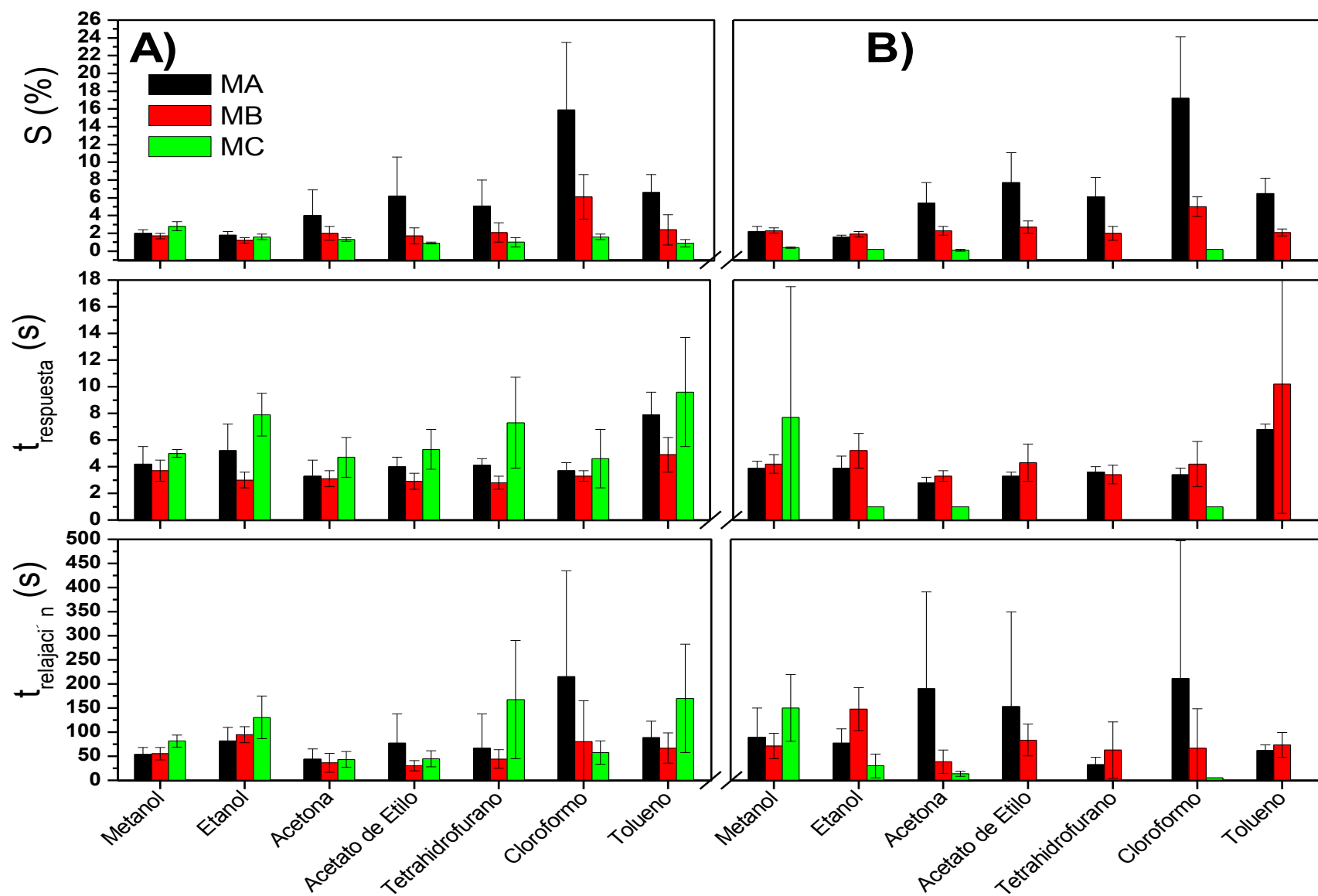


Figura 41. Parámetros de sensado (%S,  $t_{\text{resp}}$  y  $t_{\text{relajaci n}}$ ) de CPC-NTCPM con resistencia eléctrica del orden de  $K\Omega$ , con diferentes matrices poliméricas y con contenido de NTCPM: A) 0.5% p/p y B) 1% p/p.

### 5.3.3 Relación existente entre la constante dieléctrica de la matriz y la sensibilidad de los CPC-NTCPM

Al igual que en el apartado anterior, el análisis para esta sección, se realiza considerando como primer variable la R de los CPC en función de la constante dieléctrica de su matriz polimérica. Y por otro lado, la polaridad de los disolventes usados, para lo cual los gráficos se dividen en tres secciones: polaridad alta (metanol y etanol), polaridad media (acetona, acetato de etilo y THF) y baja polaridad (cloroformo y tolueno).

En este contexto, para R del orden de  $M\Omega$ , la [Figura 42](#) ilustra la relación existente entre la sensibilidad y el valor de la constante dieléctrica para la matriz de cada CPC en función a los valores reportados en la sección de la *evaluación de la constante dieléctrica*. Para una apreciación a detalle, se divide la [Figura 42](#) en tres zonas de acuerdo a la polaridad del disolvente, es decir, baja polaridad ([Figura 43](#)), polaridad media ([Figura 44](#)) y polaridad alta ([Figura 45](#)).

Los resultados dejan ver que existe cambio en la sensibilidad hacia la gama de disolventes utilizados conforme aumenta la polaridad de la matriz, determinada por su constante dieléctrica. Con esto queda confirmada la hipótesis del proyecto, ya que a mayor constante dieléctrica, mayor compatibilidad tendrá un polímero con disolventes polares, y por tanto presentará mayor sensibilidad hacia ellos. De manera que para hacer más visible esta conclusión y determinar para que disolvente pueden ser utilizados los CPC que den mejor resultados.

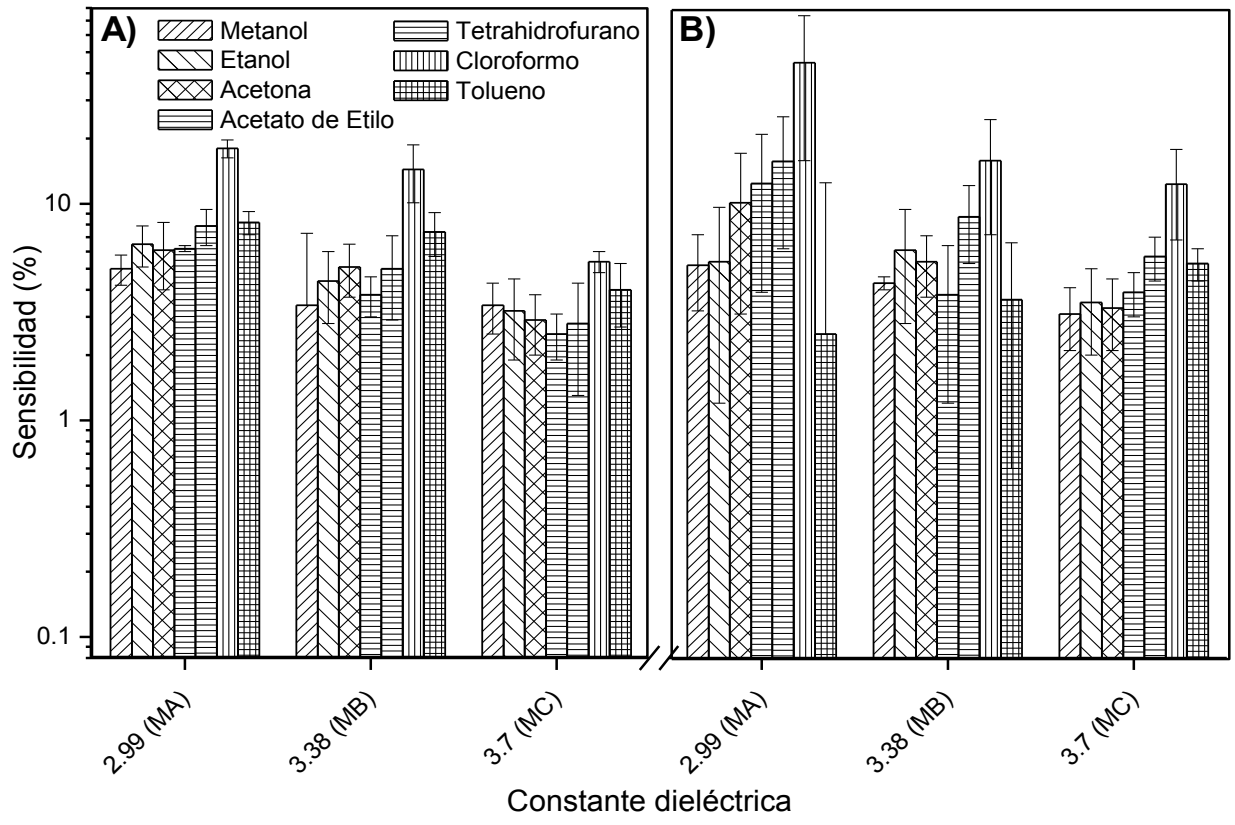


Figura 42. Relación entre %Sensibilidad hacia los diferentes disolventes sentidos y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y B) 1% NTCPM.

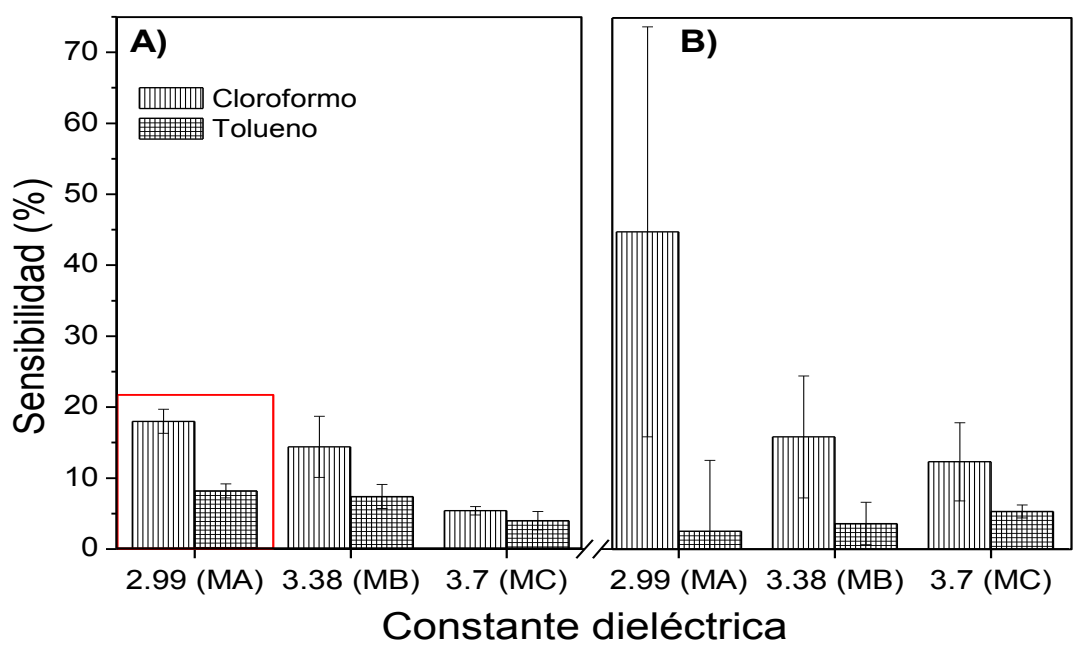


Figura 43. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad baja y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y B) 1% NTCPM.

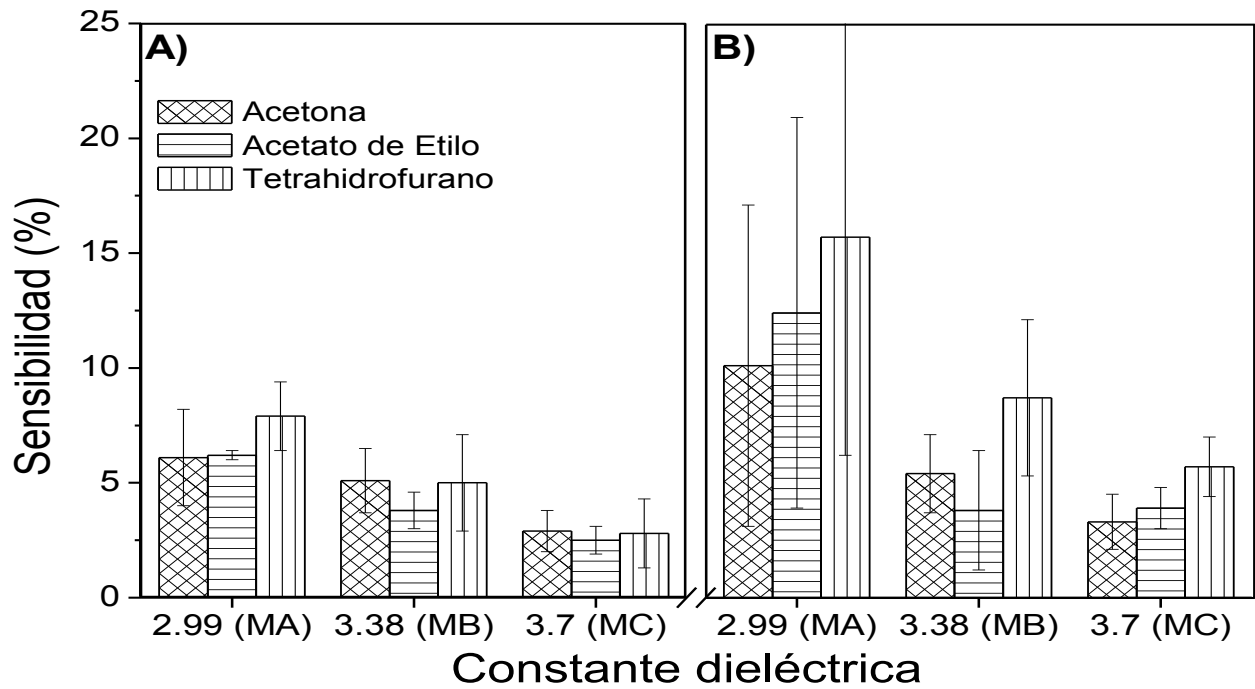


Figura 44. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad media y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y B) 1% NTCPM.

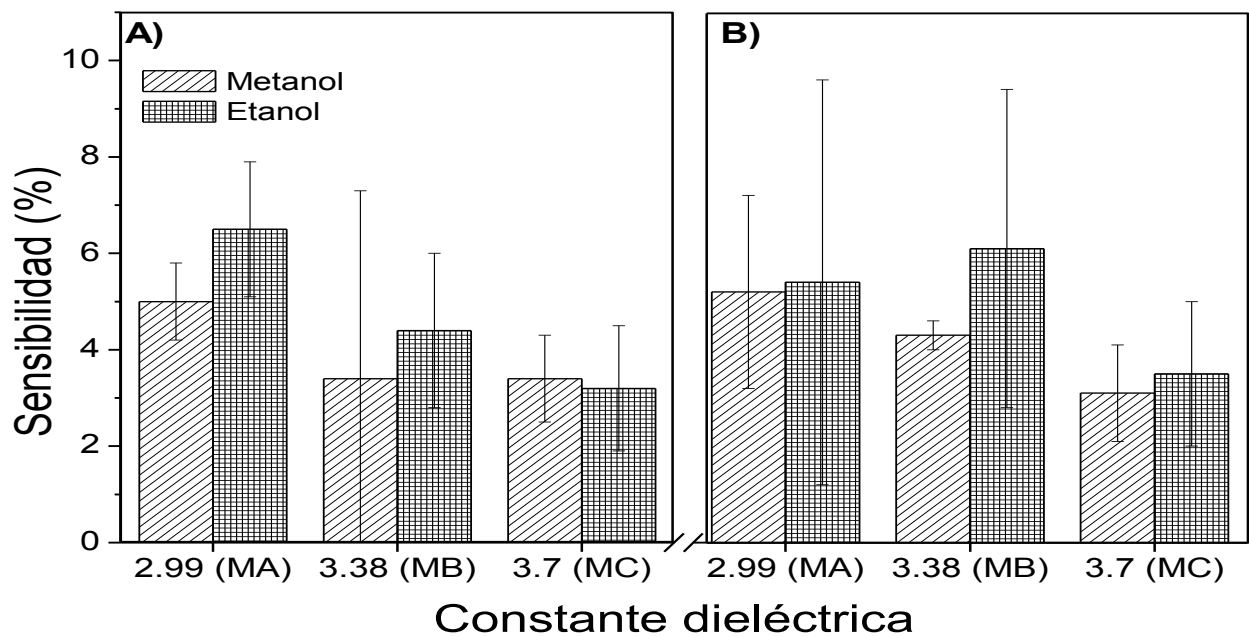
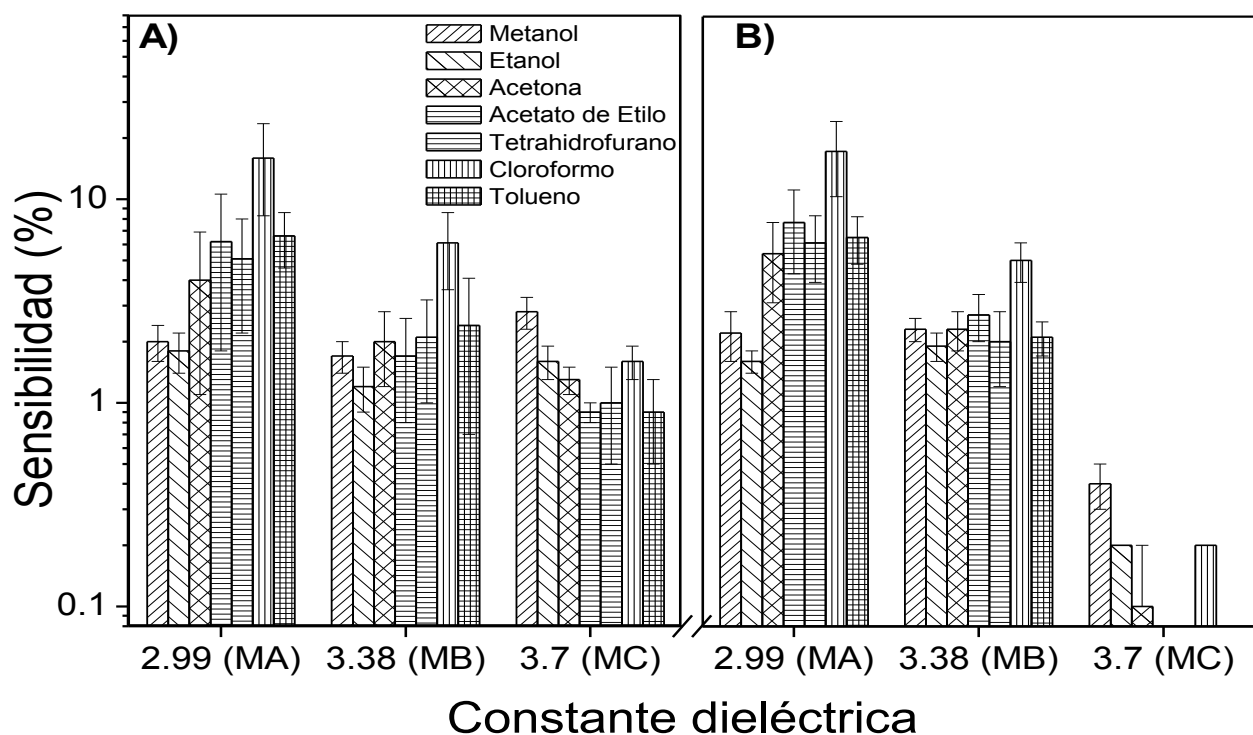


Figura 45. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad alta y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $M\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y B) 1% NTCPM.

La [Figura 46](#), deja ver que la sensibilidad para disolventes de baja polaridad como tolueno y cloroformo disminuye con el contenido de ALEX, sobre todo en aquellos compuestos con bajo contenido de NTCPM pudiendo usarse los CPC1, CPC2 y CPC3 para la detección de  $\text{CHCl}_3$  y Tolueno, con una mínima diferencia. Analizando del mismo modo la [Figura 48](#), se observa que los CPC4', CPC5' y CPC6' con contenido del 1% de NTC son adecuados para la detección de acetona. Por otro lado, es interesante la relación que presentan los disolventes polares ya que aun cuando el aumento de sensibilidad es mínimo, se logra distinguir entre el metanol y etanol tanto para los CPC3' y CPC6', convirtiéndolos en buenos sensores para estos disolventes, sobre todo en el caso del CPC6', que presenta el mayor contenido de NTCPM y la menor  $\sigma$  en la detección de metanol, considerando además que el tiempo de respuesta promedio es de 8 s, mientras que el de relajación es de alrededor de 150 s.



*Figura 46. Relación entre %Sensibilidad hacia los diferentes disolventes sentidos y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y 1% NTCPM.*



Ahora bien, para los CPC-NTCPM con resistencias del orden de  $K\Omega$ , la relación de su porcentaje de sensibilidad con el valor de la constante dieléctrica de su matriz se ilustra en la [Figura 46](#).

A diferencia de los transductores con resistencia eléctrica del orden de  $M\Omega$ , los mayores porcentajes de sensibilidad los muestran aquellos CPC cuya matriz está compuesta por 100% de ALE, es decir, CPC1 y CPC4, mostrando potencial por mucho en el sentido de  $CHCl_3$  y por tanto de gases o compuestos volátiles con polaridad semejante a éste.

La detección de algunos disolventes de mediana y baja polaridad (acetato de etilo, tetrahidrofurano y tolueno), con el CPC3' disminuye considerablemente ([Figura 48 y 47](#)), sin embargo, estos mismos disolventes con el CPC6' no se logran detectar, por lo que en las mismas figuras no aparecen. Siendo la única diferencia entre estos compuestos, la concentración de NTC, evidenciando que los compuestos con menor cantidad de NTCPM (0.5%) son más sensibles que aquellos con un contenido mayor (1%). Siendo los únicos disolventes detectables con el CPC6' y en orden de sensibilidad metanol, etanol, cloroformo y acetona.

Para el caso de los disolventes polares ([Figura 49](#)), aun cuando la sensibilidad para los CPC1',2',4' y 5' se encuentran alrededor del 2%, se observa diferencia entre el CPC3' y CPC6' siendo mayor para el de menor contenido de carga (0.5%), no obstante para el CPC6' con 1% de NTC la desviación estándar de los datos es mucho menor. Sin embargo, con ambos compuestos (cuya matriz tiene el mayor contenido de ALEX), se pueden detectar alcoholes, siendo selectivos al disolvente más polar (metanol).

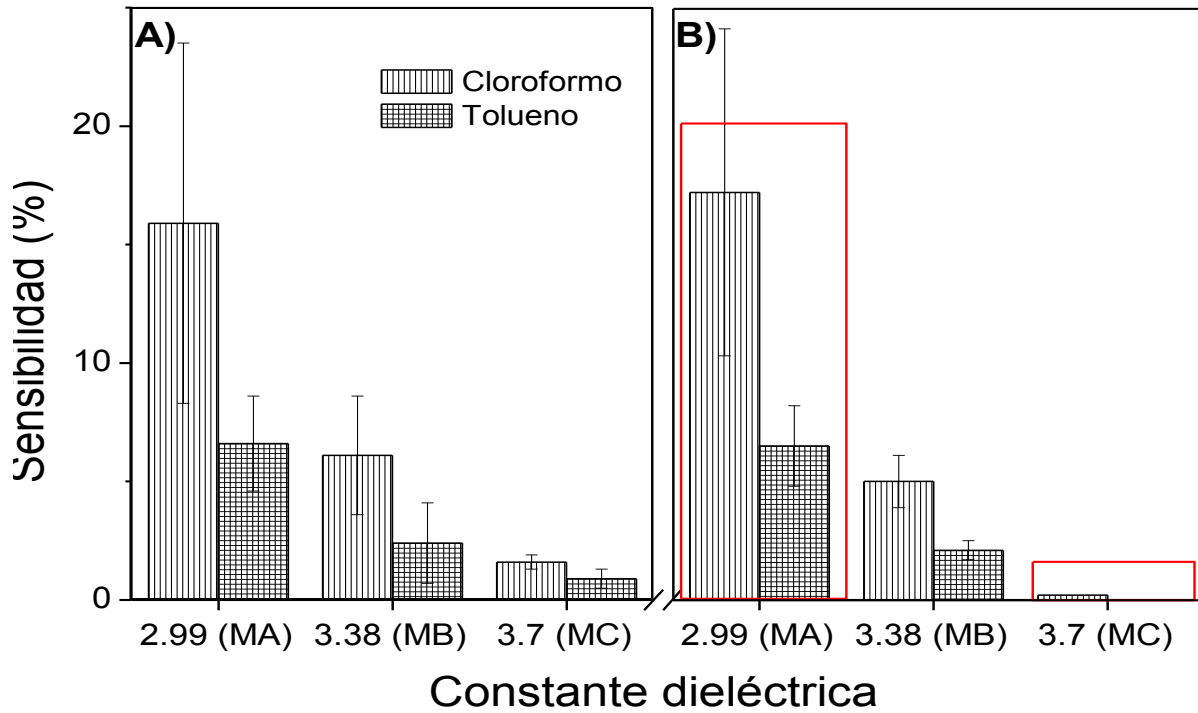


Figura 47. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de baja polaridad y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y B) 1% NTCPM.

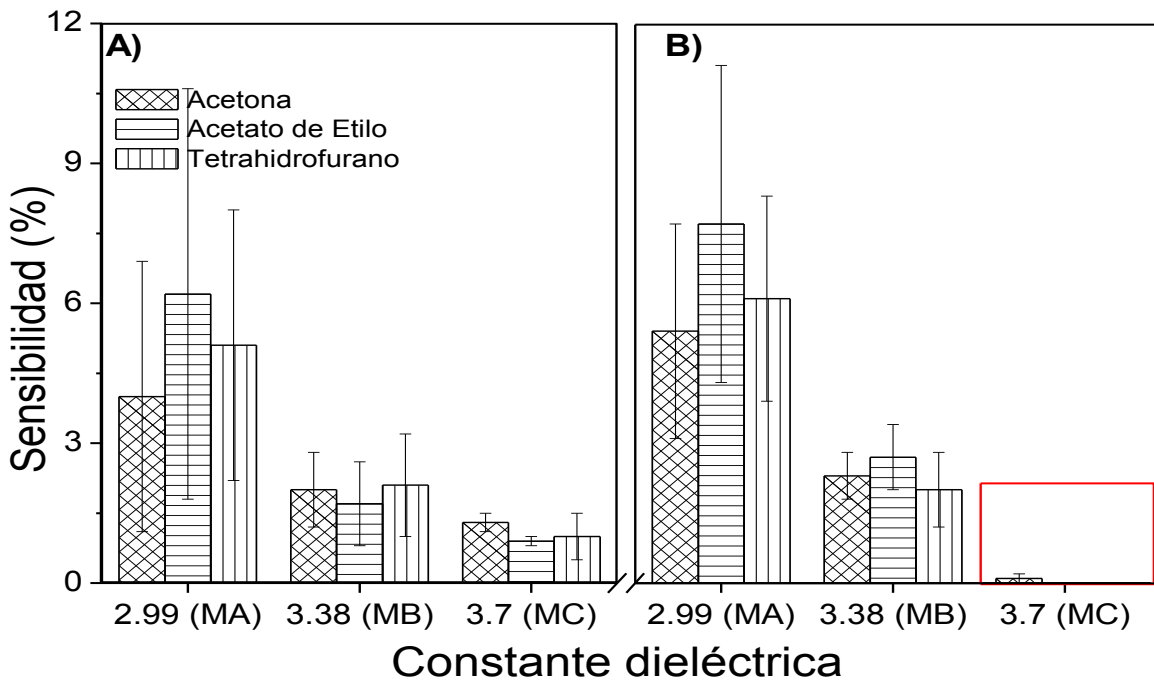


Figura 48. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de mediana polaridad y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y B) 1% NTCPM.

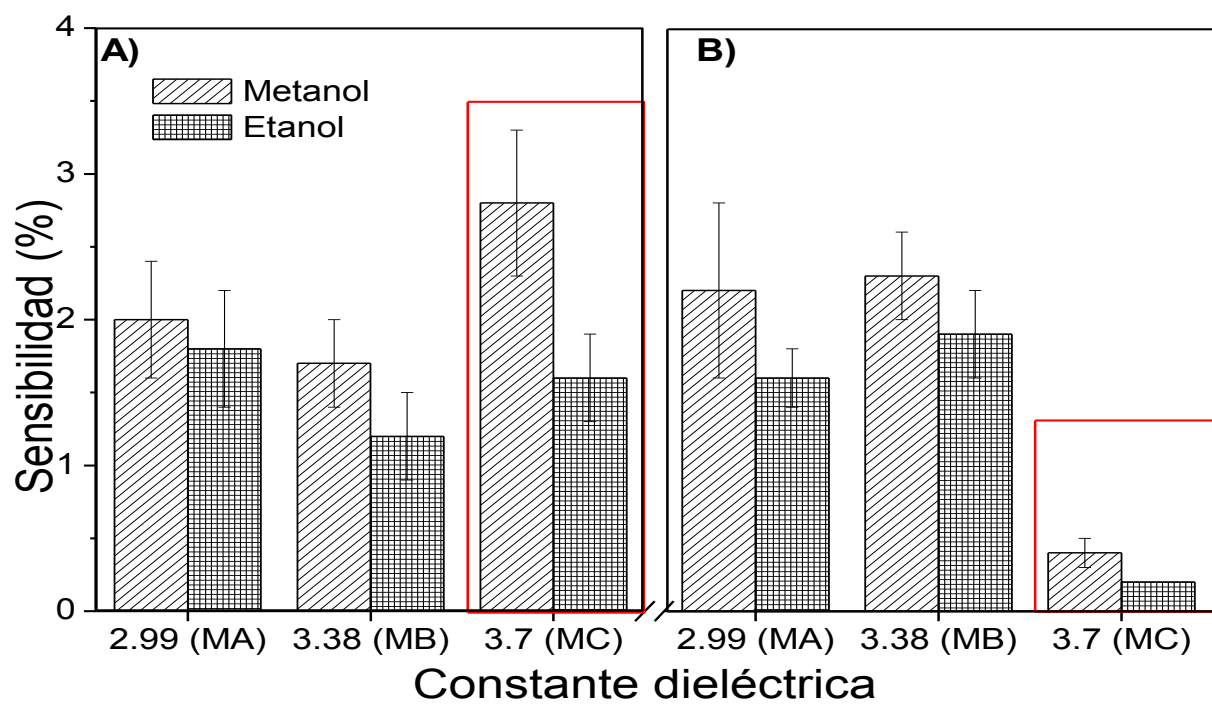


Figura 49. Relación entre %Sensibilidad hacia disolventes de polaridad alta y la constante dieléctrica de la matriz de CPC ( $K\Omega$ ) con: A) 0.5% de NTCPM y B) 1% NTCPM.

# **Capítulo 6 Conclusiones y recomendaciones**

Variando la composición de la matriz polimérica (resinas epóxicas) basada en aceites vegetales, así como la concentración de NTCMP, se obtuvo una gama de sensores para la detección de COV (disolventes) con diferentes polaridades, demostrando que la constante dieléctrica, es un parámetro de referencia para determinar la compatibilidad de una resina epóxica con el gas o vapor a sensar. Mostrando que NCPC-NTCPM con una misma concentración de carga, cambian su selectividad al modificar la composición de la matriz. No obstante, existe una sinergia de la selectividad tanto de los NTCPM como de la matriz polimérica. Además se plasmó que la funcionalización química de los NTCPM combinada con el uso de la dispersión ultrasónica y mezclado en solución, hacen un método adecuado para la obtención de NCPC-NTCPM.

Por otro lado, se concluye que a medida que la constante dieléctrica en la matriz aumenta, mayor es la compatibilidad con disolventes polares, logrando discriminar incluso entre aquellos muy semejantes como lo son los alcoholes metílico y etílico, lo cual hace a este tipo de sensores de gas atractivos para diversas áreas, como son la ambiental y de salud. Los tiempos de respuesta y de relajación mostrados por los CPC obtenidos en este proyecto, son cortos para todos los CPC-NTCPM, alrededor de 15 segundos y 2 minutos respectivamente, convirtiéndolos en buenos sensores para el sensado de la gama de disolventes probados. El desempeño de los CPC, es mejor en la mayoría de los casos para aquellos que presentan el menor contenido de carga (0.5% de NTCPM), corroborando que para la preparación de este tipo de compuestos el contenido de carga para alcanzar el umbral de percolación es bajo. Los CPC-NTCPM a base de ALE presentan una sensibilidad mayor conforme disminuye la polaridad del disolvente, mientras que los CPC-NTCPM con mayor contenido de ALEX en su matriz muestran un comportamiento contrario. En el diseño de CPC además de las

propiedades de la carga y su funcionalización, para mejorar la interacción con la matriz huésped, la funcionalización de la propia matriz, permite adaptar el compuesto para sensar el analito deseado. Tal es el caso del papel que juega el ALEX en los compuestos al hacerlos más sensibles a disolventes polares a medida que aumenta la constante dieléctrica. Los compuestos con un contenido del 0.5% de NTCPM y que presentan ALEX en la composición de su matriz lograron discernir entre la detección de metanol y etanol, aun cuando la polaridad de estos es semejante, y revelan tiempos de respuesta de 8 segundos y de recuperación de 50 segundos, lo que los convierte en buenos sensores para la detección de estos analitos.

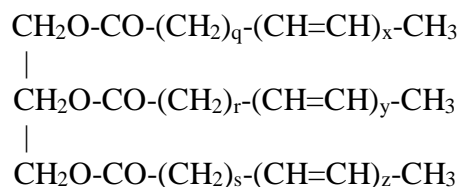
Todas las características mencionadas hacen de los NCPC-NTCPM obtenidos candidatos para ser utilizados en dispositivos portátiles para el sensado de gases debido además a su tamaño, bajo costo y consumo de energía al funcionar a temperatura ambiente.

Con el aumento de la conciencia sobre la necesidad de sustentabilidad, en el futuro, se espera que el uso de materias primas renovables basadas en la agricultura aumente, fomentando a la vez un mayor interés en investigación en esta área, y la potencialización de la agricultura. La perspectiva comercial a largo plazo de los productos basados en triglicéridos dependerá de su facilidad de uso, y la rentabilidad de los nuevos productos. Una propuesta es elaborar un arreglo de sensores y evaluarlo en mezclas y problemas reales, así como ampliar el abanico de disolventes a sensar para determinar el potencial de los sensores ya obtenidos. Además pudiera analizarse el límite inferior de detección de los CPC aptos para la detección de alcoholes.

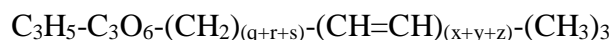
# Capítulo 7 Anexos

## 7.1 ANEXO 1. Cálculos para la caracterización del AL mediante <sup>1</sup>H-RMN.

La caracterización del AL mediante <sup>1</sup>H-RMN, implica la obtención de parámetros como son el *peso molecular (PM)*, *el número de dobles enlaces (DE)* y *el índice de Yodo (IY)*. Todos ellos calculados mediante variables obtenidas del espectro de <sup>1</sup>H-RMN correspondiente al AL (Ver [Figura 21](#)), y basados en la estructura química del AL (Ver [Figura 2](#)) generando la siguiente fórmula química desarrollada de partida ([Joseph-Nathan & Díaz T., 1970](#)).



De tal manera, que condensándola se obtiene la fórmula,



Por lo que el PM, está dado por la suma de los átomos que conforman la estructura condensada, es decir:

$$PM_{AL} = 173.1 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) + 45.1 \quad (1)$$

$$PM_{AL} = 218.2 + 14.072(q + r + s) + 26.038(x + y + z) \quad (2)$$

Dónde:  $(q+r+s)$  y  $(x+y+z)$  son las áreas bajo la curva correspondientes a los hidrógenos alílicos y vinílicos respectivamente, de las cuales la primera es incógnita por su dificultad para calcularla, mientras la segunda se determina de la [Figura 21](#). Por otro lado, el número de protones totales (T) presentes en una molécula de triglicérido, está dado por:

$$T = 5 + 2(q + r + s) + 2(x + y + z) + 9 \quad (3)$$

De manera, que despejando los hidrógenos alílicos  $(q+r+s)$  de la ecuación anterior, se tiene:



$$(q + r + s) = \frac{T-14-2(x+y+z)}{2} \quad (4)$$

Así pues, tanto la cantidad de hidrógenos totales T, como de vinílicos  $2*(X+Y+Z)$ , se obtienen del espectro de  $^1\text{H-RMN}$ , de acuerdo a las señales de cada tipo de hidrógeno reportadas en la [Tabla 10](#).

El procesamiento del espectro de  $^1\text{H-RMN}$  se lleva a cabo en el software MestRe Nova, en el cual se inicia el procedimiento corrigiendo la fase y línea base de forma automática, posterior a ello, se detectan los picos de forma manual y se integran, considerando como los primero de ellos, los correspondiente a los hidrógenos metílicos del glicerol, señales H y H', ubicadas entre 4.05 y 4.35 ppm.

Sin embargo, para poder determinarlos, es necesario conocer el área correspondiente a un solo hidrógeno bien identificado, como pudiera ser el del centro del glicerol, identificado como la señal I, no obstante, este se traslapa con la señal de los olefínicos (señal J), por lo que se consideran como base las señales de los 4 hidrógenos metílicos del glicerol localizada en 4.05-4.35 ppm, dividiendo la suma de las áreas entre 4 para obtenerla, es decir:

$$(H'+H)/4=(1+1.05)/4=0.512 \quad (5)$$

Con estos datos y las fórmulas, podemos determinar los hidrógenos metílicos de las cadenas de ácidos grasos, sustituyendo  $(q+r+s)$ , esto es la ec. (3) en la ec. (2), correspondiente al PM del aceite vegetal. Donde T es la suma del área de todas la señales dividida por el área correspondiente a un hidrógeno  $((H'+H)/4)$ .

$$T = \frac{J+I+H'+H+G+F+E+D+C+B+A}{(H'+H)/4} \quad (6)$$

$$T = \frac{7.17 + 2.05 + 3.82 + 3.09 + 5.72 + 3.21 + 21.4 + 2.66 + 2.46}{0.512} = \mathbf{100.64}$$

Y  $2(x+y+z)$ , está dada por las señales J e I, ya que se encuentran traslapadas, ubicada entre 5.2 y 5.5 ppm.

$$2(x + y + z) = \left[ \frac{J+I}{(H'+H)/4} \right] - 1 = \frac{7.17}{0.512} - 1 = 12.4 \quad (7)$$

Por lo tanto, los DE son el número de hidrógenos vinílicos (V) dividido por 2, ya que cada DE tiene 2  $^1\text{H}$  vecinos, es decir:

$$DE = \frac{x+y+z}{2} = \frac{12.4}{2} = \mathbf{6.2} \quad (8)$$

Mientras los metilénicos resultan de sustituir los valores calculados en la ecuación (4).

$$(Q + R + S) = \frac{T-14-V}{2} = \frac{100.64-14-6.5}{2} = 40.07 \quad (9)$$

Ahora bien, sustituyendo todos los valores (T, DE y hidrógenos metilénicos) en la fórmula del PM

$$PM_{AL-Sigma\ Aldrich} = 218.2 + 14.072(40.078) + 26.038(6.5)$$

$$\mathbf{PM_{AL-Sigma\ Aldrich}=951.31\ g/mol}$$

Experimentalmente, el número de DE se puede obtener haciendo reaccionar 100g de AV con el mismo número de moles de  $\text{I}_2$ , pues por cada DE se adicionará un mol de  $\text{I}_2$ ; de manera que el Índice o número de Yodo es la cantidad utilizada de  $\text{I}_2$  en g, debido a ello es representativo del número de DE presentes en un aceite, ya que es proporcional y está dado por la siguiente relación.

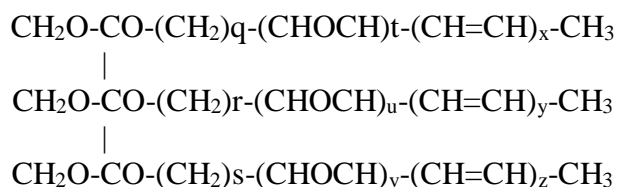
$$\text{Índice de Yodo} = g I_2 = \frac{PM_I * 100 \text{ g AV} * 2 * DE}{PM_{AV}} = \frac{126.91 * 100 * 2 * DE}{951.31} \quad (10)$$

Sin embargo, puesto que conocemos el número de DE, entonces podemos calcular el IY.

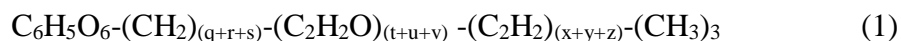
$$\text{Índice de Yodo} = \frac{12691 * 2 * 6.5}{951.31} = 173.42$$

## 7.2 ANEXO 2. Cálculos para la caracterización del ALE mediante <sup>1</sup>H-RMN.

El tratamiento para la caracterización del ALEs semejante al realizado para el AL. Inicia con la fórmula química semi desarrollada para un ALE sin epoxidar al 100% y se basan en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN perteneciente al ALE (Ver [Figura 25](#)).



Mostrando presencia tanto de DE (x+y+z), como de epóxidos (t+u+v), tal que, la fórmula condensada queda como:



De la cual se puede obtener el peso molecular en  $\text{gmol}^{-1}$  del aceite vegetal epoxidado, en función de las áreas de cada tipo de hidrógeno.

$$PM_{ALE} = 118.2 + 14.072(q + r + s) + 42(t + u + v) + 26.038(x + y + z) \quad (2)$$

Por otro lado, considerando el total de hidrógenos presentes en la estructura ALE y simplificando, se tiene ecuación (3).

$$T = 14 + 2(q + r + s) + 2(t + u + v) + 2(x + y + z) \quad (3)$$

De la cual, si se despeja (q+r+s), correspondiente a la cantidad de hidrógenos alílicos, los cuales no pueden ser determinados mediante el espectro, generando la ecuación (4).

$$(q + r + s) = T - 14 - 2[(t + u + v) + (x + y + z)] \quad (4)$$

Sustituyendo  $(q+r+s)$  en la ecuación (2), correspondiente al  $PM_{ALE}$  y simplificando, se obtiene la ecuación (5).

$$PM_{ALE} = 120 + 7.036T + 6w + 13.964e \quad (5)$$

Sabiendo que:

$$2(t + u + v) = e = \text{área correspondiente a los hidrógenos epóxicos} \quad (6)$$

$$2(x + y + z) = w = \text{área correspondiente a los hidrógenos vinílicos} \quad (7)$$

Considerando que el número de hidrógenos de cada tipo, se basa en el área de un hidrógeno bien conocido y que no sufre cambio durante la reacción, este puede ser el hidrógeno central del glicerol; sin embargo, su señal, se traslapa con aquella de los dobles enlaces, por lo que es imposible determinarla mediante la [Figura 25](#). Para ello, se considera la de los hidrógenos metílicos del glicerol, siendo K el área bajo la curva, correspondiente a éstos 4 hidrógenos (4.05-4.35 ppm). Por lo que N será el área correspondiente a un hidrógeno y la base de cálculo para el resto de los diferentes hidrógenos presentes en la estructura.

$$\frac{H-H'}{4} = \text{área de un hidrógeno en el espectro.} \quad (8)$$

Mientras que el número de hidrógenos de cada tipo se obtiene dividiendo el área correspondiente entre el área calculada para un hidrógeno y entre 2:

$$(t + u + v) = \frac{e}{2\left(\frac{H+H'}{4}\right)} = E = \text{número de hidrógenos epoxicos} \quad (9)$$

$$(x + y + z) = \frac{w}{2\left(\frac{H+H'}{4}\right)} = V = \text{número de hidrógenos vinilicos} \quad (10)$$

## 7.3 ANEXO 3. Artículos elaborados.

American Journal of Chemistry 2018, 8(5): 99-106  
DOI: 10.5923/j.chemistry.20180805.01

# Effective and Fast Epoxidation Reaction of Linseed Oil Using 50 wt% Hydrogen Peroxyde

E. Dehonor-Márquez<sup>1,2</sup>, J. F. Nieto-Alarcón<sup>1,2</sup>, E. Viguera-Santiago<sup>1</sup>, S. Hernández-López<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Desarrollo y Caracterización de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), Paseo Tollocan Esquina con Paseo Colón, s/n. Moderna de la Cruz, Toluca, México

<sup>2</sup> Student in the Materials Science Program, UAEM

**Abstract** Epoxidation of linseed oil was performed with peracetic acid formed *in situ* by the reaction of hydrogen peroxide and acetic acid in the presence of Amberlite 120H as catalyst, and toluene as solvent. Some variables were evaluated as temperature and the molar ratio and solution of aqueous hydrogen peroxide (30 and 50 wt%) for obtaining a maximum of yield and conversion of epoxidized oil. The characterization of conversion of double bonds (DB) to epoxy ring, the relative percentage of epoxidation and selectivity, were performed by <sup>1</sup>H-NMR and FTIR-HART. The conditions rendered a maximum epoxidation of 93.4%, a conversion of double bonds of 97% and a selectivity of 96.3% were obtained at 80°C, employing a molar ratio 1:1.5 of double bonds (DB) to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 wt%), 1:0.5 of DB to acetic acid, and 25 wt% of catalyst, in only 50 min and with a good reproducibility (±1.1%).

**Keywords** Epoxidation, Linseed oil, Acidic ion exchange resin

## 1. Introduction

Epoxides obtained from renewable sources [1-7] have application in a wide number of industrial and research processes: to obtain commercial products, and as reagents and intermediates used in the manufacture of polymers, resins, coatings, detergents, etc., generating a broad market and volume of consumption in the order of millions of tons per year. In this context, epoxidized vegetable oils (EVOs) [8-13] have been found viable due to their availability, low cost sustainability and non-toxicity; highlighting linseed oil, rapeseed oil and soybean oil for its higher production. The EVOs are commonly used as polyvinyl chloride (PVC) stabilizers, plasticizers [14], lubricants [15, 16], and starting materials to produce polyols [17-19], prepolymers [1, 20-24] and to synthesize polyurethane foams [25-29]. In addition, they are auxiliary agents used to improve the efficiency of linoleum production and the modification of other thermoset polymers [30-34].

The EVOs are usually produced at industrial scale with peroxycarboxylic acids formed *in situ* by reacting an organic acid as acetic acid, hydrogen peroxide and sulfuric acid [9, 35-

shernandezl@uaemex.mx (S. Hernández-López)

Published online at <http://journal.sagepub.org/chemistry>

Copyright © 2018 The Author(s). Published by Scientific & Academic Publishing

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International

License (CC BY). <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

widely investigated [9, 42-50]: temperature, stirring speed, concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, type (homogeneous and heterogeneous) and amount of catalyst, acid precursor of the peroxyacid (formic, acetic, oleic), formation *in situ* of peroxyacid or addition of a preformed peroxycarboxylic acid, use or not of solvent, etc. Of particular interest is the epoxidation reaction using a heterogeneous catalyst as Lipase B [51-55], Alumina [56], Amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> [57-61], and Amberlite 120H. This last is an acidic ion exchange resin [62-71], which has been widely evaluated in many epoxidation reactions and has presented a better selectivity, less side reactions, it is easily recoverable and reusable, in comparison with the use of sulfuric acid as catalyst which are also more polluting and complex to separate, in addition to generating higher probability of secondary reactions, thereby reducing

# Thermal Study of Aluminum Trifluoromethyl Sulfonate as Effective Catalyst for the Polymerization of Epoxidized Linseed Oil

Ethnice Dehonor Márquez<sup>1,2</sup>, Enrique Viguera Santiago<sup>1</sup>, Susana Hernández López<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Desarrollo y Caracterización de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), Paseo Tollocan Esquina con Paseo Colón, s/n. Moderna de la Cruz, Toluca, México

<sup>2</sup>Student in the Materials Science Program, UAEM

**Abstract** It was studied the Aluminum Trifluoromethyl Sulfonate ( $Al(OTf)_3$ ) as a very effective catalyst to polymerize Epoxidized Linseed Oil (ELO) in bulk, in a very wide range of temperatures, from room temperature (25°C) to the peak temperature of the exothermal curve of polymerization. Those temperatures and times of polymerization were depending on the amount of catalyst, which was evaluated in a very wide range of loads, from  $0.5 \times 10^{-3}$  to  $70 \times 10^{-3}$  molar percent. As an instance, a  $5.5 \times 10^{-3}$  molar percent of catalyst showed an exothermic curve from 82 to 187 °C with the peak temperature at 120.3 °C. This preparation allows to ELO polymerize at 25 °C in 24 hrs, at 60 °C in 1hr and at 80 °C in 20 min and only takes 7 min to polymerize at peak temperature. The study of the opening of the epoxy ring and polymerization of ELO was made by DSC and FTIR-HART analysis. Also was evidenced by <sup>1</sup>H-NMR that no side reactions are promoted by this catalyst at least in the first minutes of reaction.

**Keywords** Aluminum triflate, Oxirane aperture, Epoxidized linseed oil

## 1. Introduction

Epoxides (oxiranes) are functional groups reactive to a wide range of nucleophiles due to their angular tension and their C-O polar bond and are often used as starting materials and intermediates. Extrapolating to the epoxy resins, they can homopolymerize under acidic or basic conditions and/or with a variety of curing agents called curing agents or crosslinkers. Cured epoxy resins typically exhibit excellent thermal, mechanical, and thermal properties with low shrinkage properties so they are widely used as protectors, adhesives, composites, among others. On the other hand, with the demand for biopolymers and resins with practical applications, vegetable oils have been considered within renewable natural resources with high availability and low cost as an excellent alternative of high synthetic potential to produce biodegradable polymers. [1,2]. Epoxidized vegetable oils (EVO) have been prepared by the epoxidation of C=C double bonds of fatty acids using peracids. There is a lot of literature about this reaction [3-8] due the EVOs [9]

have been considered as intermediate reagents to generate other functional groups suitable [10-12] for the synthesis of polymers and they are industrially applied in the PVC industry as plasticizers. Among the most studied EVOs are epoxidized soybean oils (SBO) and epoxidized linseed oil (ELO) and are to date the only ones produced on an industrial scale. The content of oxirane groups depends on the type of vegetable oil (number of double bonds) [1] and the epoxidation method. EVOs can be polymerized by a cationic mechanism or can be used in UV curable systems efficiently at room temperature. The cationic polymerization performed at around 100°C may generate some lateral reactions [13,14]. While the Lewis acid catalyzed ring opening photo-polymerization is performed at room temperature using boron trihalides [15], peracids as fluorosulfonic acid [16,17] and strong acids [18], and salts of diaryliodonium [19]. However acids, peracids and strong acids are toxic and/or corrosive and generate many side reactions as described in [16,17]. The aluminum trifluoromethanesulfonate or aluminum triflate,  $Al(OTf)_3$ , a Lewis acid type catalyst that has been little studied for the opening of epoxy rings by amines [20] and by alcohols [21] in simple terminal epoxides (styrene oxide), finding that nucleophilic alcohol attacked the most hindered carbon atom

\* Corresponding author:  
shehander1@uaemex.mx (Susana Hernández López)

## 7.4 ANEXO 4. Participación en congresos.



VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Cuernavaca Mor. a 10 de marzo de 2017

**A quien corresponda**

**PRESENTE**

El Comité Organizador del VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales otorga la presente

### **CONSTANCIA**

a:

Ethnice Dehonor Márquez

quien presentó la contribución **Obtención de aceite de linaza epoxidado para la producción de resinas epóxicas**, de los autores: Ethnice Dehonor Márquez, Susana Hernández López y Enrique Viguera Santiago en el VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales celebrado en la Ciudad de Cuernavaca Mor. del 8 al 10 de marzo de 2017.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Socorro Valdez Rodríguez'.

**Dra. Socorro Valdez Rodríguez**  
Instituto de Ciencias Físicas  
Universidad Nacional Autónoma de México





VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Cuernavaca Mor. a 10 de marzo de 2017

**A quien corresponda**

**PRESENTE**

El Comité Organizador del VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales otorga la presente

**CONSTANCIA**

a:

Ethnice Dehonor Márquez

quien presentó la contribución **Evaluación de los Parámetros de Sensado de Compuestos Poliméricos con ntcpm Respecto a la Composición de la Matriz Polimérica a Base de Aceites de Linaza Xilitolado y Epoxidado.**, de los autores: Ethnice Dehonor Márquez, Susana Hernández López y Enrique Viguera Santiago en el VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales celebrado en la Ciudad de Cuernavaca Mor. del 8 al 10 de marzo de 2017.

**Dra. Socorro Valdez Rodríguez**  
Instituto de Ciencias Físicas  
Universidad Nacional Autónoma de México



INNOVATION MATCH MX 2016-2017

2º Foro Internacional de  
Talento Mexicano



CDMX  
CIUDAD DE MÉXICO



## OTORGA EL PRESENTE RECONOCIMIENTO A:

### ETHNICE DEHONOR

ETHNICE DEHONOR MÁRQUEZ, SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ, ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO

Por su valiosa participación como Ponente con el trabajo titulado:  
Evaluación De Los Parámetros De Censado De Compuestos Poliméricos Con Ntcpm, Respecto A La  
Composición De La Matriz Polimérica A Base De Aceites De Linaza Xilitolado Y Epoxidado

En el Segundo Foro Internacional de Talento Mexicano Innovación Match Mx  
Llevandose a cabo los días 31 de Mayo, 1 y 2 de Junio del 2017 en CDMX.

Dr. Eduardo A. Ramírez González  
COORDINADOR GENERAL DE IMMX

Dr. Hegel Cortés Miranda  
Director General de Innovación SECITI  
Ciudad de México

DESARROLLANDO LA INDUSTRIA VERDE INNOVADORA



**SIMPOSIO INTERNACIONAL  
CIENCIA DE MATERIALES Y  
EQUIDAD DE GÉNERO**

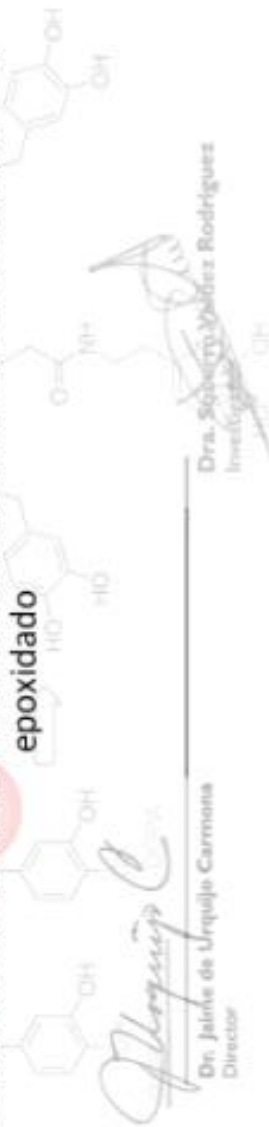


**CONSTANCIA**

Ethnice Dehonor M., Susana Hernández L., Enrique Vigueras S.

Por la contribución

Evaluación de los parámetros de sensado de compuestos poliméricos de nanotubos de carbono y biopolímeros derivados de aceites de linaza xilitolado y epoxidado



"Por una cultura hacia la equidad"

Cuernavaca Morelos a 7-9 de marzo del 2018



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"

C-UPIBI-0738/2018

**International Congress on Transdisciplinary  
Nanoscience and Nanotechnology  
CERTIFICATE OF PARTICIPATION**



awarded to:

**Ethnice Dehonor Márquez, Susana Hernández López,  
Enrique Viguera Santiago and Roberto López Ramírez**



**ICTNN 2018**

International Congress  
on Transdisciplinary  
Nanoscience & Nanotechnology

in honor of your participation titled:

**Sensing of Solvents with Conductive Polymeric Bio-Composites Based on Linseed  
Oil and Carbon Nanotubes**

presented in the International Congress on Transdisciplinary  
Nanoscience and Nanotechnology

Mexico City, October 28-31, 2018

**Dra. María Guadalupe Ramirez Sotelo**  
Directora de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biología

# **Referencias bibliográficas**

- Adhikari, B., & Majumdar, S. (2004). Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, 29, 699–766. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002>
- Alam, J., Alam, M., Raja, M., Abduljaleel, Z., & Dass, L. A. (2014). MWCNTs-reinforced epoxidized linseed oil plasticized polylactic acid nanocomposite and its electroactive shape memory behaviour. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(11), 19924–19937. <https://doi.org/10.3390/ijms151119924>
- Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F., & Ahmad, S. (2014). Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>
- Albarrán-Preza, E., Corona-Becerril, D., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2016). Sweet polymers: Synthesis and characterization of xylitol-based epoxidized linseed oil resins. *European Polymer Journal*, 75, 539–551. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.025>
- Alshammari, A. S. (2018). Carbon-based polymer nanocomposites for sensing applications. In *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications* (pp. 331–360). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813574-7.00014-9>
- Armylisasa, A. H. N., Hazirahb, M. F. S., Yeonga, S. K., & Hazimaha, A. H. (2017). Modification of olefinic double bonds of unsaturated fatty acids and other vegetable oil derivatives via epoxidation: A review. *Grasas y Aceites*, 68(1), 1–11. <https://doi.org/10.3989/gya.0684161>
- Bari, S. S., Chatterjee, A., & Mishra, S. (2016). Biodegradable polymer nanocomposites: An overview. *Polymer Reviews*, 56(2), 287–328. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1118123>
- Bassett, A. W., La Scala, J. J., & Stanzione, J. F. (2016). Richard P. Wool's contributions to sustainable polymers from 2000 to 2015. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.43801>
- Biçer, A., & Sar, A. (2012). Synthesis and thermal energy storage properties of xylitol pentastearate



- and xylitol pentapalmitate as novel solid-liquid PCMs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.03.014>
- Biermann, U., Bornscheuer, U., Meier, M. A. R., Metzger, J. O., & Schäfer, H. J. (2011). Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(17), 3854 – 3871. <https://doi.org/10.1002/anie.201002767>
- Billmeyer, F. W., & Wiley, J. (1984). *Textbook of Polymer Science. Chemical And Engineering New* (Third edit). United States of America: Wiley-Interscience. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(72\)90126-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(72)90126-7)
- Biswas, A., Cheng, H. N., Klasson, K. T., Liu, Z., Berfield, J., & Ayorinde, F. O. (2014). Direct polymerization of vernonia oil through cationic means. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(12), 2111–2116. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2551-x>
- Biswas, A., Liu, Z., & Cheng, H. N. (2016). Polymerization of epoxidized triglycerides with fluorosulfonic acid. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 21(1), 85–93. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2016.1110353>
- Bobade, S. K., Paluvai, N. R., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2016). Bio-based Thermosetting Resins for Future Generation : A Review, 2559(May). <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1185624>
- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2014). Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin (IR-120) as a catalyst. *Energy Procedia*, 54(0361), 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.249>
- Bouvree, A., Feller, J. F., Castro, M., Grohens, Y., & Rinaudo, M. (2009). Conductive Polymer nano-bioComposites (CPC): Chitosan-carbon nanoparticle a good candidate to design polar vapour sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 138(1), 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.022>

- Bueno-Ferrer, C., Burgos, N., & Jiménez, A. (2014). Vegetable oils as platform chemicals for synthesis of thermoplastic bio-based polyurethanes. In *Vegetable Oils as Platform Chemicals for Synthesis of Thermoplastic* (pp. 1–17).
- Bueno-Ferrer, C., Garrigós, M. C., & Jiménez, A. (2010). Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2207–2212. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.027>
- Callister, W. (1997). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Tercera Ed). Spain: Reverté.
- Calvo-Correas, T., Mosiewicki, M. A., Corcuera, M. A., Eceiza, A., & Aranguren, M. I. (2015). Linseed Oil-Based Polyurethane Rigid Foams: Synthesis and Characterization. *Journal of Renewable Materials*, 3(1). <https://doi.org/10.7569/JRM.2014.634132>
- Carbonell-Verdu, a., Bernardi, L., Garcia-Garcia, D., Sanchez-Nacher, L., & Balart, R. (2015). Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil. *European Polymer Journal*, 63, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.043>
- Castro, M., Kumar, B., Feller, J. F., Haddi, Z., Amari, A., & Bouchikhi, B. (2011). Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 159(1), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.073>
- Chaleat, C. M., Nikolic, M., Truss, R. W., Tan, I., McGlashan, S. A., & Halley, P. J. (2012). Thermoplastic Starch Polymer Blends and Nanocomposites. In *In Biobased Monomers, Polymers, and Materials* (pp. 323–334). Washington, DC: ACS Symposium Series.
- Chang, C. W., & Lu, K. T. (2013). Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76, 1024–1031. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.020>



- Chen, J., Soucek, M. D., Simonsick, W. J., & Celikay, R. W. (2002). Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil. *Polymer*. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00404-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00404-4)
- Chen, R., Zhang, C., & Kessler, M. R. (2014). Polyols and polyurethanes prepared from epoxidized soybean oil ring-opened by polyhydroxy fatty acids with varying oh numbers. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.41213>
- Chen, R., Zhang, C., & Kessler, M. R. (2015). Polyols and polyurethanes prepared from epoxidized soybean oil ring-opened by polyhydroxy fatty acids with varying OH numbers. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(1). <https://doi.org/10.1002/app.41213>
- Chow, W. S., Tan, S. G., Ahmad, Z., Chia, K. H., Lau, N. S., & Sudesh, K. (2014). Biodegradability of Epoxidized Soybean Oil Based Thermosets in Compost Soil Environment. *Journal of Polymers and the Environment*, *22*(1), 140–147. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0615-x>
- Chua, S. C., Xu, X., & Guo, Z. (2012). Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers. *Process Biochemistry*, *47*, 1439–1451. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.05.025>
- Cooney, T. (2009). *Epoxidised Resins from Natural Renewable Resources*. University of Southern Queensland.
- Crivello, J. V. (1999). The Discovery and Development of Onium Salt. *Journal of Polymer Science*, *37*, 4241–4254.
- Crivello, J. V. (2008). Effect of temperature on the cationic photopolymerization of epoxides. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, *45*(8), 591–598. <https://doi.org/10.1080/10601320802168710>
- Cruz-Aldaco, K., Montañez-Sáenz, J. C., Aguilar-González, C. N., Sáenz-Galindo, A., Gámez-Escobedo, I. A., & Flores-Loyola, E. (2015). Obtención de aceite epoxidado de semilla de

algodón utilizando un ácido débil, 6(4), 11–18. Retrieved from [http://www.exeedu.com/publishing.cl/av\\_cienc\\_ing/](http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/)

Cui, L. J., Wang, Y. Bin, Xiu, W. J., Wang, W. Y., Xu, L. H., Xu, X. B., ... Geng, H. Z. (2013). Effect of functionalization of multi-walled carbon nanotube on the curing behavior and mechanical property of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. *Materials and Design*, 49, 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.050>

D. Bradley, G. W., & Michelle Lawton. (2005). Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 3(18), 3269. <https://doi.org/10.1039/b508924g>

Daniel, L., Rasrendra, C. B., Kloekhorst, A., Broekhuis, A. A., Manurung, R., & Heeres, H. J. (2014). Application of metal triflate catalysts for the trans-esterification of *Jatropha curcas* L. oil with methanol and higher alcohols. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(2), 325–336. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2364-3>

Danov, S. M., Kazantsev, O. A., Esipovich, A. L., Belousov, A. S., Rogozhin, A. E., & Kanakov, E. A. (2017). Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catal. Sci. Technol.*, 7(17), 3659–3675. <https://doi.org/10.1039/C7CY00988G>

Das, R., Biswas, S., Bandyopadhyay, R., & Pramanik, P. (2013). Polymerized linseed oil coated quartz crystal microbalance for the detection of volatile organic vapours. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 185(2), 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.012>

de Haro, J. C., Izarra, I., Rodríguez, J. F., Pérez, Á., & Carmona, M. (2016). Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid. *Journal of Cleaner Production*, 138, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.015>

Dehonor-Márquez, E. (2015). *Efecto de la estructura de la matriz de compuestos poliméricos con*

*negro de carbono, en el sentido de disolventes*. Universidad Autónoma Del Estado De México.

Dehonor Márquez, E., Viguera Santiago, E., & Hernández López, S. (2019). Thermal Study of Aluminum Trifluoromethyl Sulfonate as Effective Catalyst for the Polymerization of Epoxidized Linseed Oil, *9*(1), 1–7. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20190901.01>

Dehonor Mázquez, E., Viguera Santiago, E., Ramirez Jimenez, A., & Hernández López, S. (2018). Sensing parameters as a function of the chemical structure and thickness of two poly(styrene)-type based composites with carbon black. *Superficies y Vacío*, *31*(1), 10–15.

Deka, H., & Karak, N. (2011). Bio-based hyperbranched polyurethane/clay nanocomposites: Adhesive, mechanical, and thermal properties. *Polymers for Advanced Technologies*. <https://doi.org/10.1002/pat.1603>

Dias Filho, N. L., De Aquino, H. A., Pires, G., & Caetano, L. (2006). Relationship between the dielectric and mechanical properties and the ratio of epoxy resin to hardener of the hybrid thermosetting polymers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *17*(3), 533–541. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000300016>

Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2014). Epoxidized soybean Oil/ZnO biocomposites for soft tissue applications: Preparation and characterization. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/am505385n>

Ebnesajjad, S. (2013). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics properties , processing , and applications*. United States of America: Elsevier.

Espumlátex. (2018). Boletín especial UTECH EUROPE 2018: Innovación tecnología, tendencias, industrias, mercados estratégicos, nuevos productos. Retrieved from <https://www.espumlatex.com.co/wp-content/uploads/2018/07/Boletín-Especial-UTECH-Europa-2018.pdf>

Fenollar, O., Garcia-Sanoguera, D., Sanchez-Nacher, L., Lopez, J., & Balart, R. (2010). Effect of the

- epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols. In *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4520-6>
- Floros, M. C., Leão, A. L., & Narine, S. S. (2014). Vegetable oil derived solvent, and catalyst free “click chemistry” thermoplastic polytriazoles. *BioMed Research International*, 2014, 792901. <https://doi.org/10.1155/2014/792901>
- Fringuelli, F., Pizzo, F., Tortoioli, S., Vaccaro, L., & Processes, K. R. C. P. (2004). of 1, 2-Epoxides by 2-Picolylamine : A Key Step in the Synthesis of Ionic Liquids Ionic liquids ( ILs ), due to the ease of tuning their physical properties , represent an intriguing alternative to common organic reaction media . 1 Since 1999 a variety t, 7745–7747.
- Gaikwad, M. S., Gite, V. V., Mahulikar, P. P., Hundiwale, D. G., & Yemul, O. S. (2015). Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil. *Progress in Organic Coatings*. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.014>
- Galià, M., Montero de Espinosa, L., Ronda, J. C., Lligadas, G., & Cádiz, V. (2010). Vegetable oil-based thermosetting polymers. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(1), 87–96. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900096>
- Gamage, P. K., O'Brien, M., & Karunanayake, L. (2009). Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - Optimised to industrial scale. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*. <https://doi.org/10.4038/jnsfsr.v37i4.1469>
- Gandini, A., & Belgacem, M. N. (2012). The State of the Art of Polymers from Renewable Resources. In *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications* (pp. 71–85). <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00004-5>
- Gandini, A., & Belgacem, M. N. (2013). The State of the Art of Polymers from Renewable Resources. In *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics* (pp. 71–85). Elsevier. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00004-5>

- Gandini, A., & Lacerda, T. M. (2015). From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science*, 48, 1–39. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>
- Garrison, T. F., Murawski, A., & Quirino, R. L. (2016). Bio-based polymers with potential for biodegradability. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym8070262>
- Ghaffari-Moghaddam, M., & Eslahi, H. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial properties of a novel nanocomposite based on polyaniline/polyvinyl alcohol/Ag. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.011>
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., & Pradhan, N. C. (2007). Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chemical Engineering Science*. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.038>
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., & Pradhan, N. C. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.004>
- Grady, B. P. (2011). *Carbon Nanotube - Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*.
- Hangarter, C. M., Chartuprayoon, N., Hernández, S. C., Choa, Y., & Myung, N. V. (2013). Hybridized conducting polymer chemiresistive nano-sensors. *Nano Today*. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.12.005>
- Helou, M., Miserque, O., Brusson, J. M., Carpentier, J. F., & Guillaume, S. M. (2010). Metal triflates as highly stable and active catalysts for the “immortal” ring-opening polymerization of trimethylene carbonate. *ChemCatChem*, 2(3), 306–313. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900279>
- Honeychurch, K. C., Boujtita, M., Davis, F., Higson, S. P. J., Metters, J. P., Banks, C. E., ... Andreu, V. (2014). *Nanosensors for Chemical and Biological Applications*. *Nanosensors for Chemical*

*and Biological Applications*. Elsevier.

Janković, M. R., Sinadinović-Fišer, S. V., & Govedarica, O. M. (2014). Kinetics of the epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion-exchange resin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(22), 9357–9364. <https://doi.org/10.1021/ie500876a>

Joseph-Nathan, P., & Díaz T., E. (1970). *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear* (1a ed.). México: Limusa-Wiley.

Kalita, H., & Karak, N. (2013). Epoxy modified bio-based hyperbranched polyurethane thermosets. *Designed Monomers and Polymers*, 16(5), 447–455. <https://doi.org/10.1080/15685551.2012.747163>

Karak, N. (2012). Vegetable oil-based polymer nanocomposites. In Woodhead Publishing Limited (Ed.), *Vegetable Oil-Based Polymers* (pp. 271–309). <https://doi.org/10.1533/9780857097149.271>

Karger-Kocsis, J., & Kéki, S. (2015). Recent advances in shape memory epoxy resins and composites. In *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions* (pp. 822–841). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26434-1.00027-1>

Kausar, A., Rafique, I., & Muhammad, B. (2016). Review of Applications of Polymer/Carbon Nanotubes and Epoxy/CNT Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(11), 1167–1191. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1163588>

Kiatsimkul, P., Suppes, G. J., Hsieh, F., Lozada, Z., & Tu, Y.-C. (2008). Preparation of high hydroxyl equivalent weight polyols from vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 27(3), 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.09.006>

Krupa, I., Prokes, J., Krivka, I., & Spitalsky, Z. (2011). Composites and Nanocomposites. In *Handbook of Multiphase Polymer Systems* (pp. 425–477).

- Kumar, B., Castro, M., & Feller, J. F. (2012). Poly(lactic acid)–multi-wall carbon nanotube conductive biopolymer nanocomposite vapour sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *161*(1), 621–628. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2011.10.077>
- Kumar, B., Feller, J. F., Castro, M., & Lu, J. (2010). Conductive bio-Polymer nano-Composites (CPC): Chitosan-carbon nanotube transducers assembled via spray layer-by-layer for volatile organic compound sensing. *Talanta*, *81*(3), 908–915. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.036>
- Li, Y., & Sun, X. S. (2015). Synthesis and characterization of acrylic polyols and polymers from soybean oils for pressure-sensitive adhesives. *RSC Adv.*, *5*(55), 44009–44017. <https://doi.org/10.1039/C5RA04399A>
- Ling, X., Wei, Y., Zou, L., & Xu, S. (2014). Functionalization and dispersion of multiwalled carbon nanotubes modified with poly-l-lysine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *443*, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.053>
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Biermann, U., & Metzger, J. O. (2006). Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, *44*(1), 634–645. <https://doi.org/10.1002/pola.21201>
- Lozada, Z., Suppes, G., Tu, Y., & Hsieh, F. (2009). SLozada, Z., Suppes, G., Tu, Y., & Hsieh, F. (2009). Soy-Based Polyols from Oxirane Ring Opening by Alcoholysis Reaction. *Journal OfAppliedPolymer Science*, *113*(Apr.), 2552–2560. <https://doi.org/10.1002/app.30209>
- Lozada, Z., Suppes, G., Tu, Y., & Hsieh, F. (2009). Soy-Based Polyols from Oxirane Ring Opening b. *Journal OfAppliedPolymer Science*, *113*(Apr.), 2552–2560. <https://doi.org/10.1002/app.30209>
- Lu, J., Feller, J. F., Kumar, B., Castro, M., Kim, Y. S., Park, Y. T., & Grunlan, J. C. (2011). Chemo-sensitivity of latex-based films containing segregated networks of carbon nanotubes. *Sensors*

*and Actuators B: Chemical*, 155(1), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.11.017>

Lye, Y. N., & Salimon, J. (2015). Synthesis and physicochemical properties of partially and fully epoxidized methyl linoleate derived from jatropha curcas oil. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2584-1>

Ma, P., Li, T., Wu, W., Shi, D., Duan, F., Bai, H., ... Chen, M. (2014). Novel poly(xylitol sebacate)/hydroxyapatite bio-nanocomposites via one-step synthesis. *Polymer Degradation and Stability*, 110, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.014>

Marcano Serramo, M. B. (2008). *Obtención de polioles a partir de aceites vegetales para la fabricación de poliuretano*. Universidad Simón Bolívar.

Matharu, A. S., Ding, C., Shuttleworth, P. S., Clark, J., & Makin, S. (2015). New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chemistry*, 17(7), 4000–4008. <https://doi.org/10.1039/C5GC00912J>

Matyjaszewski, Krzysztof and Moller, M. (2012). *Polymer Science : a Comprehensive Reference* (12th ed., Vol. 10). Spain: Elsevier.

Mazzon, E., Habas-Ulloa, A., & Habas, J. P. (2015). Lightweight rigid foams from highly reactive epoxy resins derived from vegetable oil for automotive applications. *European Polymer Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.064>

Meshram, P. D., Puri, R. G., & Patil, H. V. (2011). Epoxidation of wild safflower (*Carthamus oxyacantha*) oil with peroxy acid in presence of strongly acidic cation exchange resin IR-122 as catalyst. *International Journal of ChemTech Research*.

Milani, A., Zanetti, J., Castiglioni, C., Di Dedda, E., Radice, S., Canil, G., & Tonelli, C. (2012). Intramolecular and intermolecular OH ...O and OH ...F interactions in perfluoropolyethers with polar end groups: IR spectroscopy and first-principles calculations. *European Polymer Journal*, 48(2), 391–403. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.11.022>



- Milchert, E., Malarczyk-Matusiak, K., & Musik, M. (2016). Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: A review. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18(3), 128–133. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0059>
- Milchert, E., & Smagowicz, A. (2009). The Influence of Reaction Parameters on the Epoxidation of Rapeseed Oil with Peracetic Acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(12), 1227–1233. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1455-7>
- Mindaryani, A., & Rahayu, S. S. (2010). Epoxidation of candlenut oil. In *ICCCE 2010 - 2010 International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Proceedings*. <https://doi.org/10.1109/ICCCENG.2010.5560371>
- Moniruzzaman, M., & Winey, K. I. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39(16), 5194–5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
- 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/10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020>
- Moreno Marcelino, J. E., Viguera Santiago, E., López Téllez, G., & Hernández López, S. (2014). Chemical functionalization of carbon nanotubes and its effects on electrical conductivity. *Journal of Nano Research*, 28, 51–61. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.28.51>
- Mosiewicki, M. a., & Aranguren, M. I. (2013). A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*, 49(6), 1243–1256. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.034>
- Mungroo, R., Pradhan, N. C., Goud, V. V., & Dalai, A. K. (2008). Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(9), 887–896. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1277-z>

- Musik, M., & Milchert, E. (2017). Selective epoxidation of sesame oil with peracetic acid. *Molecular Catalysis*, 433, 170–174. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.02.012>
- Narute, P., Rao, G. R., Misra, S., & Palanisamy, A. (2015). Modification of cottonseed oil for amine cured epoxy resin: Studies on thermo-mechanical, physico-chemical, morphological and antimicrobial properties. *Progress in Organic Coatings*, 88, 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.07.015>
- Noreen, A., Zia, K. M., Zuber, M., Tabasum, S., & Zahoor, A. F. (2016). Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Progress in Organic Coatings*, 91, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018>
- Öchsner, A.; Silva, L.F.M.; Altenbach, H. (2010). *Advances in Natural Polymers Composites and Nanocomposites*. Springer (Vol. 18). Springer. Retrieved from <http://www.springer.com/series/8611>
- Omonov, T. S., & Curtis, J. M. (2016). Plant Oil-Based Epoxy Intermediates for Polymers. In *Bio-based Plant Oil Polymers and Composites* (pp. 99–125). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-35833-0/00007-4>
- Ormondroyd, G. A. (2015). Adhesives for wood composites. In *Wood Composites* (pp. 47–66). <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-454-3.00003-2>
- Paluvai, N. R., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2014). Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(16), 1723–1758. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.919658>
- Petrovic, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, 48(1), 109–155. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>
- Petrović, Z. S., Zlatanić, A., Lava, C. C., & Sinadinović-Fišer, S. (2002). Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - Kinetics and side reactions. *European*

*Journal of Lipid Science and Technology*. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200205\)104:5<293::AID-EJLT293>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200205)104:5<293::AID-EJLT293>3.0.CO;2-W)

Prileschajew, N., & Greenlee, S. O. (2013). Epoxy Resins. In *Reactive Polymers Fundamentals and Applications. A Concise Guide to Industrial Polymers* (pp. 139–240). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3149-7.00003-6>

Qi, H., Liu, J., Pionteck, J., Pötschke, P., & Mäder, E. (2015). Carbon nanotube-cellulose composite aerogels for vapour sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 213, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.067>

Qu, L., Lee, K. M., & Dai, L. (2006). Functionalization and applications of carbon nanotubes. In *Carbon Nanotechnology* (pp. 191–234). <https://doi.org/10.1016/B978-044451855-2/50011-5>

Rajkiewicz, M., Tyszkiewicz, W., & Wertejuk, Z. (2014). *Chemistry and physics of complex materials. Concepts and Applications* (1st ed.). Toronto: Apple Academic Press.

Ramírez-Jiménez, A., Hernández-López, S., & Viguera-Santiago, E. (2015). Conductive Polymeric Composites Based on Multiwalled Carbon Nanotubes and Linseed Oil Functionalized and Cross-Linked with Diacetylenes from Propargyl Alcohol. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2015/531249>

Rios, L. A. (2003). *Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols*. University of Technology RWTH-Aachen, Germany.

Rios, L. A., Echeverri, D. A., & Franco, A. (2011). Epoxidation of jatropha oil using heterogeneous catalysts suitable for the Prileschajew reaction: Acidic resins and immobilized lipase. *Applied Catalysis A: General*, 394(1–2), 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.033>

Ruseckaite, R. A., Ciannamea, E. M., Altuna, F. I., Sagües, M. F., Martucci, J. F., Saumell, C., & Stefani, P. M. (2011). *Materiales poliméricos y adhesivos sostenibles basados en soja*.

Argentina.

Sadasivuni, K. K., Ponnammma, D., Kim, J., Cabibihan, J.-J., & AlMaadeed, M. A. (2017). *Biopolymer Composites in Electronics* (1a ed.). Elsevier.

Sammaiah, A., Venkata Padmaja, K., & Badari Narayna Prasad, R. (2014). Synthesis of Epoxy Jatropa Oil and its Evaluation for Lubricant Properties. *Journal of Oleo Science J. Oleo Sci*, 63(6), 637–643. <https://doi.org/10.5650/jos.ess13172>

Samper, M. D., Fombuena, V., Boronat, T., García-Sanoguera, D., & Balart, R. (2012). Thermal and mechanical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2041-y>

Samper, M. D., Petrucci, R., Sanchez-Nacher, L., Balart, R., & Kenny, J. M. (2015). Properties of composite laminates based on basalt fibers with epoxidized vegetable oils. *Materials & Design*, 72, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.02.002>

Samper, M. D., Petrucci, R., Sánchez-Nacher, L., Balart, R., & Kenny, J. M. (2015). New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics. *Composites Part B: Engineering*, 71, 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.11.034>

Santiago, E. V., López, S. H., Escobar, C. H., Contreras, A. Z., & Farías, J. R. (2014). Thickness effect on the solvent sensing parameters of carbon black-polymer composites. *Procedia Engineering*, 87, 184–187. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.614>

Selvam, S., Pithapuram, M. V., Victor, S. P., & Muthu, J. (2015). Injectable in situ forming xylitol–PEG-based hydrogels for cell encapsulation and delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.043>

Seniha Güner, F., Yağcı, Y., & Tuncer Erciyes, A. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 633–670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>

- Serneck, M., & Kamke, F. A. (2007). Application of dielectric analysis for monitoring the cure process of phenol formaldehyde adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(7), 562–567. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2006.10.004>
- Sharma, V., Banait, J. S., & Kundu, P. P. (2008). Spectroscopic characterization of linseed oil based polymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(22), 8566–8571. <https://doi.org/10.1021/ie800415z>
- Sharma, V., & Kundu, P. P. (2008). Condensation polymers from natural oils. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33(12), 1199–1215. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.004>
- Sharmin, E., Ashraf, S. M., & Ahmad, S. (2007). Synthesis, characterization, antibacterial and corrosion protective properties of epoxies, epoxy-polyols and epoxy-polyurethane coatings from linseed and Pongamia glabra seed oils. *International Journal of Biological Macromolecules*, 40(5), 407–422. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2006.10.002>
- Sharmin, E., Zafar, F., Akram, D., Alam, M., & Ahmad, S. (2015). Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. *Industrial Crops and Products*, 76, 215–229. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.022>
- Siljander, S., Keinänen, P., Rätty, A., Ramakrishnan, K. R., Tuukkanen, S., Kunnari, V., ... Kanerva, M. (2018). Effect of surfactant type and sonication energy on the electrical conductivity properties of nanocellulose-CNT nanocomposite films. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(6). <https://doi.org/10.3390/ijms19061819>
- Stemmelen, M., Pessel, F., Lapinte, V., Caillol, S., Habas, J. P., & Robin, J. J. (2011). A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 49(11), 2434–2444. <https://doi.org/10.1002/pola.24674>
- Stenberg, C., Svensson, M., & Johansson, M. (2005). A study of the drying of linseed oils with

- different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL). *Industrial Crops and Products*, 21(2), 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.002>
- Sun, G., Chen, G., Liu, Z., & Chen, M. (2010). Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/carbon nanotube composites. *Carbon*, 48(5), 1434–1440. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.037>
- Taherian, R. (2018). The Theory of Electrical Conductivity. In *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications* (pp. 1–18). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812541-0.00001-x>
- Tan, S. G., & Chow, W. S. (2010). Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(15), 1581–1590. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.512338>
- Tang, L., Whalen, J., Schutte, G., & Weder, C. (2009). Stimuli-responsive epoxy coatings. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(3), 688–696. <https://doi.org/10.1021/am800199u>
- Téllez, G. L. (2009). Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages. *Superficies y Vacío*, 22(1), 5–10.
- Thielemans, W., McAninch, I. M., Barron, V., Blau, W. J., & Wool, R. P. (2005). Impure carbon nanotubes as reinforcements for acrylated epoxidized soy oil composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(3), 1325–1338. <https://doi.org/10.1002/app.22372>
- Thygesen, L. G., Lokke, M. M., Micklander, E., & Engelsen, S. B. (2003). Vibrational microspectroscopy of food. Raman vs. FT-IR. *Trends in Food Science and Technology*, 14(1–2), 50–57. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00243-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00243-1)
- Verma, S. K., Kar, P., Yang, D. J., & Choudhury, A. (2015). Poly(m-aminophenol)/functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposite based alcohol sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 219, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.117>

- Wang, R. (2014). *Manufacturing of vegetable oils-based epoxy and composites for structural applications*. Missouri University of Science and Technology. Retrieved from [http://scholarsmine.mst.edu/doctoral\\_dissertations](http://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations)
- Wang, R., & Schuman, T. P. (2012). Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review. *Express Polymer Letters*, 7(3), 272–292. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.25>
- Wikipedia. (2018). Ácido trifluorometansulfónico. Retrieved from [https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido\\_trifluorometansulfónico](https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido_trifluorometansulfónico)
- Williams, D. B. G., & Lawton, M. (2006). Aluminium triflate: an efficient recyclable Lewis acid catalyst for the aminolysis of epoxides. *Tetrahedron Letters*, 47(37), 6557–6560. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.07.036>
- Wool, R. P. (2005). Polymers and composite resins from plant oils. In *Bio-Based Polymers and Composites* (pp. 56–113). <https://doi.org/10.1016/b978-012763952-9/50005-8>
- Wool, R. P., & Sun, X. S. (2005). Bio-Based Polymers and Composites. *Bio-Based Polymers and Composites*, 551–598. <https://doi.org/10.1016/B978-012763952-9/50017-4>
- Xia, W., Budge, S. M., & Lumsden, M. D. (2016). 1H-NMR Characterization of Epoxides Derived from Polyunsaturated Fatty Acids. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93(4), 467–478. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2800-2>
- Xie, X.-L., Mai, Y.-W., & Zhou, X.-P. (2005). Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 49(4), 89–112. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002>
- Yadav, P., Srivastava, A. K., Yadav, M. K., Kripal, R., Singh, V., Lee, D. B., & Lee, J.-H. (2015). Synthesis and dielectric characterization of polycarbonate/multi-wall carbon nanotubes nanocomposite. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.10.015>

- Yamakawa, A., Suzuki, S., Oku, T., Enomoto, K., Ikeda, M., Rodrigue, J., ... Kitamura, S. (2017). Nanostructure and physical properties of cellulose nanofiber-carbon nanotube composite films. *Carbohydrate Polymers*, *171*, 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.012>
- Yu, A. Z., Sahouani, J. M., Setien, R. A., & Webster, D. C. (2018). Effect of nature and extent of functional group modification on properties of thermosets from methacrylated epoxidized sucrose soyate. *Reactive and Functional Polymers*, *128*, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.05.003>
- Zhang, C., Ding, R., & Kessler, M. R. (2014). Reduction of epoxidized vegetable oils: A novel method to prepare bio-based polyols for polyurethanes. *Macromolecular Rapid Communications*, *35*(11), 1068–1074. <https://doi.org/10.1002/marc.201400039>
- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, *71*, 91–143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
- Zhang, C., Xia, Y., Chen, R., Huh, S., Johnston, P. A., & Kessler, M. R. (2013). Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom. *Green Chemistry*, *15*(6), 1477–1484. <https://doi.org/10.1039/c3gc40531a>