

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

The seal of the University of San Carlos of Guatemala is a circular emblem. It features a central shield with a figure holding a staff, surrounded by various heraldic symbols including a crown, a lion, and a castle. The Latin motto "CAETERAS ORBIS CONSPICUA CAROLINA ACCADEMIA COACTEMALENSIS INTER" is inscribed around the perimeter of the seal.

**Extracción de fenoles del fruto de *Anacardium occidentale* y su
uso en la síntesis de una nueva epoxiresina**

Cristhal Dulce Janet Alvarado Escobar

QUÍMICA

Guatemala, octubre 2019

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

The seal of the University of San Carlos of Guatemala is a circular emblem. It features a central figure of a woman in a red dress and white headscarf, surrounded by various symbols including a golden dome, a lion, and a shield. The Latin motto "CAETERAS ORBIS CONSPICUA CAROLINA ACCADEMIA COACTEMMALENSIS INTER" is inscribed around the perimeter.

Extracción de fenoles del fruto de *Anacardium occidentale* y su uso en la síntesis de una nueva epoxiresina

Informe final

Presentado por
Cristhal Dulce Janet Alvarado Escobar

Para optar al título de
Química

Guatemala, octubre 2019

JUNTA DIRECTIVA

M.A. Pablo Ernesto Oliva Soto	Decano
Lcda. Miriam Roxana Marroquín Leiva	Secretaria
Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Vocal I
Dr. Roberto Enrique Flores Arzú	Vocal II
Lic. Carlos Manuel Maldonado Aguilera	Vocal III
Br. Byrn Enrique Pérez Díaz	Vocal IV
Br. Pamela Carolina Ortega Jiménez	Vocal V

AGRADECIMIENTOS

A mis padres.

Por darme la oportunidad de estudiar, apoyarme en todo momento y siempre brindarme todo su amor y comprensión

A la Universidad de San Carlos de Guatemala, en especial a la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia y la Escuela de Química

Por el conocimiento y las enseñanzas brindadas, las cuales han sido esenciales en mi formación académica y profesional.

Al Departamento de Química Orgánica

Por el apoyo y recursos brindados durante el desarrollo de este trabajo de tesis y por brindarme la oportunidad de trabajar con ustedes

Al Dr. Cecilio Álvarez

Por su apoyo y colaboración durante la caracterización de los productos obtenidos, ya que sin sus instalaciones y equipo la realización de este trabajo de tesis no hubiera sido posible.

Al Lcdo. Mario Manuel Rodas

Por su asesoría, consejos y enseñanzas durante la realización de este trabajo de tesis y durante mis años de carrera.

A Carlos (Charlie) Torres

Por tu apoyo durante los momentos de estrés, amor y valiosos consejos durante la realización de este trabajo

A Kitze Ixulew Tzián

Por su apoyo en la realización de análisis durante su estadía en México y por su inigualable amistad durante la carrera.

Al Departamento de Análisis Inorgánico

Por todo su apoyo, y por darme la confianza y oportunidad de aproximarme a la docencia por primera vez.

A todos mis catedráticos,

Por brindarme su apoyo y conocimientos durante mi formación.

A mis compañeros y amigos de promoción.

Por su amistad y apoyo durante la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida y la oportunidad de llegar a este momento con buena salud y rodeada de personas que me llenan de paz y felicidad.

A mis padres por su apoyo incondicional, que me apoyan en cada decisión que tome, porque confían en mí, me llenan de apoyo, porque nunca me dejan sin amor y siempre estuvieron ahí para mí y por todos los sacrificios que realizaron para darnos a mi y a mi hermana todo lo que necesitamos, sin ustedes nada de esto sería posible.

A Dianita, gracias por ser un gran ejemplo y motivación en mi vida eres una gran mujer que sin importar nada sigue adelante, gracias por poner en mi vida dos motivaciones más, Adriana y Javier, que con su cariño me hacen querer ser un buen modelo a seguir.

A mis abuelitos, porque sus enseñanzas estarán siempre en mi corazón y las sigo aplicando cada día.

A Charlie, por tu amor, momentos felices y por ser mi mayor apoyo durante estos últimos años, también a la familia Torres Méndez, por todo el cariño y apoyo.

A mis amigos Kitze, Pedro Pablo y Axel porque con ustedes he vivido experiencias inigualables me hacen crecer como persona y por su apoyo incondicional en todo momento, gracias por su amistad incondicional.

A las personas del Laboratorio de Análisis Físicoquímico, por todo su apoyo y por los buenos momentos vividos, especialmente a la Licenciada Ingrid Benitez, por darme la oportunidad de crecer como persona y como profesional.

A las personas del Laboratorio de Investigación de Nanomateriales de Carbono, especialmente a Wenting Cai, por sentar un ejemplo del tipo de investigadora que algún día me gustaría llegar a ser y por inspirarme a realizar siempre un mejor trabajo.

A los catedráticos que marcaron en mi un gran ejemplo la Lcda. Idolly Carranza, Lcda. Marta del Cid, Lcda. Bessie Oliva y Lcdo. Mario Rodas, porque me hicieron crecer no solo como profesional sino como persona.

A todos mis amigos y compañeros Sergio, Julio, Álvaro, Ale, Laura, Jenny, Rizzo, Noe, Javier, Paola y demás por su apoyo y amistad durante estos años.

A todo el personal de servicio y administrativo que hicieron de mi estancia en la universidad un poco más fácil, especialmente Don Panchito y Delmy.

INDICE

I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN.....	2
III. ANTECEDENTES	4
1. <i>Anacardium occidentale</i>	4
1.1. Fruto de <i>Anacardium occidentale</i>	6
1.2. Principales constituyentes del fruto de <i>A. occidentale</i>	7
1.3. Extracción de los principales constituyentes	8
1.4. Propiedades de los compuestos fenólicos constituyentes del fruto de <i>A. occidentale</i>	9
1.5. Uso de los componentes del fruto de <i>A. occidentale</i>	10
2. Epoxiresinas.....	12
2.1. Uso de epoxiresinas.....	13
2.2. Síntesis y tipos de epoxiresinas	14
2.3. Uso de materias primas renovables en la síntesis de epoxiresinas.....	17
IV. JUSTIFICACIÓN	18
V. OBJETIVOS	19
A. Objetivo General.	19
B. Objetivos Específicos	19
VI. HIPÓTESIS.....	20
VII. MATERIALES Y MÉTODOS	21
1. Universo y Muestra de investigación	21
2. Materiales.....	21
3. Métodos	22
3.1 Extracción del líquido de la cáscara de la nuez de <i>A. occidentale</i> :.....	22
3.2 Descarboxilación e hidrogenación del líquido de <i>A. occidentale</i>	22
3.3 Análisis del extracto de <i>A. occidentale</i>	22
3.4 Síntesis de 2-(hidroximetil) Cardanol; 2,4-bis(hidroximetil) Cardanol y 2,4,6-tris(Hidroximetil) Cardanol:.....	22
3.5 Purificación y análisis del producto obtenido.....	23
3.6 Síntesis del monómero de epoxiresina	23

VIII. RESULTADOS.....	25
VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
IX. CONCLUSIONES	40
X. RECOMENDACIONES.....	42
XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
XII. ANEXOS	48

I. RESUMEN

La implementación de nuevos materiales poliméricos ha tomado gran relevancia en la actualidad, la mayor parte de los materiales de uso diario son derivados de productos petroquímicos, que requieren una gran cantidad de energía para ser producidos, por lo cual, se llevó a cabo la síntesis de un monómero para la cura de una nueva epoxiresina por medio de los siguientes siete pasos: (i) extracción y caracterización del líquido del fruto de *Anacardium occidentale* por medio de extracción con soxhlet utilizando hexano como solvente, el extracto obtenido fue purificado e hidrogenado para separar uno de los componentes fenólicos, cardanol el cual fue utilizado como sustrato para llevar a cabo la síntesis de un monómero de epoxiresina en dos pasos, donde el primero fue llevar a cabo una reacción de sustitución sobre carbono aromático, en la que se hizo reaccionar el extracto cardanol con formaldehído en medio básico y bórax, en proporción molar de 1:2:1:0,25 respectivamente para generar análogos de (hidroximetil) cardanol, el producto obtenido fue analizado por cromatografía en capa fina, espectrometría de masas, ^1H RMN, y ^{13}C RMN. Del cual se obtuvieron las señales correspondientes para la caracterización de dos productos de reacción, los cuales fueron utilizados para llevar a cabo la síntesis de un monómero de epoxiresina. Esta síntesis se llevó a cabo mediante la adición de epiclorhidrina en medio básico, en proporción molar 1:1:0,5 respectivamente. El producto final fue caracterizado por medio de ^1H RMN y espectrometría de masas, las señales observadas en ambas técnicas espectroscopias confirmaron la presencia del producto.

La síntesis fue repetida en 6 ocasiones obteniéndose un promedio de 6,84% para el proceso global de síntesis, en estas no se obtuvieron diferencias significativas en el rendimiento o los productos sintetizados.

II. INTRODUCCIÓN

La implementación de nuevos materiales poliméricos ha tomado gran relevancia en la actualidad, la mayor parte de los materiales de uso diario son derivados de productos petroquímicos, que requieren una gran cantidad de energía para ser producidos (Kanehashi et al., 2013) y debido a su largo periodo de degradación generan problemas ambientales al acumularse desmedidamente. Esta situación generó la necesidad de crear materiales poliméricos a partir de compuestos presentes en la naturaleza, es decir; materias primas renovables.

El mesocarpio alveolar del fruto de la nuez de marañón, es un producto de desecho agrícola que contiene en su interior un líquido viscoso rico en fenoles lipídicos con cadenas alifáticas de quince carbonos (Kanehashi et al., 2015), siendo los mayores constituyentes de este líquido, el ácido anacárdico (60-65%), cardanol (15-20%) y cardol (10%) (Hamad & Mubofu, 2015), el porcentaje de estos componentes depende de la especie y lugar de procedencia del material vegetal, así como del método de extracción utilizado para el aislamiento de cada compuesto (Ikeda, Tanaka, Uyama, & Kobayashi, 2000; Paramashivappa, Kumar, Vithayathil, & Rao, 2001). Los componentes del líquido del fruto de jocote marañón han sido de amplio interés debido a sus propiedades antioxidantes, antiinflamatorias, antitumorales y su versatilidad para la síntesis de materiales poliméricos entrecruzados y resinas (Hamad & Mubofu, 2015)

Los materiales poliméricos derivados de productos naturales pueden ser utilizados para la fabricación de adhesivos, recubrimientos y resinas compuestas debido a sus excelentes propiedades térmicas y adhesivas. (Kanehashi et al., 2015). Las epoxiresinas presentan características ventajosas en comparación de otros materiales poliméricos, debido a su eficiencia en permeabilidad anticorrosión, resistencia térmica, adhesión y pureza. (Hakiki et al., 2015)

El siguiente protocolo de investigación considera los estudios previamente realizados sobre extracción de fenoles lipídicos de fruto de jocote marañón y su aplicación para la síntesis de nuevos materiales, enfatizando en el aislamiento de los principales constituyentes fenólicos y su empleo para la síntesis de una nueva epoxiresina a partir de materias primas renovables. El uso de los fenoles lipídicos presentes en el líquido del fruto de *A. occidentale* ofrece la ventaja de partir de un sustrato con una capacidad nucleofílica excelente para la síntesis de una nueva epoxiresina.

III. ANTECEDENTES

1. *Anacardium occidentale*

- Nombre científico: *Anacardium occidentale*
- Sinónimos: *Acajuba occidentale* (L.) Gaertn.; *Anacardium amilcarianum* E. Machado; *Anacardium curatellaefolium* A. St. Hil.; *Anacardium kuhlmannianum* E. Machado; *Anacardium mediterraneum* Vell.; *Anacardium microcarpum* Ducke; *Anacardium occidentale* var. *americanum* DC.; *Anacardium occidentale* var. *gardneri* Engl. *Anacardium occidentale* var. *indicum* DC.; *Anacardium occidentale* var. *longifolium* Presl.; *Anacardium othonianum* Rizzini ; *Anacardium rondonianum* E. Machado ; *Anacardium subcordatum* Presl. ; *Cassuvium pomiferum* Lam; *Cassuvium reniforme* Blanco
- Nombre común: Marañón, Jocote Marañón, Nuez de la India, Cajú
- Clasificación taxonómica:
 - Phylum: Plantae
 - Subphylum: Magnoliophyta
 - Clase: Magnoliopsida
 - Orden: Sapindales
 - Familia: Anacardiaceae
 - Género: *Anacardium*
 - Especie: *Anacardium occidentale* L.
- Descripción botánica:
 - Forma: Árbol perennifolio con una altura de 1.5 a 10m, en su hábitat natural y entre 12 a 20m en plantaciones comerciales.
 - Copa/hojas: Copa amplia, densa, en forma irregular o globosa, follaje extendido, de más de 10m de diámetro. Hojas simples y alternadas elípticas, lámina de 7 a 20cm de largo por 4 a 12cm de ancho, color verde azulado, mate.
 - Tronco/ramas: Tronco grueso y contorsionado puede ser relativamente recto se ramifica desde la base.

- Corteza: Externa suave café o gris con lenticelas dispersas y toscas.
- Flores: pequeñas y aromáticas de color verde o gris con tinte rosado o rojizo. Las flores forman comas, las cuales en conjunto panículas terminales de 11 a 29cm de largo por 1.5 a 24cm de ancho.
- Frutos: Drupa subreniforme de 2 a 4cm de largo por 1 a 2.5cm de ancho, gris o café, suspendida en el extremo de un pedicelo alargado y carnoso en forma de pera “fruto falso” o “pseudofruto”. Solamente 1 o 2 frutos por grupo de flores llega madurar. El fruto no se abre por sí solo.
- Semillas: Dicotiledóneas y reniformes; los cotiledones son blancos y contienen un pequeño embrión, rodeado por un duro pericarpio. (A. Simonds, 2009) (Figura 1)

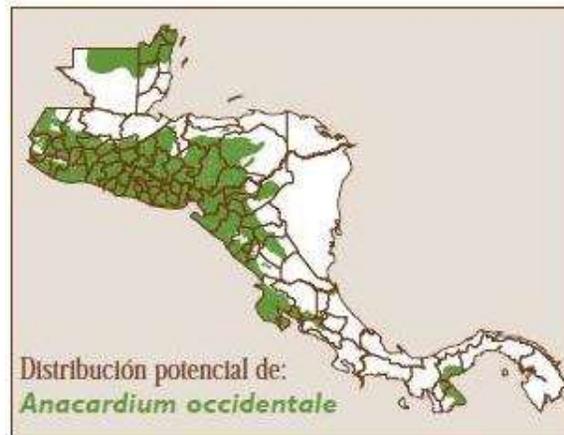
Figura 1. Corteza, hojas y frutos de *A. occidentale*



Fuente: (A. Simonds, 2009)

- Hábitat y distribución: Originario de la zona tropical de Brasil, se extiende desde el sur de México hasta Perú y Brasil. En Guatemala se distribuye desde el centro hasta la costa sur del país. (Figura 2)

Figura 2. Distribución de *A. occidentale* en Centroamérica.

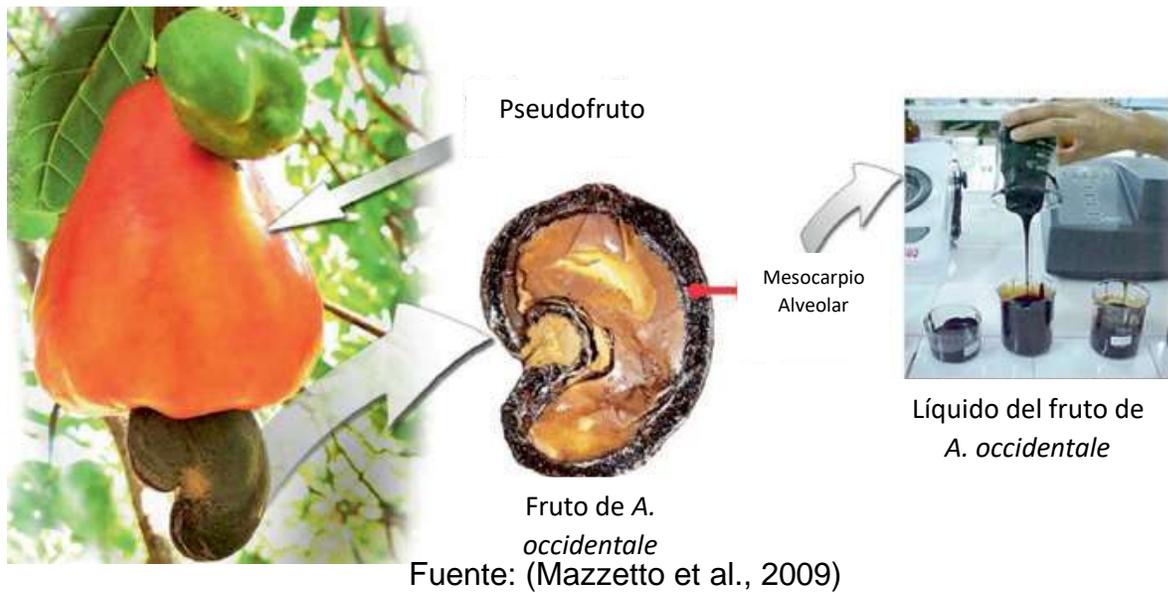


Fuente: Universidad EIA, Catálogo virtual de flora de Aburrá. (s.f.) recuperado de:
<https://catalogofloravalleaburra.eia.edu.co/species/1>

1.1.Fruto de *Anacardium occidentale*

El *Anacardium occidentale* posee un pedicelo excesivamente desarrollado comestible que comúnmente se confunde con el fruto de este, sin embargo, este es un pseudofruto, este se utiliza para la producción de bebidas dulces y alimentos. El fruto verdadero del *A. occidentale* es una semilla reniforme que crece en uno de los extremos del pseudofruto y está cubierto por un cáscara dura o mesocarpio, como se observa en la figura (Mazzetto, Lomonaco, & Mele, 2009), el mesocarpio alveolar que rodea al fruto es poroso y contienen un líquido sumamente alcalino, oleoso y oscuro. El líquido del fruto del jocote marañón (*Anacardium occidentale*) ha sido de gran interés debido a sus múltiples aplicaciones, y ya que es considerado un producto de desecho, es ambientalmente amigable su uso en la manufactura de diferentes materiales o su uso en farmacología, principalmente por su posible capacidad antitumoral. (Mazzetto et al., 2009)

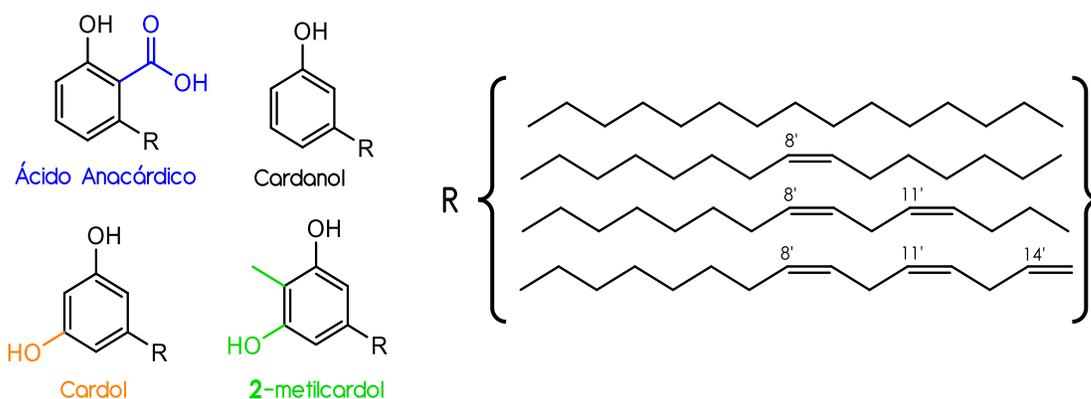
Figura 3. Estructura del *A. Occidentale*, fruto, mesocarpio y pseudofruto



1.2.Principales constituyentes del fruto de *A. occidentale*

El líquido del fruto de *A. occidentale* se caracteriza por ser de una coloración café oscura, alta viscosidad, y características organolépticas inusuales, la composición de este líquido ha sido reportada por múltiples autores, siendo más reportados los compuestos fenólicos ácido anacárdico, cardanol, cardol e isómeros de cardol, como se ve en la figura 4, estos compuestos fenólicos se caracterizan por poseer una cadena carbonada de 15 carbonos con diferentes grados de insaturación. Cabe mencionar que la composición y porcentaje de estos fenoles lipídicos depende directamente de la especie, tiempo de cosecha, lugar de procedencia del fruto y condiciones de extracción de los compuestos. (Mazzetto et al., 2009) En la tabla 1 se describen las diferencias composiciones del líquido de la cáscara de la nuez del jocote marañón reportados por diferentes autores.

Figura 4. Principales componentes del líquido de *A. occidentale*



Fuente: Elaboración propia

1.3.Extracción de los principales constituyentes

El líquido presente en la cáscara de la nuez de jocote marañón puede extraerse por medio de diferentes métodos, como extracción por solventes, extracción mecánica, destilación por vacío o extracción por fluidos supercríticos (Quirino, Garrison, & Kessler, 2014). El método de extracción más utilizado para el aislamiento de los componentes principales del líquido es el reportado por Paramashippa en 2001, el cual consiste en el aislamiento por medio de extracciones ácido-base utilizando solventes orgánicos, siendo este un método sencillo de bajo costo y con porcentaje de recuperación de 60% para ácido anacárdico, 10% para cardanol y 20% para cardol. Cabe mencionar que las dos maneras principales de extraer estos compuestos de manera natural y técnica, esta última corresponde a la descarboxilación térmica de los productos obtenidos de manera natural para la generación de una proporción diferente de los componentes principales. (Andrade et al., 2011; Anilkumar, 2017)

Tabla 1. Composición química del líquido del fruto de jocote marañón extraído de manera natural y técnica

Compuesto	Extracción natural			Extracción técnica		
	Tyman, 1996 (%)	Oliveira et al. 2011(%)	Paramashivappa et al. 2001 (%)	Tyman, 1996 (%)	Andrade et al. 2011 (%)	Kumar et al. 2002(%)
Ácido anacárdico	71,65	62,90	63,00	-	-	-
Cardanol	5,10	6,99	10,50	67,80	40,26	67,00
Cardol	22,30	23,98	22,50	18,20	29,95	22,00
2-metilcardol	1,20	-	-	3,30	-	-

1.4. Propiedades de los compuestos fenólicos constituyentes del fruto de *A. occidentale*

El uso de productos fitoquímicos es actualmente un campo muy estudiado debido a las propiedades bioactivas de los metabolitos presentes en las plantas, dentro de este campo los extractos del fruto de *A. occidentale* han sido utilizados como medicinas alternativas para el tratamiento como anestésicos, bactericidas e insecticidas (Souza et al., 2017), propiedades que han sido reportadas por diferentes autores. Estas características han sido atribuidas principalmente a la presencia de ácido anacárdico, ya que este se encuentra presente en extractos, jugo y fibras derivadas del fruto y pseudofruto de *A. occidentale*, igualmente se han reportado propiedades inhibitorias de cáncer, donde estos compuestos son capaces de inhibir la actividad de metaloproteinasas de la matriz. (Souza et al., 2017)

Entre otros usos importantes de los compuestos derivados del fruto de *A. occidentale* se encuentra su actividad antioxidante, que juega un papel importante como sistema endógeno de defensa de plantas, su consumo confiere protección contra algunas enfermedades humanas degenerativas, debido a su habilidad de captar y estabilizar radicales libres. (Lopes, Miranda, Moura, & Enéas Filho, 2012), la actividad antioxidante del *A. occidentale* es atribuida a la presencia de polifenoles, además de poseer un gran potencial para el desarrollo de nuevos productos con

propiedades funcionales y, por lo tanto, pueden ser evaluados para la industria de suplementos antioxidantes o estudiados por la industria alimentaria para el desarrollo de diversos productos. (Lopes et al., 2012) La evidencia de que las características antioxidantes de los extractos de plantas son responsables de niveles atenuados de especies reactivas de oxígeno (ROS) y especies reactivas de nitrógeno (RNS) en los sistemas biológicos. (Souza et al., 2017)

Las propiedades antiinflamatorias del líquido de *A. occidentale*, aun no se encuentran completamente claras, estudios recientes demuestran que el extracto de corteza de tallo altera la liberación y la expresión génica de citoquinas, así como de TNF- α , IL-1 e IL-6. (Souza et al., 2017)

1.5. Uso de los componentes del fruto de *A. occidentale*

a. Aplicaciones automotrices. El uso del líquido del fruto de *A. occidentale* en la industria automotriz es una de las más aplicadas, principalmente en el desarrollo de frenos y embragues, de debido a sus excelentes propiedades como absorción de calor generado por fricción, mayor retención de la eficiencia de frenado, alta resistencia y módulo de impacto, características de bajo desvanecimiento y desgaste por frío. (Lubi & Thachil, 2000)

Actualmente existen múltiples patentes sobre técnicas de producción de resinas para embragues y frenos fabricados a partir del líquido del fruto de *A. occidentale*, la síntesis de estos materiales implica la polimerización de la cadena lateral, seguida de una condensación utilizando formaldehído en medio ácido. (Lubi & Thachil, 2000)

b. Revestimiento de superficies. La naturaleza químicamente estable del líquido del fruto de *A. occidentale*, su solubilidad e hidrofobicidad inherente hace que este sea ideal para la fabricación de pinturas y revestimientos que pueden utilizarse para una gran amplia serie de aplicaciones. La condensación del líquido del fruto con formaldehído y su entrecruzamiento

con diferentes materiales posibilita su desenvolvimiento. (Lubi & Thachil, 2000) Así mismo, se han reportado formulaciones de recubrimientos anticorrosivos para botes, sintetizados a partir de fenoles provenientes de *A. occidentale*, el recubrimiento más satisfactorio sintetizado a partir de este extracto fue curado a 150°C durante 10min, dentro de este estudio pudo comprobarse que la adición de naftenato de plomo y cobalto o cromatos de potasio y bario y de plomo y silicocromatos mejora la resistencia a la corrosión. (Lubi & Thachil, 2000)

Las resinas de vinilo basadas en cardanol proporcionan películas con una excelente adhesión y flexibilidad, resistencia a aceites, grasas, agua y solventes. Este tipo de productos pueden utilizarse como pinturas, barnices, y modificaciones químicas de este tipo de materiales da paso a la fabricación de alta resistencia química. (Lubi & Thachil, 2000) Dentro de esas modificaciones químicas se puede mencionar las cloraciones, que resultan en materiales con propiedades ignífugas e insecticidas; silaciones que se utilizan para la síntesis de materiales resistente al fuego, térmicamente estables. (Lubi & Thachil, 2000)

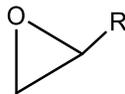
- c. Actividad Antibacterial.** Se ha determinado la actividad antibacterial debido a la presencia de ácido anacárdico, hasta ahora se ve limitada a bacterias gram positivas (Hamad & Mubofu, 2015). Estudios realizados demostraron que hay una relación estructura/actividad la cual es determinante en los diferentes grados de saturación del ácido anacárdico, por ejemplo, la actividad de poseer una cadena lateral de alquiltrienuo contra *S. mutans* y *S. aureus* fue 2048 y 64 veces más efectiva que el ácido salicílico, respectivamente, mientras que el ácido anacárdico con una cadena lateral de alquilo saturada no mostró actividad contra *S. mutans*. (Hamad & Mubofu, 2015)

d. Actividad antitumoral. Acetil histontransferasas (HAT) son grupos de enzimas que catalizan la acetilación de histonas y regulan la expresión de los genes, una mezcla de diferentes ácidos anacárdicos con diferentes grados de insaturación mostraron inhibir la actividad HAT de p300 y el factor asociado a P300 / CBP (PCAF) in vitro. (Hamad & Mubofu, 2015) Para optimizar la potencia inhibidora de HAT usando técnicas de modelado molecular, se propuso un modelo de unión de ácidos anacardicos en el sitio activo de PCAF. Se encontró que, en el curso de la inhibición, el resto de salicilato, que imita el grupo pirofosfato de CoA, forma redes de enlaces de hidrógeno con diversos grupos como los nitrógenos de amida (Hamad & Mubofu, 2015)

2. Epoxiresinas

Puede definirse una epoxiresina como un pre-polímero de bajo peso molecular que contiene uno o más grupos epóxidos, (Jin, Li, & Park, 2015) como se observa en la figura 5. Fueron descubiertas en 1909 por Prileschajew. Por lo general, las epoxiresinas son polímeros termoestables, cuyas aplicaciones dependen principalmente de la combinación de agente curante y tipo de epoxiresina. (Jin et al., 2015) Este tipo de materiales se caracterizan por sus excelentes propiedades mecánicas, adhesivas y termoestabilidad, son utilizadas en muchos ámbitos de estudio donde actúan como materiales reforzados con fibras naturales, adhesivos de uso general, revestimientos de alto rendimiento y materiales encapsulantes. (Jin et al., 2015)

Figura 5. Grupos epóxidos básicos que pueden encontrarse en epoxiresinas



Fuente: Elaboración propia

2.1. Uso de epoxiresinas

a. Pinturas y revestimientos

Uno de los usos más comunes de las resinas epóxicas es como revestimiento o pintura anticorrosiva, debido a algunas de sus propiedades intrínsecas como baja toxicidad, excelente resistencia química y a solventes, dureza, resistencia mecánica y a la corrosión, y excelente adhesión a muchos sustratos. (Hao, Liu, & Han, 2013) Muchas superficies metálicas como las latas muchas veces están impregnadas por una capa de resinas epóxicas, especialmente cuando se trata de alimentos con contenido ácido. (Gergely, Bertóti, Török, Pfeifer, & Kálmán, 2013)

b. Herramientas Industriales

Pueden utilizarse epoxiresinas para la producción de moldes, laminados, moldeados, entre otros, principalmente cuando se necesita un material para sustituir metal o madera. Dentro de este contexto las epoxiresinas que han sido reforzadas con diferentes materiales han demostrado ser altamente efectivos en la reparación de estructuras metálicas, en general, mejora la eficiencia del proceso al tiempo que reduce el costo total o acorta el tiempo de entrega para muchos procesos industriales. (Shamsuddoha, Islam, Aravinthan, Manalo, & Lau, 2013)

c. Adhesivos

Los adhesivos basados en epoxiresinas son también llamados “adhesivos estructurales” y pueden ser utilizados en la fabricación de aviones, automóviles, bicicletas, botes y otras aplicaciones donde se requiere una unión fuerte de los materiales. Normalmente este tipo de adhesivos son activados a temperaturas altas para incrementar su fuerza y activar químicamente la interfase sustrato-adhesivo. (Nguyen, Andreassen, Kristiansen, & Aasmundtveit, 2013)

d. Industria Aeroespacial

Debido a su extenso uso como resinas estructurales, altas propiedades adhesivas y bajo costo, el uso de epoxiresinas en la industria aeroespacial se ha ido abriendo una brecha importante. Estos materiales se utilizan para

reforzar vidrio, superficies de carbono o boro y superficies a prueba de balas. (Jin et al., 2015)

e. Aplicaciones biomédicas

Actualmente las epoxiresinas se han utilizado con aplicaciones biomédicas principalmente para recubrimiento de materiales basados en colágeno, además de aplicaciones como apósitos para heridas, injertos vasculares y válvulas cardíacas aórticas. (Jin et al., 2015) Dentro de este contexto las resinas epóxicas basadas en materias primas renovables han tenido una gran aceptación en el campo de la biomedicina, debido a que exhiben una buena combinación de dureza, son materiales inertes, baja conductividad eléctrica y alta conductividad térmica. (Jin et al., 2015)

f. Materiales electrónicos

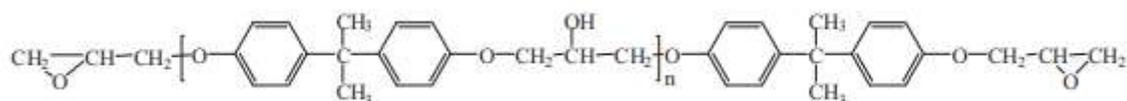
Las resinas epóxicas son importantes en el desarrollo de materiales electrónicos, principalmente en la fabricación de motores, generadores y transformadores. Son excelentes recubrimientos para circuitos eléctricos. Los polímeros rellenos de metales se usan ampliamente para proteger contra interferencias electromagnéticas y son componentes semiconductores popularmente utilizados como encapsulantes, protegen a los materiales eléctricos de humedad, contaminantes, radiación y condiciones ambientales adversas. (Sen et al., 2002)

2.2. Síntesis y tipos de epoxiresinas

a. Epoxiresinas de tipo Bisfenol-A

Se sintetiza a partir de la reacción del digliceril éter del bisfenol-A con epiclorhidrina en presencia de un catalizador básico, (Jin, Ma, & Park, 2011) las características de esta resina depende de las unidades de monómero que contengan sus cadenas poliméricas. Las moléculas de bajo peso molecular tienen a ser líquidas mientras las de alto peso molecular tienen a ser líquidos de alta viscosidad o sólidos. (Jin et al., 2011) Este tipo de epoxiresinas como la vista en la figura 6.

Figura 6. Estructura básica de las epoxiresinas de tipo Bisfenol-A

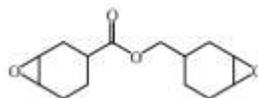


Fuente: (Jin et al., 2015)

b. Epoxiresinas Cicloalifáticas

Se sintetiza por medio de la reacción de 3'-ciclohexenylmetil 3-ciclohexenocarboxilato con ácido peracético, (Jin et al., 2015) la figura 7 muestra la estructura de este tipo de resina. Esta epoxiresina se caracteriza principalmente por poseer un esqueleto alifático y una estructura completamente saturada, lo cual le atribuye una característica valiosa, estabilidad ante luz UV, además de buena resistencia ante diferentes condiciones climáticas y propiedades eléctricas. (Yoo et al., 2010) Estas propiedades son importantes para su aplicación principal en componentes estructurales que requieren aplicación en ambientes con altas temperaturas.

Figura 7. Estructura básica de una resina de tipo cicloalifática

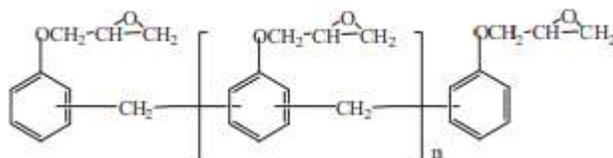


Fuente: (Jin et al., 2015)

c. Resinas del tipo Novolac

Estas resinas son los diglicil éteres de las resinas de tipo novolac, las cuales se sintetizan mediante las resinas fenólicas de este tipo con epíclorhidrina. (Jin et al., 2015) Su estructura básica se puede apreciar en la figura 8. Estas resinas se caracterizan principalmente por la presencia de varios grupos epóxidos que contribuyen a aumentar su densidad de entrecruzamiento, esto resulta en un aumento de sus propiedades físicas, químicas y alta resistencia a solventes. (Guo, Zhou, & Lv, 2013)

Figura 8. Estructura básica de una resina de tipo Novolac

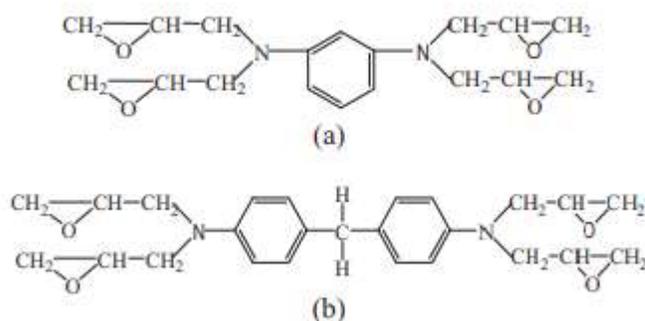


Fuente: (Jin et al., 2015)

d. Resinas Tetrafuncionales

Se sintetizan mediante la reacción de 1,3-diaminobenceno o 4,4'-aminodifenil metano con epíclorohidrina, (Park, Jin, & Lee, 2004) en la figura 9 se observa la estructura general de este tipo de resinas, que se caracterizan por su alta densidad de entrecruzamiento y su alta cantidad de grupos epóxidos. Una resina curada de este tipo muestra una excelente resistencia química, bloqueo de luz UV y buena estabilidad térmica. (Lin, Ho, & Wang, 1997)

Figura 9. Estructura química básica de resinas tetrafuncionales



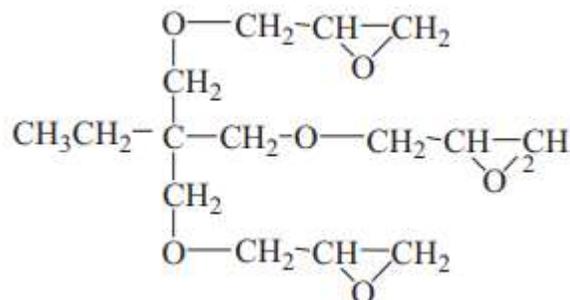
Fuente: (Jin et al., 2015)

e. Resinas trifuncionales

Esta epoxiresina puede ser preparada por reacción de trimetilolpropano y epíclorohidrina, (Park, Kim, & Lee, 2000) su estructura básica se muestra en

la figura 10. Se caracteriza por ser una resina de baja viscosidad, no cristalina y que puede ser curada a bajas temperaturas. (Park et al., 2000)

Figura 10. Estructura básica que resinas trifuncionales



Fuente: (Jin et al., 2015)

2.3. Uso de materias primas renovables en la síntesis de epoxiresinas.

Las epoxiresinas han sido ampliamente utilizadas debido a sus propiedades adhesivas, dieléctricas, gran estabilidad térmica y de recubrimiento de superficies en un gran campo de aplicaciones industriales, gracias a esto la demanda mundial de estos materiales se ha desencadenado. (Sharma, Lochab, Kumar, & Roy, 2016) La mayor parte de las epoxiresinas son producidas a partir de la condensación de bisfenol A (BPA) y epiclorhidrina, siendo este tipo la más comercializada a nivel mundial, sin embargo, se ha demostrado que este material es un disruptor del sistema endocrino con gran impacto en la salud humana, con lo cual ha sido prohibido su distribución en diferentes países. (Sharma et al., 2016)

Cabe mencionar que debido a los problemas generados por contaminación ambiental debido a la presencia de BPA en el medio ambiente, las industrias e investigadores se vieron en la necesidad de investigar la síntesis de materiales poliméricos utilizando recursos renovables, dando paso a las epoxiresinas sintetizadas a partir de materias primas renovables como aceite vegetal (Alam, Akram, Sharmin, Zafar, & Ahmad, 2014), lignina (Miao, Wang, Su, & Zhang, 2014), taninos (Fei et al., 2016), azúcares (Salanti, Zoia, Simonutti, & Orlandi, 2018) y cardanol (Kanehashi et al., 2013), con el fin de reemplazar a las epoxiresinas a base de productos petroquímicos.

IV. JUSTIFICACIÓN

El uso de epoxiresinas se ha ampliado grandemente debido a su gran versatilidad y propiedades fisicoquímicas, como lo son, su estabilidad térmica, adhesividad, aplicación como recubrimientos, propiedades como encapsulante, entre otras. (Unnikrishnan & Thachil, 2006) Sin embargo, la síntesis de estos materiales requiere una gran cantidad de energía, la mayoría de estas resinas se derivan de materias primas a base de productos petroquímicos, los cuales generan grandes costos económicos, además de preocupación debido a su acumulación en el ambiente. (Kanehashi et al., 2013).

Debido a esto, el uso de materiales manufacturados a partir de fuentes renovables es una solución efectiva para este problema y muy beneficioso en el desarrollo de nuevos materiales amigables con el medio ambiente. En este contexto, el mesocarpo alveolar del que proviene el líquido del fruto de *A. occidentale* es un producto de desecho que se caracteriza principalmente por ser una fuente natural y abundante de fenoles lipídicos. Por lo cual se desarrollará la síntesis de una nueva epoxiresina utilizando fenoles del fruto de *A. occidentale*, que son un sustrato adecuado para llevar a cabo el desarrollo de este producto. En este contexto, Guatemala se caracteriza por su alta producción agrícola en la que el *A. occidentale*, el cual se consume en un alto porcentaje en el país, cabe mencionar que la cáscara que cubre el fruto de *A. occidentale* es un producto de desecho que no se utiliza para la síntesis de algún otro producto en Guatemala, por lo cual es ideal su uso como precursor de epoxiresinas que podrían utilizarse a nivel industrial, doméstico y medicinal.

V. OBJETIVOS

A. Objetivo General.

Sintetizar un monómero de una epoxiresina a partir de los compuestos fenólicos obtenidos del líquido de cáscara de la nuez del marañón (*Anacardium occidentale*).

B. Objetivos Específicos

1. Extraer compuestos fenólicos (Cardanol) del fruto de *Anacardium occidentale*.
2. Sintetizar análogos de (hidroximetil) Cardanol a partir de los fenoles (cardanol) del líquido de *Anacardium occidentale*.
3. Sintetizar una epoxiresina que pueda utilizarse como monómero para la cura de un polímero entrecruzado.
4. Caracterizar los análogos de (hidroximetil) Cardanol por medio de Resonancia Magnética Nuclear de H¹ y C¹³ y espectrometría de masas.
5. Caracterizar el monómero de epoxiresina sintetizado por medio de Resonancia Magnética Nuclear H¹, espectrometría Infrarroja y espectrometría de masas.

VI. HIPÓTESIS

Es posible realizar la síntesis de una epoxiresina a partir de los fenoles extraídos del fruto de *A. occidentale*.

VII. MATERIALES Y MÉTODOS

1. Universo y Muestra de investigación

El universo de la investigación fue la implementación de una nueva metodología para la síntesis de un nuevo monómero para la cura de una epoxiresina a partir de líquido de la cáscara de la nuez del marañón (*A. occidentale*).

2. Materiales

a. Cristalería:

- i. Balón de reacción de 25mL
- ii. Embudo de vidrio
- iii. Vaso de precipitados de 100mL
- iv. Vidrio de reloj
- v. Tubos capilares

b. Equipo:

- i. Estufa con agitación magnética
- ii. Termómetro
- iii. Placas para cromatografía en capa fina
- iv. Espectrómetro de resonancia magnética nuclear
- v. Espectrómetro Infrarrojo (TF)
- vi. Calorímetro Diferencial de barrido
- vii. Hidrogenador

c. Reactivos:

- i. Hexano
- ii. Acetato de etilo
- iii. Formaldehído al 37%
- iv. Amoníaco al 25%
- v. Borax
- vi. Epiclorhidrina
- vii. Dietiltetramina o Etilendiamina
- viii. Espectrómetro de gases acoplado a masas

3. Métodos

La síntesis del monómero de epoxiresina se llevará a cabo en seis etapas:

3.1 Extracción del líquido de la cáscara de la nuez de *A. occidentale*:

Esta se llevó a cabo por medio de una extracción con Soxhlet, utilizando hexano como solvente. Se pesó la cantidad de material vegetal adecuada para llenar dos dedales de contención, los cuales se colocarán dentro del sistema Soxhlet, con la cantidad adecuada de solvente, contenida en un balón de 250 mL. Se realizaron 5 ciclos para la extracción del material contenido en los dedales. Una vez extraído el líquido de la cáscara de la nuez de *A. occidentale*, se procedió a rotaevaporar el solvente y trasvasar el líquido obtenido en un contenedor adecuado, de este se obtuvo un porcentaje de rendimiento del 9,85%.

3.2 Descarboxilación e hidrogenación del líquido de *A. occidentale*

El líquido obtenido a partir de la extracción con Soxhlet se colocó en una estufa con baño de aceite a 200°C por 3h, para lograr la descarboxilación completa del mismo, seguidamente se diluyó en 50 mL de metanol, a esta solución se le añadió 0,025g de catalizador de paladio por cada gramo de líquido de *A. occidentale* extraído. Y se colocó esta mezcla en un hidrogenador a una presión de 40 psi de hidrógeno (2,72atm) por 24h. Se obtuvo un porcentaje de rendimiento del 43,23%

3.3 Análisis del extracto de *A. occidentale*

Una parte del extracto descarboxilado, sin hidrogenación, se apartó y se analizó resonancia magnética nuclear de ^1H en DCCl_3 , en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

3.4 Síntesis de 2-(hidroximetil) Cardanol; 2,4-bis(hidroximetil) Cardanol y 2,4,6-tris(Hidroximetil) Cardanol:

1,000g del sólido obtenido, luego de la hidrogenación se disolvió en acetato de etilo y se hizo reaccionar con formaldehído en medio básico utilizando bórax como catalítico, con las siguientes proporciones 1:2:1:0.5 molar (extracto hidrogenado:

formaldehído: amoníaco: Borax). Se colocó en una estufa con agitación magnética por 24h a una temperatura de 30°C.

3.5 Purificación y análisis del producto obtenido

El producto obtenido fue filtrado, y analizado por cromatografía en capa fina utilizando una fase móvil de hexano:acetato de etilo 8:2, comparando el sustrato de partida y el producto obtenido. Posteriormente se purificó el producto por medio de cromatografía en capa preparativa utilizando la misma fase móvil mencionada anteriormente. Seguidamente el producto fue analizado por espectrometría de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se obtuvieron los siguientes desplazamientos químicos característicos para ^1H RMN ($\delta = 3,6$ (s 2H Ar-CH₂-Ar); 4,9 (s 1H Ar-CH₂-OH); 6,7(s 1H CH-CH-CH); 7,1(s 1H CH-CH-CH)) δ el producto fue disuelto en cloroformo deuterado para la realización del análisis, mientras que para ^{13}C RMN se obtuvieron los siguientes desplazamientos químicos característicos ($\delta = 30,2$ (C_{cuaternario}); 49,9(C₂-hidroximetilo); 119(C_{aromático}), 120(C_{aromático}), 130(C_{bencílico})), el producto fue disuelto en acetona deuterado para la realización del análisis.

Así mismo, los valores de los desplazamientos fueron comparados con los espectros simulados, utilizados como referencia para los productos no reportados, estos fueron simulados en ChemNMR en ChemDraw Professional 16, siguiendo el siguiente protocolo: Lib=SU, solvent=DMSO 300MHz. Este protocolo es capaz de predecir con una exactitud de 95% (+/- 3.8 ppm) los desplazamientos para ^{13}C NMR y con una exactitud de 90% (+/- 0.25ppm) los desplazamientos para ^1H NMR

3.6 Síntesis del monómero de epoxiresina

La síntesis de la epoxiresina se llevó a cabo haciendo reaccionar el producto de 2-(hidroximetil) Cardanol con epiclorhidrina e hidróxido de sodio en proporciones 1:10:1 molar (2-(hidroximetil) Cardanol: epiclorhidrina: hidróxido de sodio)

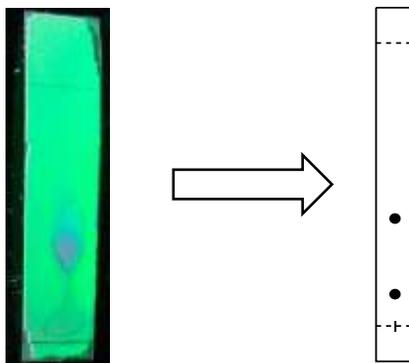
Finalmente, el producto obtenido fue rotaevaporado para eliminar residuos de solvente y se lavó con una solución saturada de carbonato de sodio. Seguidamente el producto fue analizado por espectrometría de resonancia magnética nuclear de ^1H , espectrometría infrarroja y espectrometría de masas en el Instituto de Química de la Universidad Autónoma de México. Durante en análisis por ^1H RMN se obtuvieron los siguientes desplazamientos químicos característicos (2,36 (s O- CH_2 -CH); 3,5(s O- CH_2 -CH); 4,73(s O- CH_2 -Ar); 6,64(m br CH- CH -CH); 6,77(m br CH- CH -CH); 7,1(m br CH- CH -CH).

Este proceso fue realizado por sextuplicado, para realizar el análisis estadístico correspondiente.

Los valores de los desplazamientos fueron comparados con los espectros simulados, utilizados como referencia para los productos no reportados, estos fueron simulados en ChemNMR en ChemDraw Professional 16, siguiendo el siguiente protocolo: Lib=SU, solvent=DMSO 300MHz. Este protocolo es capaz de predecir con una exactitud de 90% (+/- 0.25ppm) los desplazamientos para ^1H NMR

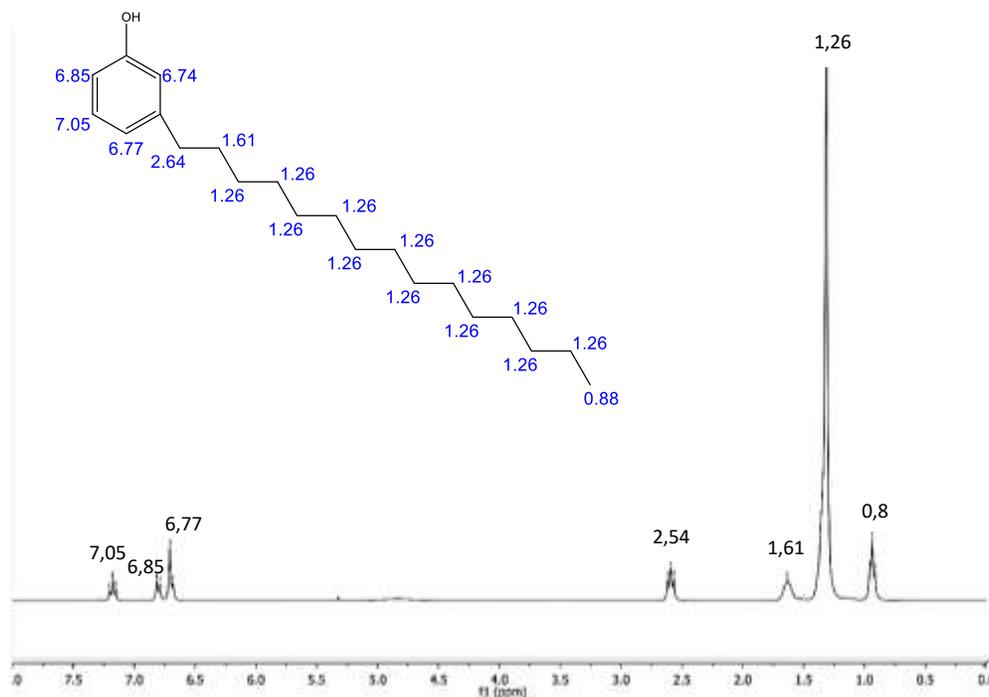
VIII. RESULTADOS

Figura 1. Cromatografía en capa fina de extracto descarboxilado de *A. occidentale*



Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Química Orgánica, edificio T-12, USAC Fase móvil: acetato de etilo:hexano 6:4

Figura 2. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H (CDCl_3 , 300MHz) del producto obtenido para el extracto de *A. occidentale* y Estructura correspondiente a los desplazamientos observados para el cardanol extraído del fruto de *A. occidentale*

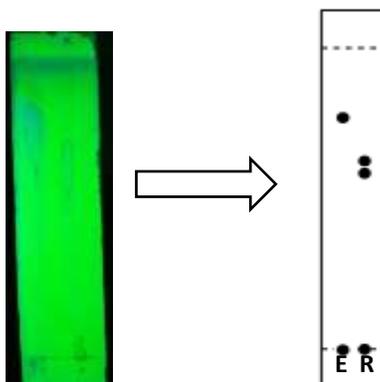


Fuente: Laboratorio de Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México -UNAM-

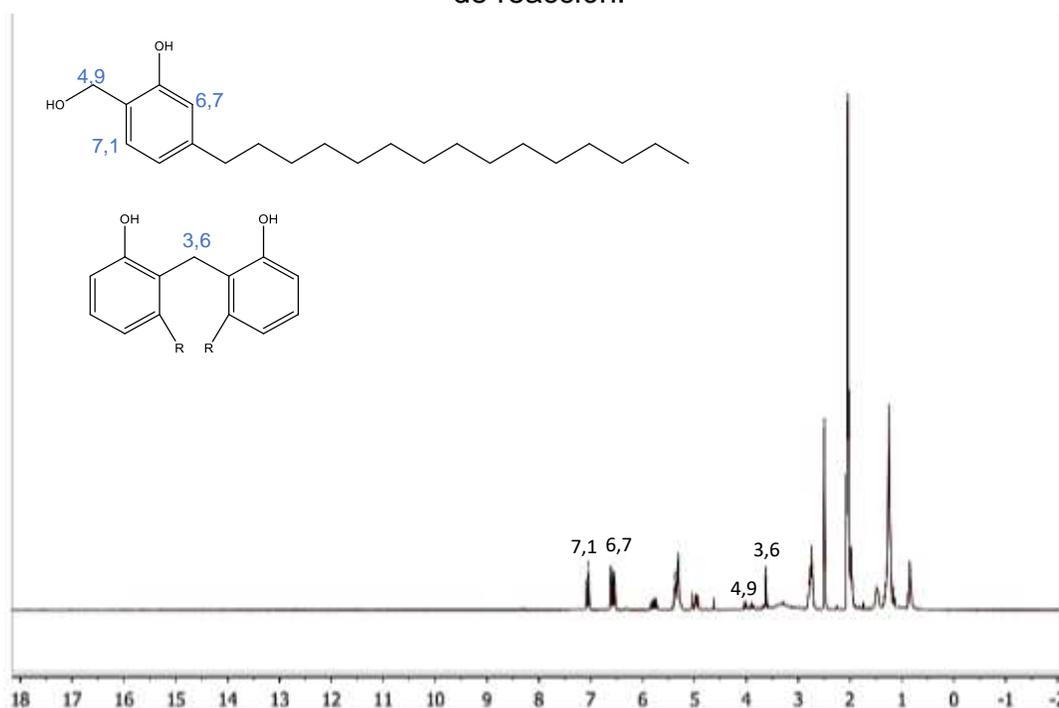
Tabla 1. Extracción de cardanol a partir del fruto de *A. occidentale*.

Fruto de <i>A. occidentale</i> utilizado en la extracción (g.)	Líquido de <i>A. occidentale</i> extraído (CNSL) (g.)	% de CNSL extraído	Cardanol hidrogenado (g.)	Cardanol obtenido por g. de fruto de <i>A. occidentale</i> (g.)	% de cardanol hidrogenado obtenido
163,66	16,1308	9,85	6,9738	0,0426	43,23

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Química Orgánica, edificio T-12, USAC

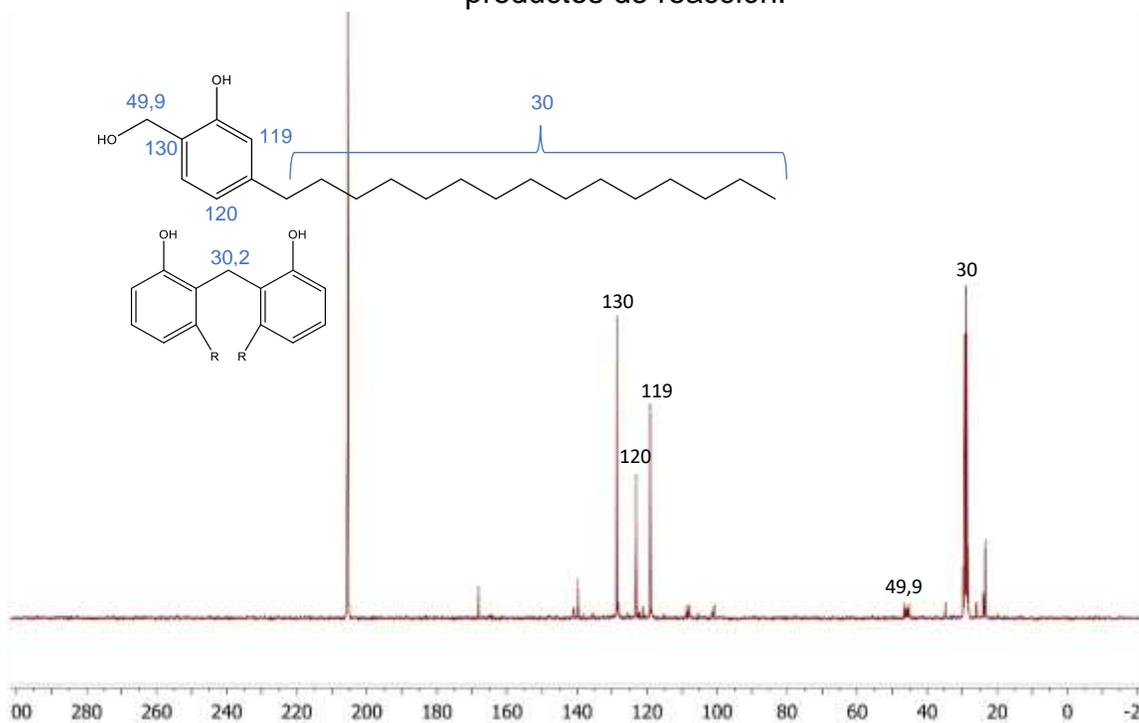
Figura 3. Cromatografía en capa fina para la síntesis de 2-(hidroximetil) Cardanol; 2,4-bis(hidroximetil) Cardanol y 2,4,6-tris(Hidroximetil) Cardanol

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Química Orgánica, edificio T-12, USAC
Fase móvil: acetato de etilo:hexano 6:4, E: Extracto de *A. Occidentale*, R: Productos de reacción

Figura 4. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (CDCl_3 300MHz) para el producto de síntesis de 2-(hidroximetil) Cardanol y estructuras correspondientes a los desplazamientos observados para los posibles productos de reacción.

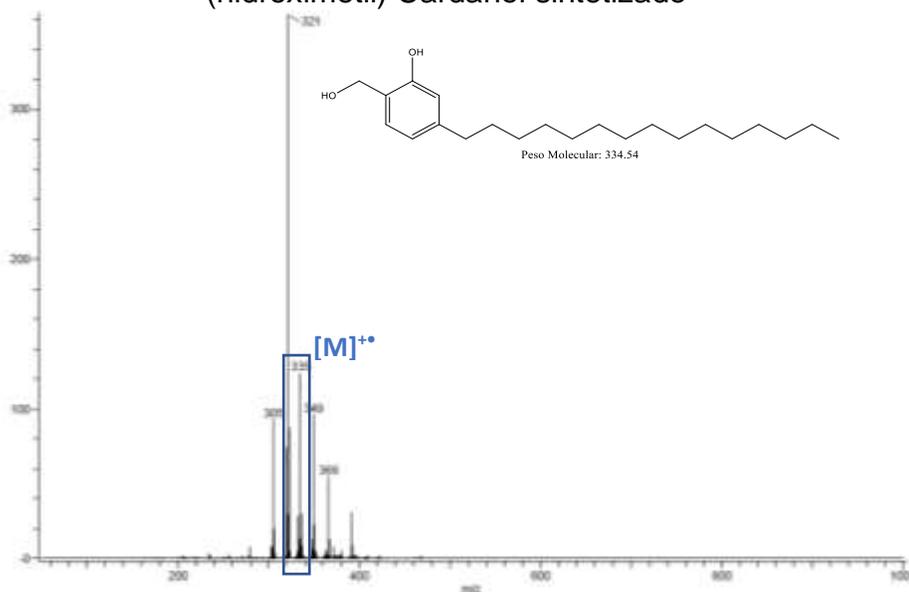
Fuente: Laboratorio de Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México -UNAM-

Figura 5. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C ($\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 75 MHz) para el producto de síntesis de 2-(hidroximetil) Cardanol y estructura correspondiente a los desplazamientos observados para los posibles productos de reacción.



Fuente: Laboratorio de Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México - UNAM-

Figura 6. Espectro de masas DART+ determinado para el producto de 2-(hidroximetil) Cardanol sintetizado



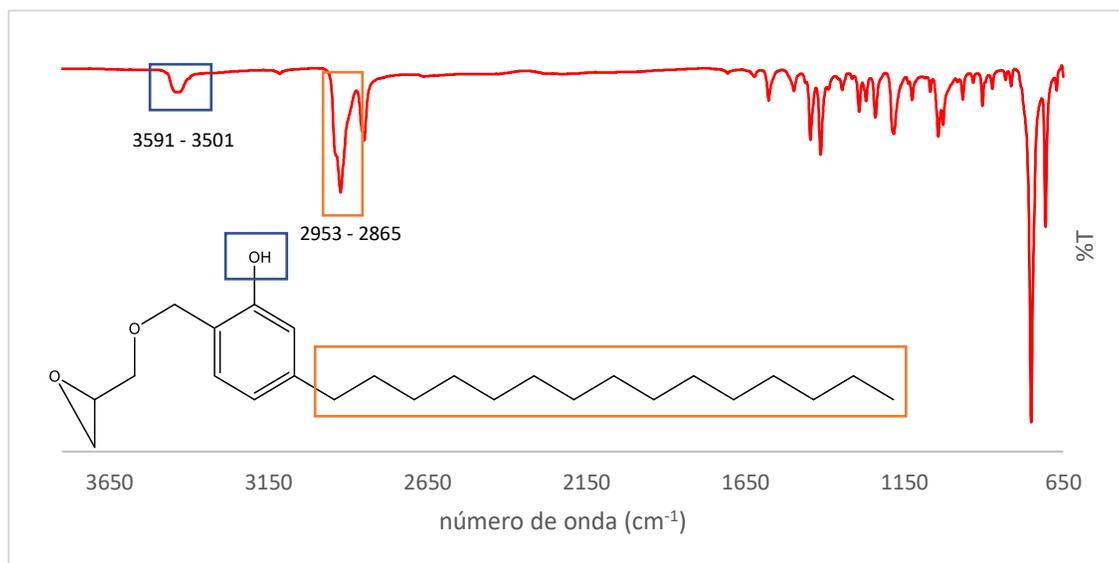
Fuente: Laboratorio de Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México -UNAM-

Tabla 2. Porcentaje de rendimiento para el monómero de epoxiresina sintetizado

Nº	g. de cardanol utilizados	g. de producto teórico	g. de producto crudo	g. de producto puro	% de rendimiento
1	1,0050	1.225	0,6145	0,0880	7,1841
2	1,0048	1.225	0,6340	0,0776	6,3370
3	1,0043	1.224	0,7076	0,0872	7,1244
4	1,0036	1.223	0,6215	0,0798	6,5244
5	1,0053	1.225	0,8901	0,0823	6,7174
6	1,0056	1.226	0,6335	0,0874	7,1316
\bar{X}	1,0047	1,2245	0,1055	0,0837	6,8364
σ	0,0007	0,0009	0,2586	0,0044	0,3611
M_e	1,0050	1,2247	0,0000	0,0848	6,9209
Porcentaje de confianza según distribución binomial: 91,0%*					

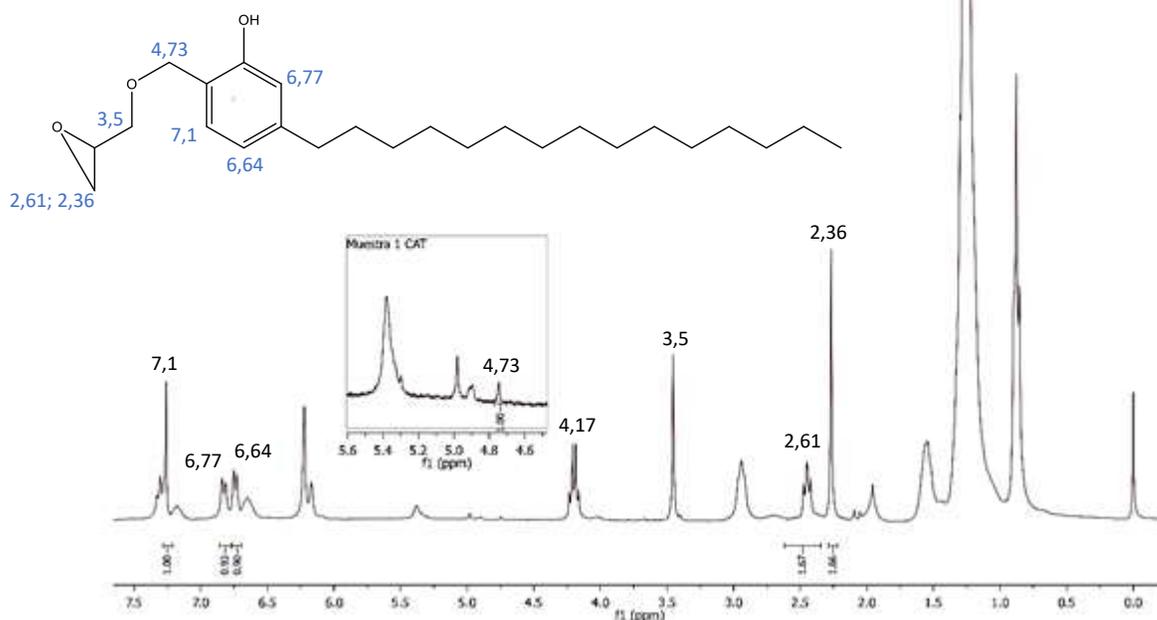
Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de Química Orgánica, edificio T-12, USAC

*ver Anexo 6

Figura 7. Espectro infrarrojo del monómero de epoxiresina sintetizado

Fuente: Laboratorio de Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México -UNAM-

Figura 8. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (DCCl_3 300MHz) para el monómero de epoxiresina



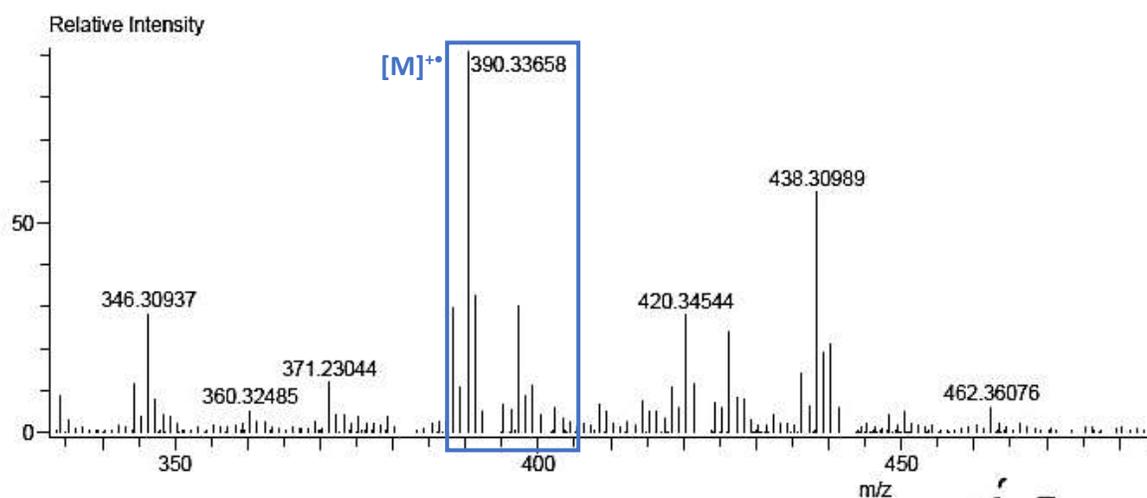
Fuente: Laboratorio de Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México -UNAM-

Figura 9. Espectro de masas DART+ determinado para el monómero de epoxiresina

Charge number: 1

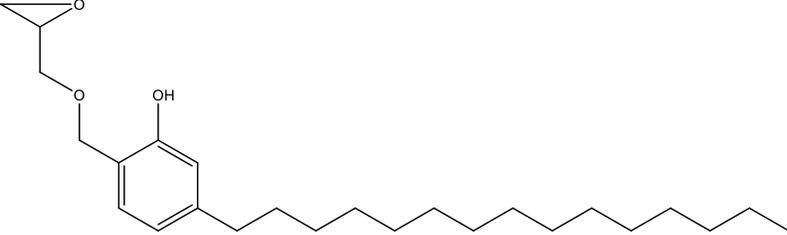
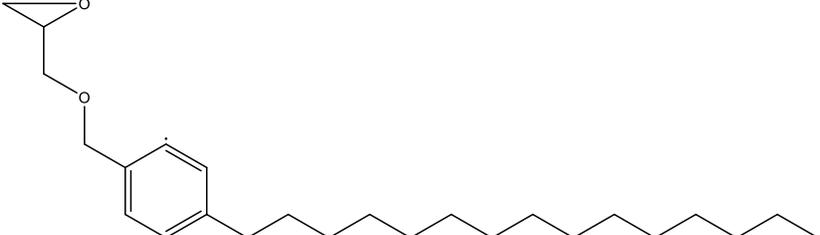
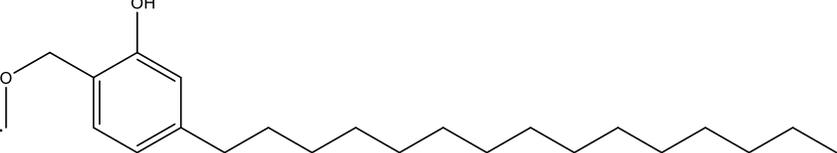
Tolerance: 30.00(mmu)

Element: ^{12}C : 25 .. 25, ^1H : 42 .. 46, ^{16}O : 3 .. 3



Fuente: Laboratorio de Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México -UNAM-

Tabla 3. Posible patrón de fraccionamiento para el monómero de epoxiresina sintetizado.

Estructura química del ion molecular	Fórmula química	Masa exacta (g/mol)	Masa observada (g/mol)
	C ₂₅ H ₄₂ O ₃ [•]	390,31	390,33
	C ₂₅ H ₄₁ O ₂ [•]	373,31	371,23
	C ₂₃ H ₃₉ O ₂ [•]	347,30	346,30

Fuente: Elaboración propia a partir del análisis por espectrometría de masas

VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El primer paso para la síntesis de una nueva epoxiresina a partir de fuentes renovables, fue la obtención de la materia prima principal, cardanol. A partir del fruto de *A. occidentale* se extrajeron los principales componentes fenólicos del mismo, como puede observarse en la figura 1 en la sección de resultados el líquido del fruto mostró la presencia de dos constituyentes principales, dichos componentes observados corresponden a cardanol y cardol, siendo estos los principales constituyentes que pueden obtenerse mediante extracción y posterior descarboxilación. (Paramashivappa, Kumar, Vithayathil, & Rao, 2001; Tyman, 1996), debido a que el calentamiento del extracto obtenido provoca la descarboxilación del ácido anacárdico, (Gedam & Sampathkumaran, 1986) uno de los componentes principales del líquido de *A. occidentale*, (Andrade et al., 2011; Anilkumar, 2017) como consecuencia la concentración de cardanol en el extracto aumenta, convirtiéndose en el componente principal.

En la tabla 1, en la sección de resultados, se presenta que el porcentaje de cardanol hidrogenado extraído es poco menos del 50%, sin embargo, diversos factores pueden influir en la composición y el porcentaje de los fenoles lipídicos del líquido del fruto de *A. occidentale*, dentro de cuales se pueden mencionar, la especie, tiempo de cosecha, lugar de procedencia del fruto y condiciones de extracción de los compuestos (Mazzetto et al., 2009). Se ha reportado que para extractos de *A. occidentale* el porcentaje de cardanol en el líquido extraído, luego de ser sometido a descarboxilación o extraído vía extracción técnica, ha variado desde 40,26% (Andrade et al., 2011) hasta 67,8% (Tyman, 1996), por lo que la obtención de cardanol realizada se encuentra dentro del rango reportado. Con respecto al líquido de nuez de marañón obtenido, el porcentaje fue menor al 10%, como se plantea en la tabla 1, para dicho paso se encuentra relatado un rendimiento de extracción de entre el 45-50% (Edoga, Fadipe, & Edoga, 2006), este porcentaje de extracción se ve igualmente relacionado con los factores ambientales mencionados con

anterioridad, sin embargo este no alteró el porcentaje de cardanol con respecto al líquido de nuez de marañón obtenido.

Una vez purificado el cardanol hidrogenado mediante cromatografía en columna (ver anexo 1) se procedió a caracterizar este sustrato por medio de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , obteniendo el espectro mostrado en la figura 2 en la sección de resultados, las señales observadas fueron asignadas con respecto a la literatura para el producto deseado. Las primeras señales identificadas obtuvieron un desplazamiento de 0,8; 1,26; 1,61 y 2,64 δ que corresponden a los hidrógenos presentes en la cadena alifática de cardanol, para los hidrógenos presentes en cadenas alifáticas, se espera un desplazamiento de 0,9 δ para los hidrógenos terminales (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005) y 1,3 δ para los hidrógenos unidos a los grupos metílicos $\text{R-CH}_2\text{-R}$, (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005) para los hidrógenos que se encuentran cercanos al anillo aromático se esperaría un desplazamiento químico de 2,3 δ , el cual se observado a 2,64 δ , este corrimiento puede deberse a que el desplazamiento químico reportado es para hidrógenos metílicos unidos a un anillo aromático (Ar-CH_3) sin la presencia de una cadena alifática larga, por lo que los hidrógenos presentes en el cardanol pueden experimentar un efecto de apantallamiento debido a la presencia de la nube electrónica de la cadena alifática, provocando un corrimiento de la señal observada hacia campo bajo (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005).

Para todos los hidrógenos descritos anteriormente se observaron los desplazamientos químicos correspondientes reportados en la literatura. Posterior a esto, se procedió a analizar las señales obtenidas en campo bajo, se esperaron desplazamientos químicos entre 6,0-9,0 δ . (Starkey, s/f), por lo que las señales observadas a 7,05, 6,84; 6,77 y 6,74 δ corresponden a los hidrógenos aromáticos. Las señales con un desplazamiento químico de 6,77 y 6,74 δ corresponden a los hidrógenos vecinos a la cadena alifática, debido a la cercanía de estas, es posible que haya un traslape de las mismas, sin embargo, el espectro observado resulta ser bastante similar al reportado en la literatura consultada para cardanol (Liu et al.,

2016). La recopilación de todas las señales observadas confirman la identidad y pureza del compuesto extraído, el cual fue utilizado como sustrato para la síntesis de 2-(hidroximetil) cardanol; 2,4-bis(hidroximetil) cardanol y 2,4,6-tris(Hidroximetil) cardanol.

Para la sustitución del grupo hidroximetil en el cardanol se utilizó formaldehído en presencia de hidróxido de amonio, como catalizador básico, únicamente el uso de estas condiciones provocaría la condensación y polimerización del cardanol, (Payne, Tyman, Mehet, & Ninagawa, 2006) por lo que para evitar este proceso indeseado se ajustaron las proporciones de formaldehído/cardanol, la reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente y además se añadió borax al medio de reacción, ya que se encuentra reportado que la presencia de compuestos borados promueve la metilación entre formaldehído y la posición orto del anillo fenólico, dando lugar a la formación de los grupos hidroximetilos (Chai, Liu, Zhao, & Yan, 2016).

Se observa en la figura 3, para la síntesis de 2-(hidroximetil) cardanol; 2,4-bis(hidroximetil) cardanol y 2,4,6-tris(hidroximetil) cardanol, el análisis por cromatografía en capa fina, donde se mostró la presencia de 2 productos principales y cardanol remanente. La caracterización de los mismos se realizó mediante resonancia magnética nuclear para ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas.

Se muestra en la figura 4, el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H , donde fue observada la presencia de 2-(hidroximetil) cardanol, el cual se evidencia con las señales a 6,7 y 7,1 δ las cuales corresponden a hidrógenos aromáticos, para estos se esperaría obtener desplazamientos entre 6,0-9,0 δ (Starkey, s/f), las señales observadas se encuentran dentro del rango esperado, estos datos también concuerdan con el espectro de ^1H RMN simulado para el producto con el sustituyente 2-hidroximetilo en la posición orto- del anillo aromático (ver anexo 2). En cuanto a los hidrógenos presentes en el grupo 2-hidroximetilo, se observa un desplazamiento a 4,9 δ , este desplazamiento concuerda con el desplazamiento

observado en el espectro simulado para este producto (ver anexo 2). La formación de 2-(hidroximetil) cardanol también puede evidenciarse mediante el espectro de ^{13}C RMN obtenido, las señales observadas fueron asignadas con respecto a la literatura, y a la simulación de ^{13}C RMN para el producto deseado (ver anexo 3). En la figura 5 se observan los desplazamientos químicos correspondientes para los carbonos presentes en el anillo aromático a 119, 120 y 130 δ , los cuales concuerdan con la literatura consultada para carbonos aromáticos en resinas fenólicas de tipo resol, de las cuales se han observado desplazamientos químicos entre 126 – 133 δ (Breet, Dankelman, Huysmans, & Wit, 1976). Así mismo, se observó el desplazamiento para el carbono del grupo 2-hidroximetilo a 49,9 δ , los cuales concuerdan con las señales obtenidas en la simulación del espectro de resonancia, y con los rangos reportados en la literatura, los cuales para espectros realizados en DMSO se reportan a un desplazamiento químico de 50 – 58 δ (Chai et al., 2016; Holopainen, Alvila, Rainio, & Pakkanen, 1997; Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005)

Aún en la Figura 4, se observa un pico con un desplazamiento de 3,6 δ este corresponde a los hidrógenos presentes en los grupos Ar-CH₂-Ar, cuya estructura se muestra en los resultados, este subproducto se forma como consecuencia de la condensación de los grupos 2-hidroximetilos (Chai et al., 2016), la presencia de borax en el medio de reacción provoca la formación de este producto, sin embargo, también promueve la formación del compuesto deseado, aumentando el rendimiento (Chai et al., 2016). La presencia de este producto también puede observarse mediante las señales observadas en el espectro de ^{13}C RMN, incluido en la figura 5, el cual presenta una señal a 30,2 δ , esta señal corresponde al carbono metileno Ar-CH₂-Ar, cuya estructura se muestra en la figura 5, este desplazamiento observado corresponde con los desplazamientos reportados para las resinas de cardanol, con estos productos de policondensación (Chai et al., 2016; Holopainen et al., 1997; Payne et al., 2006), sin embargo, esta señal puede verse sobrepuesta debido a la presencia de la señal correspondiente a la cadena alifática de cardanol, que teóricamente posee un desplazamiento químico entre 20-30 δ , (Robert M.

Silverstein, Francis X. Webster, 2005). Así mismo se observa que las señales observadas en la región de $\sim 130 \delta$, poseen una alta intensidad, aun cuando se trata de carbonos cuaternarios, lo cual concuerda con lo observado durante la caracterización (Holopainen et al., 1997).

En la figura 6, de la sección de resultados se presenta el análisis por espectrometría de masas realizado al producto 2-(hidroximetil) cardanol sintetizado, revela la presencia de diferentes picos de fragmentación para los productos del cardanol, siendo uno de los principales el que se observa a una relación masa/carga de 335 (m/z), este dato concuerda con la masa del producto sugerido por el espectro de resonancia magnética de ^1H y ^{13}C y sugiere la existencia de una única sustitución en el cardanol, adicionalmente se observaron algunas señales arriba del pico de interés. La pérdida de masa observada, sugiere que podría haber un segundo grupo hidroximetilo en la molécula, debido a que la primera fragmentación podría corresponder a la pérdida del grupo -OH de 17 m/z, mientras que la segunda a la pérdida de un grupo CH_2 , de 14 m/z, el cual pudo ser generado en menor proporción.

Todas las pruebas de caracterización realizadas al primer producto intermediario sintetizado, sugieren que la reacción de sustitución se dio únicamente en posición orto- al grupo hidroxilo del cardanol. Es importante mencionar que, para esta sustitución electrofílica, se poseen dos grupos electro donadores en el anillo aromático, el grupo hidroxilo y la cadena alifática de cardanol, ambos orientadores orto-/para-, (Olah, 1970) según la teoría reportada para sustituciones electrofílicas aromáticas, las posiciones en el cardanol energéticamente más favorables para llevarse a cabo la reacción, son orto- y para- con una probabilidad de sustitución del 38% y 40% respectivamente, reportadas para sustituciones electrofílicas sobre cardanol (Attanasi et al., 2006; Greco & Maffezzoli, 2016).

Aunque la literatura sugiere que la sustitución debería darse en al menos dos posiciones del anillo fenólico, los espectros analizados para la caracterización

sugieren la presencia de un único grupo hidroximetilo. Este fenómeno puede atribuirse a la presencia de borax durante el proceso de síntesis. Según la literatura consultada para resinas fenólicas sintetizadas *in situ* en presencia de compuestos borados, se obtiene una proporción baja de mezcla de los productos de sustitución con el grupo hidroximetilo en posiciones orto-/para-, (Chai et al., 2016) lo que sugiere que la adición de compuestos de boro en la síntesis promovió la hidroximetilación en la posición orto- del anillo fenólico, para sustitución de grupos hidroximetilo se ha obtenido poco más del 10% de rendimiento para productos bis-sustituídos (42.6%), en comparación con el producto mono-sustituído, para sustratos fenólicos como 3-n-pentadecilfeno, 4-etilfenol y cardanol. (Payne et al., 2006), sin embargo no se ha observado la presencia de productos tris-sustituídos (Payne et al., 2006). Así mismo, la presencia de borax en el medio de reacción impidió la polimerización de los grupos hidroximetilo, ya que estos derivados de fenoles sintetizados por reacción con formaldehído en condiciones altamente básicas tienden a polimerizarse, mientras que en condiciones neutras se producen bajas conversiones, y en consecuencia bajos rendimientos de reacción (Payne et al., 2006).

Una vez que el producto fue separado del producto de condensación mostrado previamente, mediante cromatografía en capa preparativa (ver anexo 4), se procedió a realizar la síntesis del monómero epoxiresina, el término “epoxi” se refiere a la introducción de uno o más átomos de oxígeno enlazados a un átomo de carbono, formando un anillo de 3 miembros, la versatilidad de este grupo puede conducir a la polimerización de resinas termoplásticas y termoendurecibles (Jin et al., 2015). Mediante la sustitución del grupo epoxi en el grupo hidroximetilo previamente sintetizado, para esto se añadió el producto previamente sintetizado y caracterizado en un medio básico, esto con el fin de desprotonar los grupos hidróxilo, y provocar el ataque nucleofílico en la molécula de epíclorhidrina, debido a que esta contiene un átomo de cloro, este actúa como un buen grupo saliente, dejando como producto final un éter, como se puede observar en la estructura colocada en la figura 8. Este producto fue caracterizado por medio de

espectrometría de masas, espectrometría infrarroja con transformada de Fourier y Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .

En la figura 7 se observa el espectro infrarrojo obtenido para el producto de sustitución entre epiclorhidrina y 2-(hidroximetil) cardanol, en este pueden observarse una banda entre $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, esta puede ser característica del grupo hidróxilo del cardanol, la cual se esperaría entre $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005), esta señal indicaría que este grupo no sufrió sustitución, durante la reacción. De igual manera puede observarse una banda de gran intensidad entre $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, esta es provocada por la presencia de los grupos $-\text{CH}_2-$ de la cadena alifática de cardanol, estas se esperarían en un número de onda entre $2845\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$, siendo esta la señal característica del tijereteo de los hidrógenos de la cadena alifática (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005), por lo que la banda observada corresponde al rango característico para los grupos $-\text{CH}_2-$. Con respecto a los grupos éteres en la estructura, las bandas características de los mismos suelen observarse entre $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005) según el espectro obtenido, se observan señales a este número de onda, sin embargo esta región concuerda con la zona de huella digital, por lo que las señales pueden traslaparse con las señales en la huella digital del compuesto.

Seguidamente, en la figura 8 puede observarse el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H para el monómero de epoxiresina obtenido. Dentro de las señales principales que pueden observarse se encuentra la señal a $4,73\text{ }\delta$, la cual corresponde a los hidrógenos unidos al carbono del grupo $\text{Ar-CH}_2\text{-O-}$, y concuerda con las señales observadas para la simulación del espectro de resonancia magnética de este producto, (ver anexo 5) teóricamente este pico debería de observarse a un desplazamiento de $3,8\text{ }\delta$ (Starkey, s/f) para carbono metilenos que se encuentran en posiciones alfa a un átomo de oxígeno, sin embargo este grupo se encuentra vecino a un anillo aromático, por lo que este grupo puede provocar un apantallamiento de los hidrógenos presentes en este carbono, provocando que la

señal se desplace hacia campo alto (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005), un comportamiento similar ocurre en los siguientes hidrógenos vecinos al átomo de oxígeno, estos se encuentran enlazados al grupo epoxi, y deberían observarse en a un desplazamiento de 3,8 δ (Starkey, s/f), estos pueden observarse a un desplazamiento de 3,5 δ , debido a que no se encuentran al lado de grupos electro atractores o electrodonadores fuertes, cabe mencionar que el desplazamiento concuerda con la simulación del espectro, que se ve en el anexo 5.

En la Figura 8, puede observarse igualmente las señales obtenidas para los hidrógenos que no sustituidos durante la reacción, teóricamente estos tienen un desplazamiento químico entre 6,0-8,7 δ (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005), por lo que todos los hidrógenos no sustituidos de cardanol se observados dentro del rango establecido, obteniéndose un menor desplazamiento para los hidrógenos de los carbonos alfa a la cadena alifática a 6,64 y 6,77 δ . Los siguientes hidrógenos analizados fueron los presentes en el grupo epoxi, teóricamente estos desplazamientos deberían observarse a 2,54 δ (Starkey, s/f) sin embargo, tanto para el espectro simulado como para el espectro obtenido se observaron dos señales para estos hidrógenos, esto puede deberse a la posición espacial de los hidrógenos en la molécula, uno de estos posee más interacción con el grupo O-C- del grupo metino, esto provoca un desplazamiento de 0,20 δ hacia campo bajo, (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005) mientras que el segundo hidrógeno posee interacción el grupo metileno vecino, lo cual provoca un desplazamiento de 0,6 δ , hacia campo alto (Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, 2005). Provocando que estos dos hidrógenos posean señales diferentes.

Finalmente, el último análisis realizado para la identificación del monómero de epoxi resina fue espectrometría de masas cuyo espectro obtenido se observa en la Figura 9, en dicha figura se observa que el ión molecular principal posee una relación masa/carga de 390,336, la cual concuerda con la masa del producto sugerido por espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H , de la misma manera, esta relación masa/carga observada, sugiere que la molécula únicamente sufrió sustitución en

una posición del anillo aromático, generando únicamente un grupo hidroximetilo que posteriormente se condensaría con epiclorhidrina para generar el monómero observado, cuya estructura es mostrada en la Tabla 3 de la sección de resultados, los siguientes picos observados pueden deberse a la pérdida de los grupos hidroxilos de la molécula, así como el grupo epoxi.

La reacción para la síntesis de epoxiresina fue llevada a cabo en 9 repeticiones, de las cuales 6 resultaron exitosas y se encuentran reportadas en tabla 2 de los resultados. Se obtuvo un porcentaje de rendimiento promedio de $6,83 \pm 0,3611$, y con un nivel de confianza del 91%, según el análisis binomial realizado (ver anexo 6) por lo que, todos los procesos de síntesis fueron llevados a cabo bajo las mismas condiciones de síntesis, con un pequeño porcentaje de error, lo cual sugiere que la mayor parte de los datos de tienden a estar agrupados cerca de la media aritmética (Gurland, J., & Tripathi, 2012), por lo que no existen diferencias significativas entre las síntesis de los productos, ni en los productos sintetizados.

IX. CONCLUSIONES

1. Se logró sintetizar un monómero para una resina epóxica a partir de una fuente natural como el cardanol con un rendimiento de 8.83% +/- 0.33 el cual puede utilizarse para la cura de un polímero entrecruzado, epoxiresina.
2. Se logró extraer compuestos fenólicos del líquido de *A. occidentale*, como es el Cardanol, con un porcentaje de extracción poco menor del 50%, lo cual concuerda con la literatura reportada para extractos de *A. occidentale*.
3. La síntesis de 2-(hidroximetil) cardanol, logró llevarse a cabo, según lo revelado por las pruebas de caracterización realizadas.
4. La caracterización por ^1H RMN reveló que los productos sintetizados fueron 2-(hidroximetil) cardanol, y el producto de condensación de metil carbinoles, debido a las señales observadas a 6,7, 4,9 y 7,1 δ correspondientes a 2-(hidroximetil) cardanol y la señal observada a 3,6 δ correspondiente al producto de condensación. El espectro de ^{13}C RMN reveló de igual manera la presencia de los productos sintetizados debido a las señales observadas a 49,9, 119, 120 y 130 δ , correspondientes 2-(hidroximetil) cardanol, y la señal observada a 30,2 δ la cual correspondiente al producto de condensación.
5. El espectro de masas determinado para el producto 2-(hidroximetil) cardanol, reveló la presencia de un compuesto con la misma masa molecular que el producto sugerido por el espectro de ^1H RMN y ^{13}C RMN.
6. El espectro infrarrojo determinado para el monómero de epoxi resina, revela la presencia de la cadena alifática de cardanol y el grupo hidroxilo, el cual no parece haberse condensado con epiclorhidrina luego de haber llevado a cabo la reacción.

7. El espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H RMN determinado para el monómero de epoxi resina la condensación entre el grupo hidroximetilo y epiclorhidrina, en la posición orto- del anillo lo cual se comprobó con las señales observadas a 3,5, 4,73, 6,64, 6,77 y 7,1 δ .

8. El espectro de masas determinado para el monómero de epoxi resina, mostró un pico a una relación masa/carga de 390 m/z el cual concuerda con la masa del producto con una sola condensación en el grupo hidroximetilo.

X. RECOMENDACIONES

1. Llevar a cabo la síntesis del monómero de epoxi resina utilizando otros compuestos borados como catalíticos, para comparar el porcentaje de rendimiento del monómero y número de sustituciones obtenidas con cada compuesto borado y de este modo ajustar el rendimiento y las condiciones de la síntesis.
2. En base al éxito del método utilizado, realizar la cura de resinas epóxicas, para la obtención de materiales industriales y comerciales a partir de materias primas renovables, de bajo costo.
3. Llevar a cabo el análisis termogravimétrico del monómero sintetizado para comprobar su capacidad como material térmico.

XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Simonds. (2009). *Anacardium occidentale* Anacardiaceae *Anacardium occidentale*, 0, 1–5.
- 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*, 7(4), 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>
- Andrade, T. D. J. A. D. S., Araújo, B. Q., Citó, A. M. D. G. L., Da Silva, J., Saffi, J., Richter, M. F., & Ferraz, A. D. B. F. (2011). Antioxidant properties and chemical composition of technical Cashew Nut Shell Liquid (tCNSL). *Food Chemistry*, 126(3), 1044–1048. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.122>
- Anilkumar, P. (2017). Cashew nut shell liquid: A goldfield for functional materials. *Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials*, 1–230. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-47455-7>
- Attanasi, O. A., Berretta, S., Fiani, C., Filippone, P., Mele, G., & Saladino, R. (2006). Synthesis and reactions of nitro derivatives of hydrogenated cardanol, 62, 6113–6120. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.03.105>
- Breet, A. J. J. De, Dankelman, W., Huysmans, W. G. B., & Wit, J. De. (1976). C-NMR Analysis of Formaldehyde Resins, 62, 7–31.
- Chai, Y., Liu, J., Zhao, Y., & Yan, N. (2016). Characterization of Modified Phenol Formaldehyde Resole Resins Synthesized in Situ with Various Boron Compounds. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02156>
- Edoga, M. O., Fadipe, L., & Edoga, R. N. (2006). Extraction of Polyphenols from Cashew Nut Shell, (9), 107–112.
- Fei, X., Zhao, F., Wei, W., Luo, J., Chen, M., & Liu, X. (2016). Tannic acid as a bio-based modifier of Epoxy/Anhydride Thermosets. *Polymers*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/polym8090314>
- Gedam, P. H., & Sampathkumaran, P. S. (1986). Cashew nut shell liquid: Extraction, Chemistry and Applications, 14, 115–157. Recuperado de

doi:10.1016/0033-0655(86)80009-7

- Gergely, A., Bertóti, I., Török, T., Pfeifer, É., & Kálmán, E. (2013). Corrosion protection with zinc-rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole-deposited alumina monohydrate particles. *Progress in Organic Coatings*, 76(1), 17–32.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.005>
- Greco, A., & Maffezzoli, A. (2016). Cardanol derivatives as innovative bioplasticizers for poly- (lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 132, 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.020>
- Guo, C., Zhou, L., & Lv, J. (2013). Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites*, 21(7), 449–456. <https://doi.org/10.1002/app>
- Gurland, J., & Tripathi, R. C. (2012). A Simple Approximation for Unbiased Estimation Standard Deviation, 25(4), 30–32.
- Hamad, F. B., & Mubofu, E. B. (2015). Potential biological applications of bio-based anacardic acids and their derivatives. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(4), 8569–8590. <https://doi.org/10.3390/ijms16048569>
- Hao, Y., Liu, F., & Han, E. H. (2013). Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers. *Progress in Organic Coatings*, 76(4), 571–580. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.11.012>
- Holopainen, T., Alvila, L., Rainio, J., & Pakkanen, T. T. (1997). Phenol – Formaldehyde Resol Resins Studied by ¹³C-NMR Spectroscopy , Gel Permeation Chromatography , and.
- Jin, F. L., Li, X., & Park, S. J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>
- Jin, F. L., Ma, C. J., & Park, S. J. (2011). Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*, 528(29–30), 8517–8522.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.054>

- Kanehashi, S., Yokoyama, K., Masuda, R., Kidesaki, T., Nagai, K., & Miyakoshi, T. (2013). Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(4), 2468–2478. <https://doi.org/10.1002/app.39382>
- Lin, L. L., Ho, T. H., & Wang, C. S. (1997). Synthesis of novel trifunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application. *Polymer*, 38(8), 1997–2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00713-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00713-6)
- Lopes, M. M. de A., Miranda, M. R. A. de, Moura, C. F. H., & Enéas Filho, J. (2012). Bioactive compounds and total antioxidant capacity of cashew apples (*Anacardium occidentale* L.) during the ripening of early dwarf cashew clones. *Ciência e Agrotecnologia*, 36(3), 325–332. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542012000300008>
- Lubi, M. C., & Thachil, E. T. (2000). Cashew nut shell liquid (CNSL) - A versatile monomer for polymer synthesis. *Designed Monomers and Polymers*, 3(2), 123–153. <https://doi.org/10.1163/156855500300142834>
- Mazzetto, S. E., Lomonaco, D., & Mele, G. (2009). Oleo da castanha de caju: Oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, 32(3), 732–741. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300017>
- Miao, S., Wang, P., Su, Z., & Zhang, S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10(4), 1692–1704. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>
- Nguyen, H. V., Andreassen, E., Kristiansen, H., & Aasmundtveit, K. E. (2013). Die shear testing of a novel isotropic conductive adhesive-Epoxy filled with metal-coated polymer spheres. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 3(7), 1084–1093. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2013.2259166>
- Olah, G. A. (1970). Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitutions¹, 4(16), 240–248. <https://doi.org/10.1021/ar50043a002>
- Paramashivappa, R., Kumar, P. P., Vithayathil, P. J., & Rao, A. S. (2001). Novel

- Method for Isolation of Major Phenolic Constituents from Cashew (*Anacardium occidentale* L .) Nut Shell Liquid, 2548–2551.
- Park, S. J., Jin, F. L., & Lee, J. R. (2004). Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. *Materials Science and Engineering A*, 374(1–2), 109–114.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.002>
- Park, S. J., Kim, T. J., & Lee, J. R. (2000). Cure behavior of diglycidylether of bisphenol A/trimethylolpropane triglycidylether epoxy blends initiated by thermal latent catalyst. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 38(16), 2114–2123. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20000815\)38:16<2114::AID-POLB50>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20000815)38:16<2114::AID-POLB50>3.0.CO;2-8)
- Payne, P., Tyman, J. H. P., Mehet, S. K., & Ninagawa, A. (2006). The synthesis of 2-hydroxymethyl derivatives of phenols †, (i), 402–405.
- Quirino, R. L., Garrison, T. F., & Kessler, M. R. (2014). Matrices from vegetable oils, cashew nut shell liquid, and other relevant systems for biocomposite applications. *Green Chem.*, 16(4), 1700–1715.
<https://doi.org/10.1039/C3GC41811A>
- Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K. (2005). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Molecular Structure*.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87024-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)87024-X)
- Salanti, A., Zoia, L., Simonutti, R., & Orlandi, M. (2018). Epoxidized lignin derivatives as bio-based crosslinkers used in the preparation of epoxy resins. *BioResources*, 13(2), 2374–2396. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.2374-2396>
- Sen, C. K., Khanna, S., Gordillo, G., Bagchi, D., Bagchi, M., & Roy, S. (2002). Oxygen, oxidants, and antioxidants in wound healing: an emerging paradigm. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 957(1), 239–249.
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2002.tb02920.x>
- Shamsuddoha, M., Islam, M. M., Aravinthan, T., Manalo, A., & Lau, K. tak. (2013). Characterisation of mechanical and thermal properties of epoxy grouts for composite repair of steel pipelines. *Materials and Design*, 52, 315–327.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.068>

- Sharma, P., Lochab, B., Kumar, D., & Roy, P. K. (2016). Sustainable Bis-benzoxazines from Cardanol and PET-Derived Terephthalamides. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(3), 1085–1093.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01153>
- Souza, N. C., De Oliveira, J. M., Da Silva Morrone, M., Albanus, R. D. O., Amarante, M. D. S. M., Da Silva Camillo, C., ... De Bittencourt Pasquali, M. A. (2017). Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties of Anacardium occidentale Leaf Extract. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/2787308>
- Starkey, L. (s/f). 1 H NMR Chemical Shifts Protons on Carbon Protons, 318.
- Tyman, J. H. (1996). Synthetic and Natural Phenols Studies in Organic Chemistry, 62(April), 518–521.
- Unnikrishnan, K. P., & Thachil, E. T. (2006). The modification of commercial epoxy resin using cardanol - Formaldehyde copolymers. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 55(5), 323–338.
<https://doi.org/10.1080/009140390945178>
- Yoo, M. J., Kim, S. H., Park, S. D., Lee, W. S., Sun, J. W., Choi, J. H., & Nahm, S. (2010). Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermal analysis. *European Polymer Journal*, 46(5), 1158–1162. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.02.001>

XII. ANEXOS

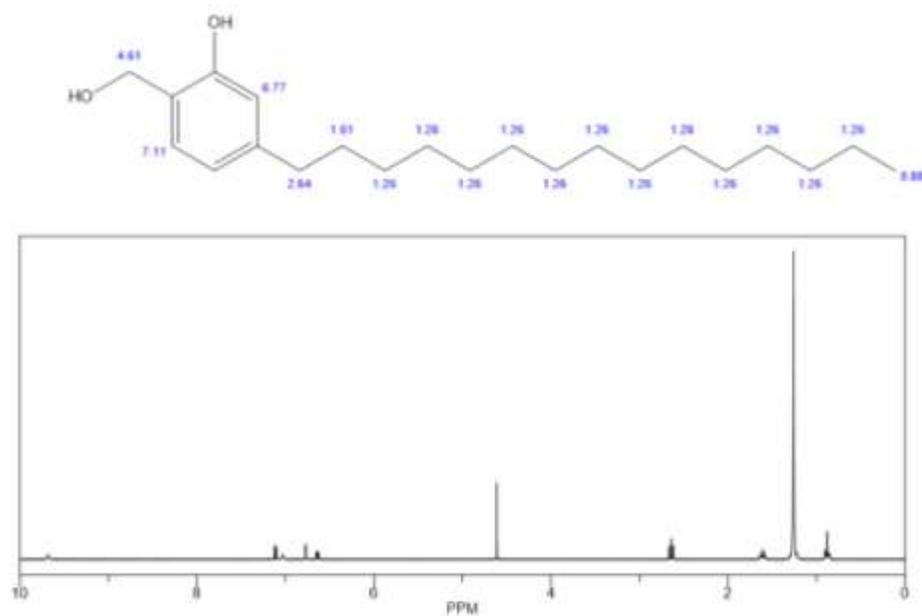
Anexo 1. Purificación por cromatografía en columna del cardanol hidrogenado



Fuente: Datos experimentales, obtenidos en el laboratorio de Química Orgánica, Edificio T-12
USAC

Anexo 2. Simulación del espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H para 2-(hidroximetil) Cardanol

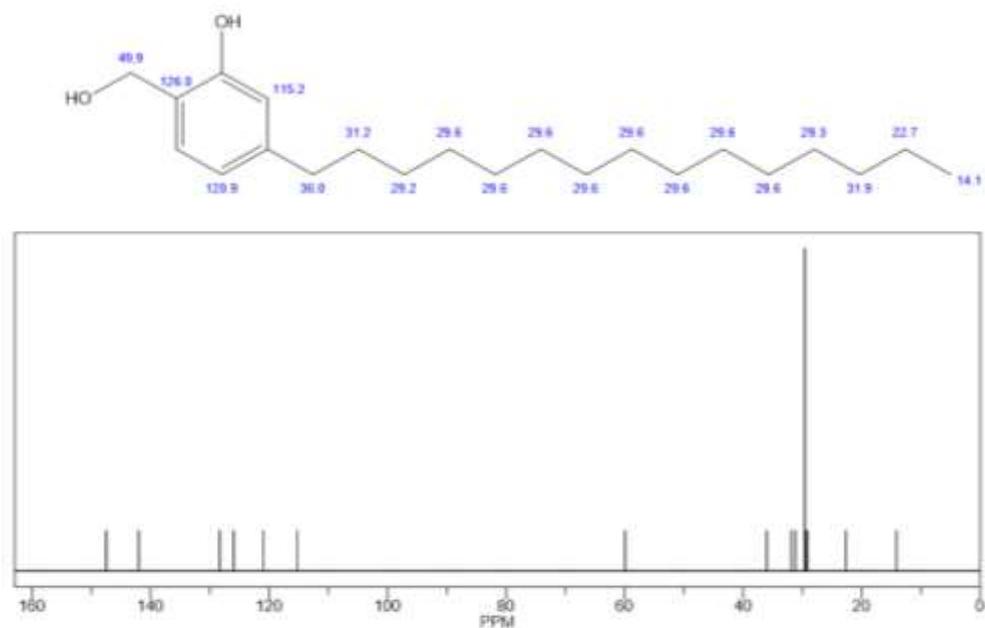
ChemNMR ^1H Estimation



Protocol of the ^1H NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Fuente: Espectro Simulado en Chem NMR en ChemDraw Professional 16. ^1H NMR Predictor (Lib=SU, solvent=DMSO 300MHz). Este protocolo es capaz de predecir con una exactitud 90% (+/- 0.25ppm) los desplazamientos para ^1H NMR

Anexo 3. Simulación del espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C
 ChemNMR ^{13}C Estimation para 2-(hidroximetil) Cardanol



Protocol of the C-13 NMR Prediction: (Lib=S)

Fuente: Espectro Simulado en ChemNMR en ChemDraw Professional 16. H-1 NMR Predictor (Lib=SU, solvent=DMSO 300MHz). Este protocolo es capaz de predecir con una exactitud de 95% (+/- 3.8 ppm) los desplazamientos para ^{13}C NMR

Anexo 4. Purificación de 2-(hidroximetil) Cardanol mediante cromatografía en capa preparativa

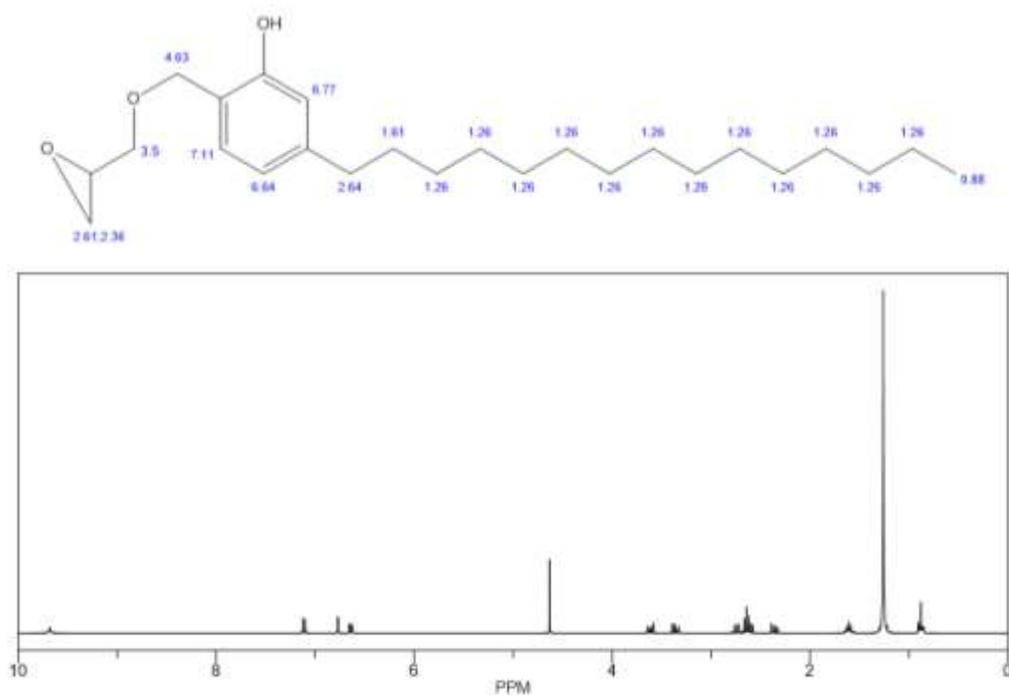


Fuente: Datos experimentales, obtenidos en el laboratorio de Química Orgánica, Edificio T-12

USAC

Anexo 5. Simulación del espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H para el monómero de epoxiresina sintetizado

ChemNMR ^1H Estimation



Protocol of the ^1H NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Fuente: Espectro Simulado en ChemNMR en ChemDraw Professional 16. ^1H NMR Predictor (Lib=SU, solvent=DMSO 300MHz). Este protocolo es capaz de predecir con una exactitud de 90% (+/- 0.25ppm) los desplazamientos para ^1H NMR

Anexo 6. Tabla de probabilidad de la prueba binomial

Tabla D.2: DISTRIBUCIÓN BINOMIAL: F(x)

n	p	0,01	0,05	0,10	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,90	0,95	0,99	x		
9	0	0,9135	0,6302	0,3874	0,1342	0,0751	0,0404	0,0101	0,0020	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0		
	1	0,9966	0,9288	0,7748	0,4362	0,3003	0,1960	0,0705	0,0195	0,0038	0,0004	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1		
	2	0,9999	0,9916	0,9470	0,7382	0,6007	0,4628	0,2318	0,0898	0,0250	0,0043	0,0013	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	2		
	3	1,0000	0,9994	0,9917	0,9144	0,8343	0,7297	0,4826	0,2539	0,0994	0,0253	0,0100	0,0031	0,0001	0,0000	0,0000	3		
	4		1,0000	0,9991	0,9804	0,9511	0,9012	0,7334	0,5000	0,2666	0,0988	0,0489	0,0196	0,0009	0,0000	0,0000	4		
	5			0,9999	0,9969	0,9900	0,9747	0,9006	0,7461	0,5174	0,2703	0,1657	0,0856	0,0083	0,0006	0,0000	5		
	6				1,0000	0,9997	0,9987	0,9957	0,9750	0,9102	0,7682	0,5372	0,3993	0,2618	0,0530	0,0084	0,0001	6	
	7					1,0000	0,9999	0,9996	0,9962	0,9805	0,9295	0,8040	0,6997	0,5638	0,2252	0,0712	0,0034	7	
	8						1,0000	1,0000	0,9997	0,9980	0,9899	0,9596	0,9249	0,8658	0,6126	0,3698	0,0865	8	
	9							1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	9	
10	0	0,9044	0,5987	0,3487	0,1074	0,0563	0,0282	0,0060	0,0010	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0		
	1	0,9957	0,9139	0,7361	0,3758	0,2440	0,1493	0,0464	0,0107	0,0017	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1		
	2	0,9999	0,9885	0,9298	0,6778	0,5256	0,3828	0,1673	0,0547	0,0123	0,0016	0,0004	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	2		
	3	1,0000	0,9990	0,9872	0,8791	0,7759	0,6496	0,3823	0,1719	0,0548	0,0106	0,0035	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	3		
	4		0,9999	0,9984	0,9672	0,9219	0,8497	0,6331	0,3770	0,1662	0,0473	0,0197	0,0064	0,0001	0,0000	0,0000	4		
	5			1,0000	0,9999	0,9936	0,9803	0,9527	0,8338	0,6230	0,3669	0,1503	0,0781	0,0328	0,0016	0,0001	0,0000	5	
	6				1,0000	0,9991	0,9965	0,9894	0,9452	0,8281	0,6177	0,3504	0,2241	0,1209	0,0128	0,0010	0,0000	6	
	7					0,9999	0,9996	0,9984	0,9877	0,9453	0,8327	0,6172	0,4744	0,3222	0,0702	0,0115	0,0001	7	
	8						1,0000	0,9999	0,9983	0,9893	0,9536	0,8507	0,7560	0,6242	0,2639	0,0861	0,0043	8	
	9							1,0000	0,9999	0,9990	0,9940	0,9718	0,9437	0,8926	0,6513	0,4013	0,0956	9	
	10								1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	10	
11	0	0,8953	0,5688	0,3138	0,0859	0,0422	0,0198	0,0036	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0		
	1	0,9948	0,8981	0,6974	0,3221	0,1971	0,1130	0,0302	0,0059	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1		
	2	0,9998	0,9848	0,9104	0,6174	0,4552	0,3127	0,1189	0,0327	0,0059	0,0006	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2		
	3	1,0000	0,9984	0,9815	0,8389	0,7133	0,5696	0,2963	0,1133	0,0293	0,0043	0,0012	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	3		
	4		0,9999	0,9972	0,9496	0,8854	0,7897	0,5328	0,2744	0,0994	0,0216	0,0076	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	4		
	5			1,0000	0,9997	0,9883	0,9657	0,9218	0,7535	0,5000	0,2465	0,0782	0,0343	0,0117	0,0003	0,0000	0,0000	5	
	6				1,0000	0,9980	0,9924	0,9784	0,9006	0,7256	0,4672	0,2103	0,1146	0,0504	0,0028	0,0001	0,0000	6	
	7					0,9998	0,9988	0,9957	0,9707	0,8867	0,7037	0,4304	0,2867	0,1611	0,0185	0,0016	0,0000	7	
	8						1,0000	0,9999	0,9994	0,9941	0,9673	0,8811	0,6873	0,5448	0,3826	0,0896	0,0152	0,0002	8
	9							1,0000	0,9993	0,9941	0,9698	0,8870	0,8029	0,6779	0,3026	0,1019	0,0052	9	
	10								1,0000	0,9995	0,9964	0,9802	0,9578	0,9141	0,6862	0,4312	0,1047	10	
	11									1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	11	
12	0	0,8864	0,5404	0,2824	0,0687	0,0317	0,0138	0,0022	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0		
	1	0,9938	0,8816	0,6590	0,2749	0,1584	0,0850	0,0196	0,0032	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1		
	2	0,9998	0,9804	0,8891	0,5583	0,3907	0,2528	0,0834	0,0193	0,0028	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2		
	3	1,0000	0,9978	0,9744	0,7946	0,6488	0,4925	0,2253	0,0730	0,0153	0,0017	0,0004	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	3		
	4		0,9998	0,9957	0,9274	0,8424	0,7237	0,4382	0,1938	0,0573	0,0095	0,0028	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	4		
	5			1,0000	0,9995	0,9806	0,9456	0,8822	0,6652	0,3872	0,1582	0,0386	0,0143	0,0039	0,0001	0,0000	0,0000	5	
	6				0,9999	0,9961	0,9857	0,9614	0,8418	0,6128	0,3348	0,1178	0,0544	0,0194	0,0005	0,0000	0,0000	6	
	7					1,0000	0,9994	0,9972	0,9905	0,9427	0,8062	0,5618	0,2763	0,1576	0,0043	0,0002	0,0000	7	
	8						0,9999	0,9996	0,9983	0,9847	0,9270	0,7747	0,5075	0,3512	0,2054	0,0256	0,0022	0,0000	8
	9							1,0000	0,9998	0,9972	0,9807	0,9166	0,7472	0,6093	0,4417	0,1109	0,0196	0,0002	9
	10								1,0000	0,9997	0,9968	0,9804	0,9150	0,8416	0,7251	0,3410	0,1184	0,0062	10
	11									1,0000	0,9998	0,9978	0,9862	0,9683	0,9313	0,7176	0,4596	0,1136	11
	12										1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	12

Fuente: Facultad Regional de Mendoza. (s.f.) Distribución Binomial Acumulada. Recuperado de:

http://www.um.edu.ar/math/estadis/TD2_BinomialAcumulada.pdf

Br. Cristhal Dulce Janet Alvarado Escobar

Autora

Lcdo. Mario Manuel Rodas Morán

Asesor

Lcda. Bessie Oliva Hernández
Directora de la Escuela de Química



M.A. Pablo Ernesto Oliva Soto

Decano