

# Valorización de residuos grasos de la industria agroalimentaria usando sistemas catalíticos simples.

Trabajo de fin de máster

Autor

Diego Álvaro Lamana Pozuelo

Directora

Clara Isabel Herrerías Larripa



*Parece que fue ayer cuando entré por primera vez en este edificio como universitario, ahora cinco años después finalizo esta etapa en mi vida. Estos cinco años han sido bastante intensos, hasta con una pandemia incluida. En estos he obtenido, aparte de abundantes conocimientos de química, grandísimas satisfacciones personales, haciendo que todo este esfuerzo haya merecido la pena. Debido a esto, me gustaría expresar mi agradecimiento a todas las personas que de una forma u otra han estado conmigo durante estos años:*

*En primer lugar, me gustaría agradecer a mi familia en general, y en especial a mis padres y a mi hermana, ellos me han educado, ayudado en mi desarrollo personal, y han sido un gran apoyo durante toda esta etapa.*

*En segundo lugar, me gustaría agradecer a los que son mis amigos desde hace muchos años y con los que he disfrutado muchísimo ayudándome así a desconectar de la abundante carga de trabajo que, en ocasiones, suponía la universidad, así que gracias a Calvo, Elvira, Esther, Luis y Lucía.*

*No me olvido de toda la gente a la que he conocido dentro de las paredes y aulas de esta facultad y con los que, por supuesto, espero seguir teniendo una buena relación, en especial a Maik y a Sergio. Tampoco de las que he conocido en este máster, Noelia, Raquel y Génesis, sin las cuales el hecho de estudiar o hacer trabajos hubiese sido aún más tedioso.*

*En tercer lugar, me gustaría también agradecer a todas las personas con las que he trabajado estos dos últimos cursos en el laboratorio. Recuerdo mis primeros días cuando no sabía dónde estaba ningún reactivo ni cómo utilizar las máquinas que necesitaba para trabajar y todos fueron amables conmigo explicándomelo hasta que lo entendí. Me gustaría agradecer especialmente a las personas con las que más tiempo he pasado y de las que sin duda me llevo buenísimos recuerdos, tanto dentro como fuera del laboratorio, Raquel, Vicente, Miriam y Carlos.*

*Además, agradecer en especial a Clara, mi directora de este trabajo, la cual ha sido siempre amable conmigo y me ha ayudado a sacarlo adelante. Fue la primera profesora que me acercó a la química orgánica en el laboratorio y me enseñó técnicas experimentales de esta rama de la química, que me han ayudado mucho durante mi TFG y mi TFM. También quería dedicar una especial mención a Chema, del cual también he aprendido mucho, así como a todos los demás miembros del grupo.*

# ÍNDICE

Resumen

Abstract

Abreviaturas

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>2</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>7</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>7</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS Y OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.....	7
4.2 REACCIONES DE EPOXIDACIÓN DE LAS MEZCLAS .....	11
4.2.1 Epoxidación con hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) catalizada por Ti-SiO <sub>2</sub> .....	11
4.2.2 Epoxidación con monopersulfato de potasio (Oxone®) .....	16
4.3 REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN DEL EPÓXIDO. ....	19
4.3.1 Transposición de los sustratos epoxidados con TBHP .....	20
4.3.2 Transposición de los sustratos epoxidados con Oxone® .....	21
4.4 REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS .....	24
4.5 REACCIONES DE DIHIDROXILACIÓN CON OXONE® EN ONE-POT.....	25
<b>5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>29</b>
<b>6 BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>30</b>
<b>7 ANEXOS.....</b>	<b>33</b>
7.1 PARTE EXPERIMENTAL .....	33
7.1.1 Reacciones de transesterificación.....	33
7.1.2 Reacciones de obtención de ácidos grasos .....	34
7.1.3 Reacciones de epoxidación .....	34
7.1.4 Reacciones de modificación del epóxido.....	36
7.1.5 Reacciones de dihidroxilación con Oxone® en one-pot .....	37
7.2 CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS .....	37
7.3 DETERMINACIÓN DE RESULTADOS .....	38
7.3.1 Reacciones de epoxidación .....	38
7.3.2 Reacciones de transposición:.....	41
7.3.3 Reacciones de hidrogenólisis:.....	43
7.3.4 Reacciones de hidrólisis del epóxido en one-pot: .....	44

## **Abreviaturas**

**<sup>1</sup>H-RMN:** Resonancia magnética nuclear de protón.

**CG:** Cromatografía de gases.

**CG-MS:** Cromatógrafo de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas.

**FatRaw:** grasa (en forma de triglicéridos).

**FatAcid:** Mezcla de ácidos grasos obtenidos por saponificación e hidrólisis de la grasa.

**FatMet:** Mezcla de ésteres metílicos obtenidos por transesterificación de la grasa.

**FatRawEpoxidado:** Grasa (en forma de triglicéridos) con dobles enlaces epoxidados.

**FatAcidEpoxidado:** Mezcla de ácidos grasos con dobles enlaces epoxidados.

**FatMetEpoxidado:** Mezcla de ésteres metílicos con dobles enlaces epoxidados.

**TFT:**  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno

## Resumen

La industria química juega un delicado equilibrio entre su papel de satisfacer a la sociedad de abundantes productos químicos y su responsabilidad de llevar a cabo todos esos procesos de la forma más sostenible posible.

Es bien sabido todos los beneficios y también los problemas que supone el uso de recursos fósiles a gran escala y la dependencia que nuestra sociedad tiene de ellos. En las últimas décadas han surgido estrategias para transformar la industria química en una más sostenible, basándose en la química sostenible o la economía circular. Uno de sus principios es el uso de materias primas de origen renovable.

Por otro lado, es conocido desde hace tiempo que las grasas y aceites son materias primas renovables de alto valor para la industria química debido a las innumerables posibilidades sintéticas que ofrecen, además de su alta disponibilidad y de sus precios razonables.

En este trabajo se presentan 4 tipos de reacciones para valorizar químicamente residuos grasos de la industria agroalimentaria transformándolos en compuestos de alto valor. Se ha trabajado con residuos grasos del cocinado de pato. Para tal fin se han caracterizado, transesterificado y saponificado para trabajar con los residuos tanto en forma de triglicéridos, ésteres metílicos y ácidos grasos con el objetivo de tener una gran variedad de compuestos con mayor valor añadido. Se ha estudiado sobre las mezclas reacciones de epoxidación de dobles enlaces, y las mezclas epoxidadas han sido utilizadas para el estudio de las reacciones de transposición, hidrogenólisis e hidrólisis de los epóxidos, obteniéndose buenas conversiones en todos los casos.

## Abstract

The chemical industry plays a delicate balance between its role in supplying society with abundant chemicals and its responsibility to carry out all those processes in the most sustainable way.

It is well known all the benefits and also the problems involved in the use of fossil resources on a large scale and the dependence that our society has on them. In recent decades, some strategies have emerged to transform the chemical industry into a more sustainable one, based on sustainable chemistry or the circular economy. One of its principles is the use of raw materials of renewable origin.

On the other hand, it has long been known that fats and oils are renewable raw materials of high value for the chemical industry due to the innumerable synthetic possibilities they offer, in addition to their high availability and reasonable prices.

In this work, 4 types of reactions are presented to chemically transformation of fatty residues from the agrifood industry, transforming them into high-value compounds. We have worked with fat residues from cooking duck. For this purpose, they have been characterized, transesterified and saponified to work with residues in the form of triglycerides, methyl esters and fatty acids with the aim of having a wide variety of compounds with greater added value. Double bond epoxidation reactions have been studied on mixtures, and epoxidized mixtures have been used to study rearrangement, hydrogenolysis and hydrolysis reactions of epoxides, obtaining good conversions in all cases.

# 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principios sobre los que se sustenta nuestra sociedad actual es en la constante demanda de recursos fósiles, gracias a toda la innovación que surgió en torno a ellos en el siglo pasado, hoy en día son baratos y consumibles a gran escala.<sup>1</sup> Pero además, el petróleo (y el gas natural) no solo es un recurso energético, es también una materia prima fundamental para nuestra sociedad. A partir del petróleo se generan multitud de compuestos químicos de vital importancia para nuestro día a día: monómeros para la fabricación de polímeros plásticos, asfaltos, fertilizantes, todo tipo de disolventes, pinturas, lubricantes, reactivos para la industria farmacéutica y un largo etcétera.<sup>2</sup>

Se conocen de sobra todas las ventajas que ofrecen estos recursos energéticos y materias primas que además son abundantes en nuestro planeta, pero también se conocen ya desde hace tiempo toda una serie de desventajas que hacen que tengamos que buscar alternativas en el corto, en el medio y en el largo plazo para dejarlos atrás.

Los recursos fósiles cuando son utilizados como recursos energéticos dejan un producto inherente a su combustión con un efecto muy perjudicial para la estabilidad del clima del planeta, liberan CO<sub>2</sub>. El dióxido de carbono es un gas con un gran poder de retención de la radiación solar, haciendo así que el planeta incremente su temperatura media a medida que va aumentando la concentración de dicho gas en la atmósfera.<sup>1</sup> Además, no solo presenta este problema, el petróleo y el gas natural no se encuentran homogéneamente repartidos por la superficie terrestre, por lo que provocan grandes dependencias de las zonas que consumen dichos recursos de las zonas que los poseen, generando grandes tensiones geopolíticas que hacen fluctuar los precios del mismo, e incluso provocan guerras.<sup>3</sup> Además, aunque queden reservas confirmadas para unas cuantas décadas más, es previsible que algún día se acaben, por lo que se necesita buscar fuentes alternativas de energía y materias primas para nuestra sociedad.

Además de estos problemas, se deriva otro proveniente de nuestro modelo de producción y consumo. Nuestro modelo económico actual es un modelo lineal en el que los bienes de consumo se fabrican extrayendo materias primas de la naturaleza, y una vez que estos productos son usados, se desechan, en ocasiones provocando grandes problemas medioambientales.<sup>4</sup>

Además, la industria química se ha caracterizado por la innovación y el descubrimiento de nuevos compuestos y las mejoras de los existentes, pero sin considerar las consecuencias de, por ejemplo, toxicidad o persistencia en la naturaleza de dichos compuestos. Hay multitud de ejemplos (lindano o el insecticida DDT entre otros)<sup>5,6</sup> en los cuales años después de empezar a producirlos se ha demostrado su alta toxicidad y han tenido que ser prohibidos. Tampoco se tenía en cuenta los procesos de síntesis, en ocasiones produciendo una gran cantidad de subproductos tóxicos, poco biodegradables y que se expulsaban a la biosfera sin ningún control.



A finales del siglo XX el mundo científico empezó a ser consciente de todos estos problemas y se empezaron a buscar soluciones, además, tras varios desastres medioambientales la opinión pública cambió y se empezó a preocupar más por las consecuencias de la industria química.<sup>6</sup>

En 1988, Paul Anastas y John Warner publicaron su libro “12 principios de la química sostenible”, en él describían toda una serie de conceptos para transformar la industria química del momento en otra que fuera más respetuosa con el medio ambiente.<sup>7</sup>

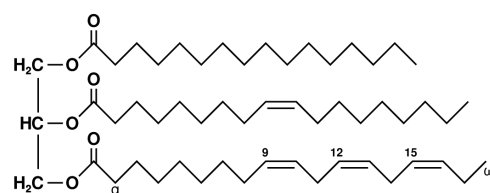
También a finales del siglo pasado surgió el concepto de economía circular, que consiste en la utilización de las materias primas durante el mayor tiempo posible, sacando su máximo valor durante su uso y aprovechando los residuos que se generan al final de la vida útil de los productos fabricados con dichas materias primas.<sup>4,8</sup>

Basados, tanto en los principios de la química sostenible como en la filosofía de la economía circular, se postuló el principal objetivo de este Trabajo de Fin de Máster, que consiste en la transformación de un residuo producido en la industria agroalimentaria, mediante métodos sintéticos sostenibles, en una materia prima con alto valor añadido para la industria química.

## 2. ANTECEDENTES

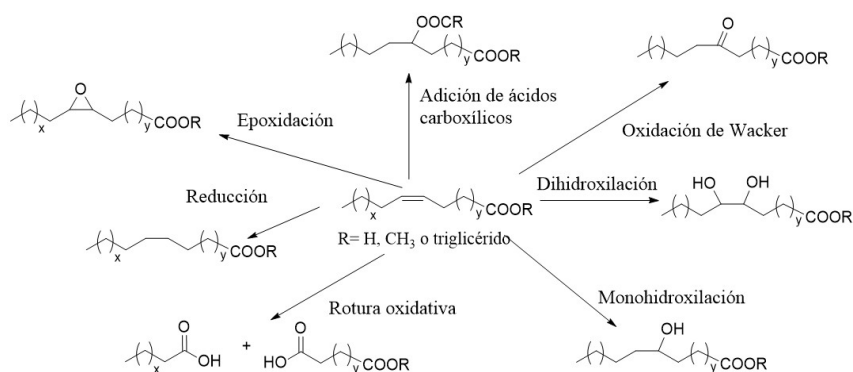
Aunque las grasas y aceites solo representan un 5% de la biomasa, son la materia prima de origen renovable más utilizada para la industria química (en concreto representan el 35% de todas las materias primas renovables).<sup>9</sup> Esto es así debido a la gran versatilidad sintética que presentan.

Las grasas y aceites están principalmente constituidas por una unidad de glicerol y 3 cadenas grasas (figura 1), mediante una reacción de transesterificación se pueden obtener los correspondientes ésteres y mediante hidrólisis se pueden obtener los correspondientes ácidos. Además, éstos pueden ser saturados (si no contienen dobles enlaces C-C en su estructura), insaturados (si cuentan con un doble enlace) o poliinsaturados (si cuentan con varios).



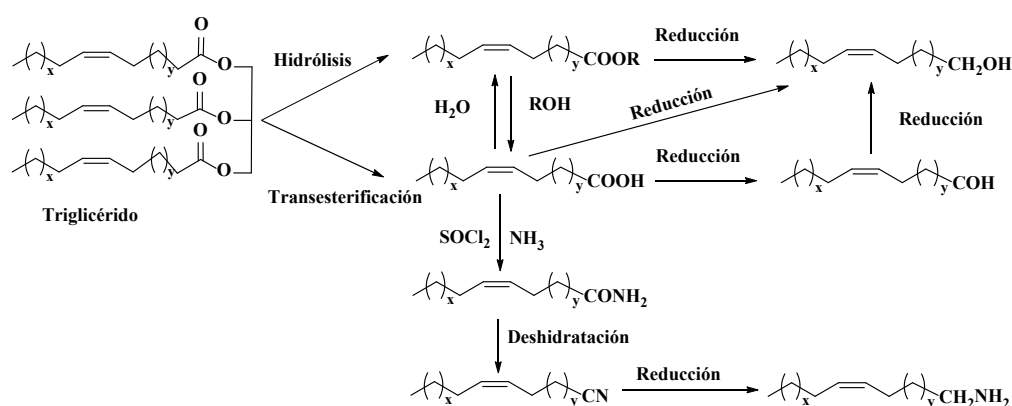
**Figura 1.** Ejemplo de triglicérido.

La versatilidad sintética está asociada a la existencia de la insaturación (en el caso de que la tengan) y al grupo carboxilo terminal, ya se encuentre en forma de ácido o de éster.<sup>10</sup> En cuanto a las reacciones que se pueden realizar sobre la insaturación, algunas se muestran en el esquema 1.



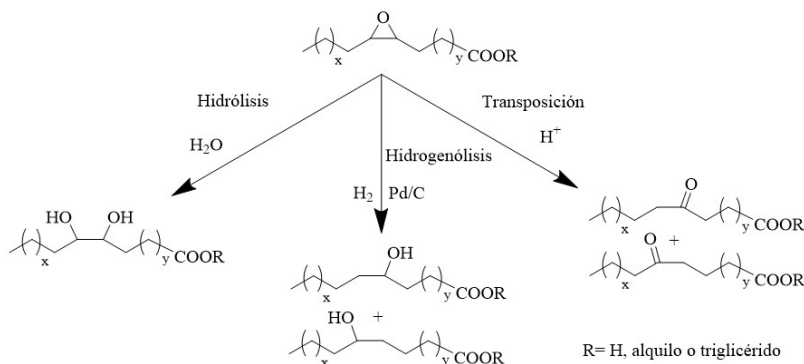
**Esquema 1.** Ejemplos de reacciones sobre dobles enlaces de compuestos grasos.

También se pueden realizar transformaciones sobre el grupo carboxilo y transformar las moléculas grasas en compuestos con mayor valor añadido, como se puede ver en el esquema 2:



**Esquema 2.** Ejemplos de reacciones sobre el grupo carboxilato de compuestos grasos.

De entre las transformaciones aquí mostradas, nos centraremos en un grupo particular de moléculas, los epóxidos de ácidos o derivados grasos. Los epóxidos son grupos funcionales muy utilizados en química orgánica debido a la versatilidad que presentan, ya que, a partir de ellos, pueden sintetizarse una gran variedad de grupos funcionales distintos, en concreto, este trabajo se centra en tres (Esquema 3).

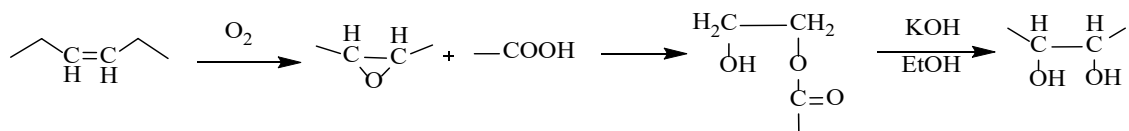


**Esquema 3.** Ejemplos de reacciones de compuestos grasos epoxidados.

Además, los ácidos grasos y sus derivados epoxidados tienen interesantes propiedades por sí mismos, a gran escala son utilizados como aditivos de plásticos con una gran variedad de funciones: retardantes de llama, estabilizadores térmicos o antioxidantes.<sup>11</sup> Como ejemplo, decir que los epóxidos grasos cambian la solubilidad y flexibilidad de las resinas de PVC y además reaccionan con el ácido clorhídrico que liberan cuando estos polímeros son expuestos por tiempos prolongados a la acción del calor y de la luz.<sup>11</sup>

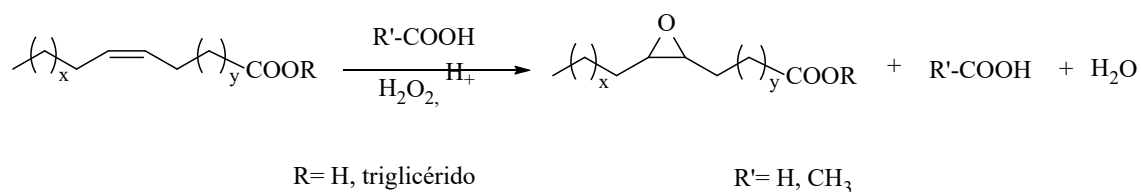
Debido a las interesantes propiedades de estos epóxidos grasos y de sus derivados, se han realizado numerosos estudios con el objetivo de obtenerlos de la forma más barata y eficiente posible, como un paso previo para su aplicación industrial. Algunos de estos ejemplos se comentan a continuación.

La primera vez que se publicó una epoxidación de ácidos grasos fue en 1939 por los autores Deatherage y Mattill, ellos utilizaron oxígeno molecular para producir la autooxidación de la insaturación presente en el ácido oleico. Después abrieron el epóxido con un ácido carboxílico y posteriormente lo hidrolizaron en medio básico para obtener el diol (Esquema 4).<sup>12</sup>



**Esquema 4.** Reacción de autooxidación de dobles enlaces de compuestos grasos.

Hoy en día, la reacción más utilizada para la epoxidación de ácidos grasos y triglicéridos es la reacción de Prileschajew<sup>13</sup> (Esquema 5), que consiste en la epoxidación a través del uso de perácidos, en concreto, ácido peracético o perfórmico. Estos perácidos pueden ser creados in situ por reacción del ácido carboxílico correspondiente y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), aunque también puede añadirse a la reacción el perácido carboxílico ya formado.<sup>13</sup>

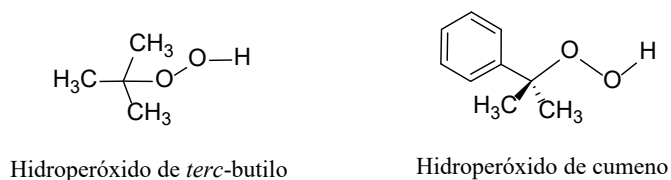


**Esquema 5.** Reacción de Prileschajew sobre un derivado graso insaturado.

Distintos catalizadores se han utilizado para llevar a cabo esta reacción, desde ácidos inorgánicos fuertes, como el ácido nítrico o el ácido sulfúrico<sup>14</sup>, hasta resinas de intercambio iónico, como la amberlita IR-120.<sup>15</sup>

Estos procesos poseen ciertas desventajas como por ejemplo la apertura del epóxido mediante el propio perácido, disminuyendo considerablemente la selectividad de la reacción mediante la generación de subproductos no deseados. Además, otra desventaja es el peligro que puede suponer trabajar con perácidos a gran escala.

Con el objetivo de evitar estos problemas, durante las últimas décadas se han estudiado distintos sistemas catalíticos capaces de activar oxidantes más benignos para el medio ambiente, como el peróxido de hidrógeno directamente o hidroperóxidos orgánicos como el hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) o el hidroperóxido de cumeno (CHP) (Figura 2). A continuación, se comentarán algunos de estos trabajos.



**Figura 2.** Ejemplos de hidroperóxidos alquílicos.

Algunos de estos sistemas catalíticos están formados por metales de transición como molibdeno. Por ejemplo, en 2003, Jaroslw y colaboradores publicaron la epoxidación de ácido oleico con TBHP catalizada por varios

complejos de molibdeno, como el  $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$ , con el que consiguieron rendimientos del 87% hacia el ácido 9,10-epoxiesteárico.<sup>16</sup>

Otro sistema de este tipo fue publicado en 1993 por Rafalahitsimba y colaboradores, ellos utilizaron un catalizador de óxido de molibdeno soportado en alúmina ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), como oxidantes utilizaron los hidroperóxidos de *tert*-butilo y de cumeno y, como material de partida varios esteres grasos como el oleato de metilo, los rendimientos fueron superiores al 98%.<sup>17</sup>

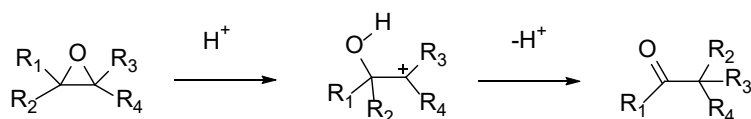
Uno de los métodos más eficientes para llevar a cabo la epoxidación de ácidos o ésteres grasos saturados usa catalizadores de Ti en combinación con hidroperóxidos (TBHP o CHP).<sup>18</sup> Los catalizadores de Ti se han usado tanto en su forma homogénea como en su forma heterogénea.

Un ejemplo de su forma homogénea es un catalizador de titanio con un complejo tartrato que fue desarrollado por Foglia y colaboradores en 1998, como oxidante utilizaron TBHP y epoxidaron ricinoleato de metilo con altos rendimientos.<sup>19</sup>

En su forma heterogénea, destacan los catalizadores de titanio con sólidos silíceos, tanto con estructura ordenada (TS-1<sup>20</sup>, Ti-MCM-41<sup>18</sup>) como con estructura amorfa ( $\text{Ti-SiO}_2$ ).<sup>21</sup> Guidotti y colaboradores describieron que el catalizador Ti-MCM-41 con estructura ordenada presentaba una mayor actividad para la epoxidación de ácidos grasos insaturados. Sin embargo, los catalizadores con estructura amorfa presentaban una mayor actividad por centro activo de Titanio.<sup>22</sup>

Por otro lado, las cetonas también son grupos funcionales muy versátiles en química orgánica; están presentes en fármacos y muchos productos naturales, además de servir también como intermedios sintéticos.<sup>23</sup>

En la bibliografía están descritas dos principales vías para obtener cetonas grasas: a partir de la oxidación directa del doble enlace<sup>24</sup> o mediante una transposición de Meinwald (Esquema 6) de los epóxidos grasos, que se comenta a continuación. La transposición de Meinwald fue descrita por primera vez en 1963, Meinwald y sus colaboradores detectaron la formación de un aldehído a través de la transposición de un epóxido con un ácido de Brönsted.<sup>25</sup> También se ha demostrado que algunos ácidos de Lewis como el  $\text{TiCl}_4$  o el  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  pueden catalizar la transposición de epóxidos a cetonas o aldehídos.<sup>26</sup>



**Esquema 6.** Mecanismo propuesto para la transposición de Meinwald.

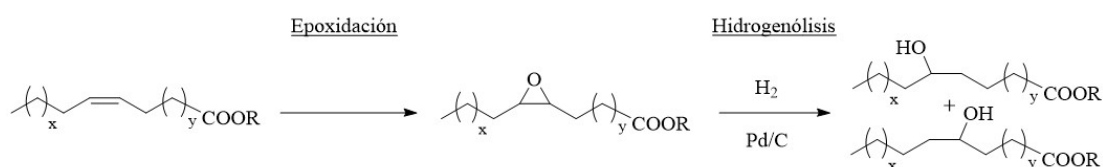
Para la transposición de Meinwald aplicada a derivados grasos se ha utilizado como catalizadores sólidos ácidos de Brönsted, al ser catalizadores heterogéneos presentan algunas ventajas (como la fácil separación del medio de reacción o la recuperabilidad), en concreto se han hecho estudios con las resinas ácidas SAC-13 y

Amberlita-15. Además, se ha demostrado que la reacción está favorecida por la acidez del catalizador y la temperatura.<sup>27</sup> Nuestro grupo de investigación, también ha desarrollado una estrategia tándem en la que se combinan las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald. Para llevarla a cabo se realiza primero la epoxidación con el sistema formado por el hidroperóxido de *tert*-butilo y un catalizador de titanio soportado en sílice amorfa. Una vez completada la reacción de epoxidación se filtra el catalizador de titanio y se añade el sólido ácido que cataliza la transposición de Meinwald.<sup>28</sup> Es un proceso muy eficiente ya que permite realizar 2 etapas de síntesis sin la necesidad de purificar con el consiguiente ahorro energético y de reactivos. Además, ambos catalizadores son recuperables y reutilizables, lo que encaja perfectamente dentro de los principios de la química sostenible.

Además de las cetonas grasas, los compuestos grasos polihidroxilados pueden tener interesantes propiedades industriales, por ejemplo, en la síntesis de los poliuretanos. Kessler y colaboradores, prepararon polioles biobasados a partir de aceite de soja epoxidado. Los epóxidos eran abiertos con metanol o con glicoles y posteriormente la grasa se saponificaba para dar ácidos grasos polihidroxilados con los que sintetizaban poliuretanos.<sup>29</sup> Mas recientemente, Arají y colaboradores han publicado un método catalítico para dihidroxilar oleato de metilo en un solo paso. Con ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) como catalizador y utilizando como oxidante peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) con rendimientos del 87%. Además, sintetizaron el catalizador en una forma reciclable ( $CS_{2.3}H_{0.7}PW_{12}O_{40}$ ) y lo pudieron utilizar durante 3 ciclos sin perder actividad catalítica.<sup>30</sup>

También, los compuestos grasos hidroxilados presentan interesantes aplicaciones en la industria química como por ejemplo, su uso como agentes de revestimiento, lubricantes, plastificantes o su uso como monómeros en procesos de polimerización.<sup>31,32</sup> Una forma de obtener estos sustratos a partir de ácidos grasos insaturados podría consistir en la hidratación directa del doble enlace con agua en presencia de un ácido fuerte, pero no es una reacción sencilla y solo hay casos descritos en la bibliografía utilizando enzimas.<sup>33</sup> Una forma más sencilla de obtenerlos es mediante una síntesis en 2 pasos. La primera etapa consiste en una adición de ácido carboxílico al doble enlace (reacción catalizada por un ácido de Brönsted) y una posterior hidrólisis del éster. Esta reacción fue llevada a cabo en 1954 por los autores Swen y Knight.<sup>34</sup> El ácido adicionado al doble enlace fue el ácido fórmico y se utilizó ácido perclórico como catalizador.

Otra alternativa consiste también en una síntesis en 2 pasos. En una primera etapa se epoxida el doble enlace y posteriormente se produce la hidrogenólisis dando lugar al alcohol. Este método ha sido optimizado en nuestro grupo de investigación, utilizando  $H_2$  junto con un catalizador de Pd/C, que además es recuperable y reutilizable (Esquema 7).<sup>28</sup>



**Esquema 7.** Ejemplo de obtención de compuestos grasos monohidroxilados.

Basándonos en los resultados descritos en la bibliografía, y dentro del contexto de la economía circular en cuanto a la valorización de residuos, se decidió epoxidar los dobles enlaces de nuestras muestras residuales, y posteriormente aplicar a estos epóxidos la reacción de transposición de Meinwald, la hidrogenólisis y una reacción de hidratación, para así darles un mayor valor añadido.

### 3. OBJETIVOS

Los objetivos planteados para este estudio de trabajo de fin de grado son los siguientes:

- Caracterización de las muestras de grasa de pato provenientes de la industria agroalimentaria.
- Obtención y purificación de mezclas de ésteres grasos y de ácidos grasos libres a partir de las muestras suministradas.
- Aplicar la reacción de epoxidación de dobles enlaces a los tres tipos de mezclas (grasa, ácidos grasos libres y ésteres grasos). Caracterización de las mezclas epoxidadas.
- Transformación de las mezclas epoxidadas en productos de mayor valor añadido. Estudio de la transposición de Meinwald de epóxidos y reacciones de apertura del anillo como la hidrogenólisis o la hidrólisis, para la obtención de cetoésteres o cetoácidos grasos, así como hidroxi o dihidroxi derivados grasos.

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS Y OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

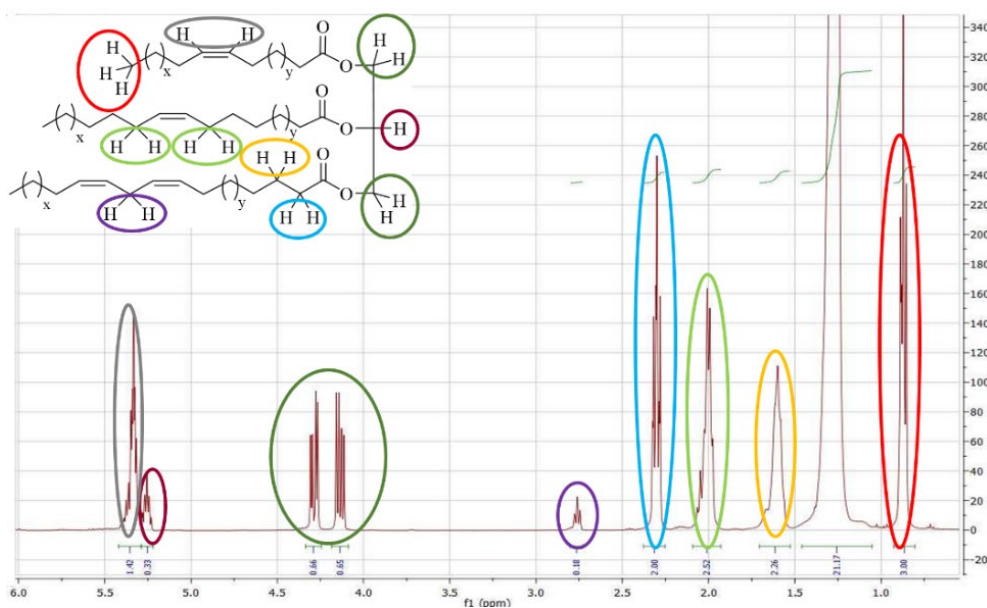
Se recibieron en el laboratorio dos muestras provenientes de residuos del cocinado de pato suministradas por la empresa francesa Sapoval ([www.sapoval.fr](http://www.sapoval.fr)):

- Muestra A: Constituida por grasa sin modificar.
- Muestra B: Es la misma grasa de la muestra A, pero sometida a un tratamiento de saponificación.

La mezcla saponificada (muestra B), se recibió según las siguientes especificaciones: 350-450 g/l de ácidos grasos libres, 100-150 g/l de glicerol y un pH de 12. Este pH nos informaba que lo que teníamos eran las sales sódicas de los correspondientes ácidos, además de presencia de NaOH, base usada para la saponificación. A ambas muestras se les hicieron espectros de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) para comprobar la información proporcionada por la empresa.

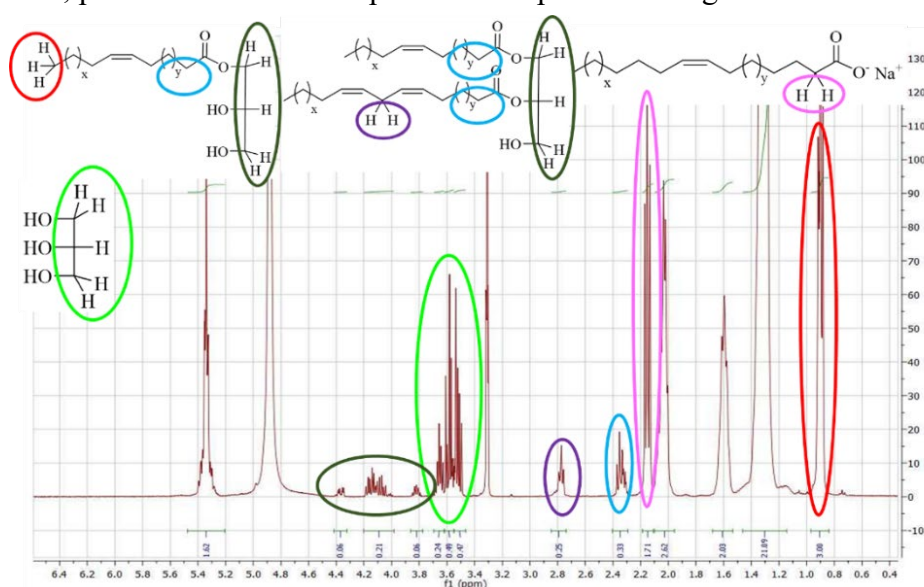
En la Figura 3 se muestra el espectro de la muestra A, donde se pueden ver claramente las señales de los hidrógenos de los dobles enlaces presentes en las cadenas grasas, que aparecen a alrededor de 5,4 ppm. La señal que aparece alrededor de 2,8 ppm corresponde a los hidrógenos localizados en posiciones bis-alílicas, que se encuentran entre dos dobles enlaces, y son, por tanto, hidrógenos que pertenecen a cadenas grasas poliinsaturadas. También se pueden apreciar las señales de los hidrógenos de la parte del triglicérido

perteneciente al glicerol (4,2 ppm, 4,4 ppm y el H central a 5,3 ppm). La conclusión al analizar este espectro de RMN fue que, efectivamente, la muestra A estaba formada por triglicéridos (TAG) en su totalidad.



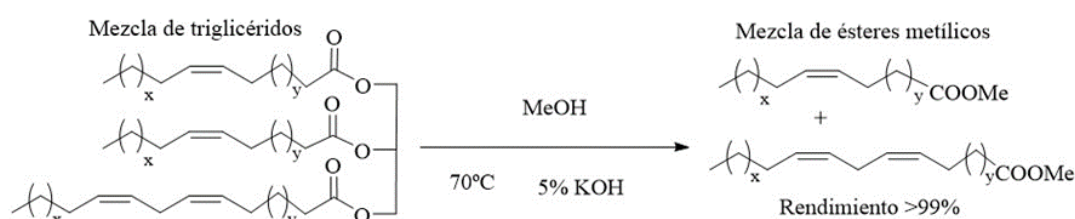
**Figura 3:**  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra A.

A continuación, se realizó también un  $^1\text{H}$ -RMN a la muestra B (Figura 4). Debido a la baja solubilidad de esta muestra en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), fue necesario emplear metanol deuterado ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) para su disolución. Una vez realizado el espectro se analizó como en el caso anterior. Se observaron señales (3,4-3,7 ppm) correspondientes al glicerol libre y señales correspondientes al glicerol en forma de monoglicéridos y diglicéridos (3,8-4,4 ppm). También se observaron cómo las señales correspondientes a los H en  $\alpha$  del grupo carboxilato se dividían en 2 señales: las correspondientes a las cadenas grasas que se encontraban en forma de sal sódica (2,2 ppm) y las correspondientes a las cadenas grasas en forma de ésteres (unidos al glicerol, 2,4 ppm), además, por el valor de las integrales se pudieron cuantificar y se determinó que el 86% de las cadenas grasas estaban en forma de sal y las restantes (14%) en forma de éster. Se puede concluir entonces, que como ya esperábamos, la muestra B está compuesta por una mezcla de glicerol, monoglicéridos, diglicéridos y sales sódicas de ácidos grasos, provenientes de una saponificación parcial de la grasa de la muestra A.

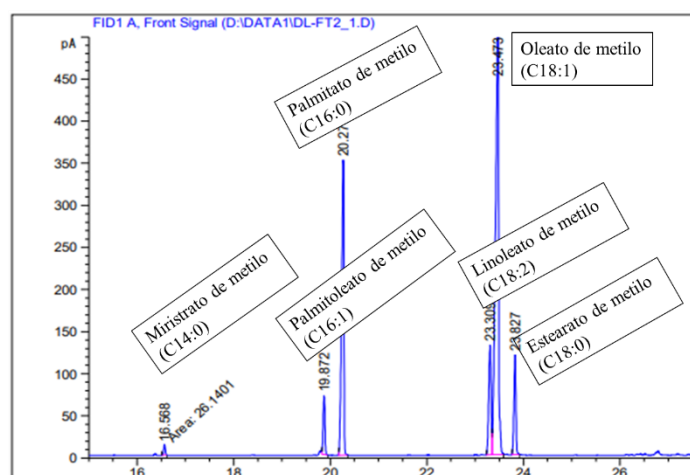


**Figura 4.**  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra B.

Una vez realizada esta primera caracterización de las muestras A y B, se quiso conocer también el tamaño de las cadenas grasas. Este tipo de caracterización se realiza fácilmente por cromatografía de gases, pero las muestras A y B no pueden analizarse directamente por cromatografía de gases debido a su baja volatilidad, por lo que se decidió transformarlas en ésteres grasos, fácilmente analizables. Como la muestra B se obtiene a partir de la muestra A, ambas tendrán la misma composición de cadenas grasas, y, por lo tanto, se decidió utilizar sólo la muestra A como material de partida para la transesterificación. La muestra A se sometió a una transesterificación en medio básico (Esquema 8), y los ésteres grasos metílicos formados, obtenidos de forma cuantitativa, se analizaron por cromatografía de gases (Figura 5). La composición de la mezcla de ésteres metílicos se muestra en la tabla 1, siendo el mayoritario el oleato de metilo con un 53% mol.



**Esquema 8.** Reacción de transesterificación de la mezcla de triglicéridos (FatRaw).



**Tabla 1.** Composición de la mezcla de ésteres metílicos.

Éster metílico	mol %
Miristato de metilo (C14:0)	1%
Palmitato de metilo (C16:0)	25%
Palmitoleato de metilo (C16:1)	4%
Estearato de metilo (C18:0)	7%
Oleato de metilo (C18:1)	53%
Linoleato de metilo (C18:2)	10%

**Figura 5.** Cromatograma de la mezcla de ésteres metílicos (FatMet).

La nomenclatura utilizada para designar los ésteres metílicos está compuesta por 2 números (Cx:y), el primero corresponde al número de carbonos presentes en la cadena grasa (x) y el segundo corresponde al número de insaturaciones (y). Se han nombrado los distintos esteres metílicos según los nombres vulgares de los compuestos (Tabla 1).

Se utilizó la composición proporcionada por el CG para calcular la masa molar promedio. El cálculo dio un valor medio de 288.5 g/mol para la mezcla de esteres metílicos (FatMet). También se utilizó este dato para calcular la masa molar de la grasa (muestra A, enteramente compuesta por triglicéridos, **FatRaw**), teniendo en cuenta que de una mezcla a otra cambia el grupo metilo del éster por el glicerol y que un triglicérido contiene 3 cadenas grasas, dio un valor medio de 861.4 g/mol para la grasa. De la misma forma, si se consigue



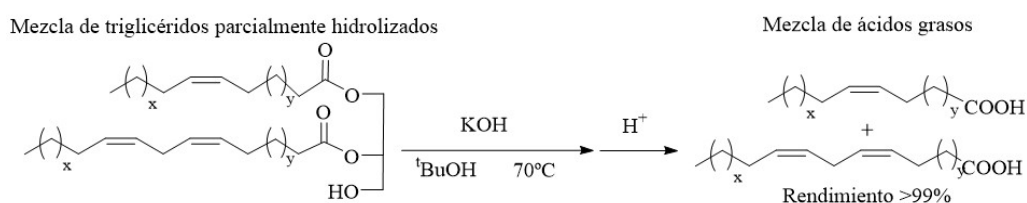
hidrolizar completamente la muestra B, se obtendrá un valor medio de 274.5 g/mol para la mezcla de ácidos grasos libres (FatAcid).

También, con la información proporcionada por el CG, se puede calcular la cantidad de insaturaciones promedio por cadena grasa, esto se calcula teniendo en cuenta el porcentaje de cada compuesto en la mezcla y la cantidad de insaturaciones que posee, realizando el cálculo da una cantidad de insaturaciones promedio de 0,77 por cadena grasa y, como una molécula de triglicérido contiene 3 cadenas grasas, sale una cantidad de 2,31 insaturaciones por molécula de triglicérido.

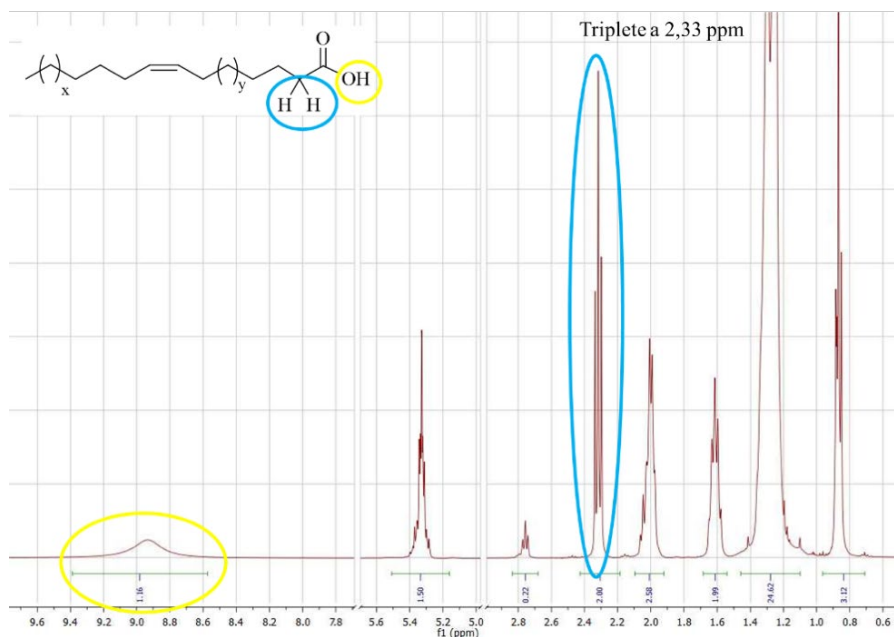
Además, teniendo en cuenta el porcentaje en la mezcla de linoleato (10%) y el porcentaje de palmitoleato y oleato (4% y 53% respectivamente) se calcula que el 26% de los dobles enlaces se encuentran en cadenas grasas poliinsaturadas.

El análisis por  $^1\text{H}$ -RMN de la mezcla de ésteres metílicos permitió cuantificar también la cantidad de dobles enlaces presentes, confirmando, también por esta vía, los datos encontrados por CG.

En este punto, disponíamos de la grasa (muestra A) y de la mezcla de ésteres metílicos para usarlos como materiales de partida para sucesivas transformaciones de valorización. Sin embargo, nuestro objetivo inicial también incluía disponer también de una mezcla de ácidos grasos libres. Para obtenerla se podría partir de la muestra A y realizar una hidrólisis de la misma, separando posteriormente el glicerol obtenido como producto concomitante. No obstante, se decidió partir de la muestra B, que como se ha comentado antes, estaba compuesta por una mezcla de glicerol, sales de ácidos grasos, monoglicéridos y diglicéridos y un exceso de NaOH. La muestra B se disolvió en dietil éter y una disolución acuosa de HCl, una mezcla bifásica necesaria para poder disolver todos los componentes, agitando todo después a 40°C. En estas condiciones, se consiguió transformar todo en ácidos grasos libres, monoglicéridos, diglicéridos y glicerol, a la vez que se neutralizaba el NaOH en exceso. Al final de la reacción, la fase acuosa que contenía el glicerol y las sales inorgánicas se separa de la fase orgánica, que lleva disueltos los ácidos grasos, así como los mono y diglicéridos. A continuación, esta nueva mezcla se hidroliza en medio básico (Esquema 9) para obtener todos los ácidos grasos libres y algo de glicerol, que se separa fácilmente en la neutralización final de la mezcla de reacción. La mezcla de ácidos grasos se caracterizó por  $^1\text{H}$ -RMN, el espectro muestra claramente que no hay presencia de productos parcialmente hidrolizados, sólo ácidos grasos libres (Figura 6). Se observa en el espectro la señal ancha características de los ácidos carboxílicos (8,6-9,3 ppm), además de la señal de los H en  $\alpha$  al grupo ácido (2,3 ppm), distinta a la señal de los H en  $\alpha$  al grupo éster (2,2 ppm).



**Esquema 9.** Hidrólisis de la mezcla de triglicéridos parcialmente hidrolizados.



**Figura 6.**  $^1\text{H}$ -RMN de la mezcla de ácidos grasos.

Una vez preparadas todas las mezclas de partida, se procedió a llevar a cabo sus transformaciones a través de los dobles enlaces de las cadenas grasas. Los resultados obtenidos se muestran en los siguientes apartados.

#### 4.2 REACCIONES DE EPOXIDACIÓN DE LAS MEZCLAS

El objetivo de esta primera parte era epoxidar los 3 sustratos en las mismas condiciones (Esquema 10) y obtener una variedad de compuestos grasos epoxidados. Para ello se emplearon 2 métodos, en el primero se utilizó como oxidante un hidropéroxido orgánico y un catalizador heterogéneo de Titanio soportado en sílice. El segundo método corresponde a la utilización del oxidante Oxone<sup>®</sup> (monopersulfato de potasio).



**Esquema 10.** Reacción de epoxidación de las 3 mezclas.

##### 4.2.1 EPOXIDACIÓN CON HIDROPÉROXIDO DE TERC-BUTILO (TBHP) CATALIZADA POR $\text{Ti-SiO}_2$ .

Para llevar a cabo la epoxidación de dobles enlaces carbono-carbono con TBHP es necesario el uso de un catalizador. Basándonos en los resultados de la bibliografía y en la experiencia anterior de nuestro grupo de investigación en este tipo de catalizadores, se procedió a la preparación de un catalizador de Ti soportado en sílice amorfa ( $\text{Ti-SiO}_2$ ). En la estructura final de este catalizador están presentes especies bipodales y tripodales entre el titanio y la sílice.<sup>21</sup>

Una vez preparado el catalizador Ti-SiO<sub>2</sub> se determinó la cantidad de titanio presente en el catalizador mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (IPC-OES). Su contenido era de 0,206 mmol Ti/gramo de catalizador. Resultado que concuerda con los resultados obtenidos previamente por nuestro grupo de investigación donde se obtenía una funcionalización media de 0,225 mmol Ti/g cat. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en esta reacción:

#### 4.2.1.1 EPOXIDACIÓN DE OLEATO DE METILO

Primero se empezó utilizando oleato de metilo como sustrato modelo para poder comparar los resultados obtenidos con nuestro catalizador de Ti-SiO<sub>2</sub> con los resultados previos de nuestro grupo de investigación. Esta reacción fue monitorizada para cromatografía de gases (CG). Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 2.** Reacción de epoxidación del oleato de metilo.

Entrada	Escala	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento epóxido (%)
1	1 mmol	1,5	94	94
2		2	95	95
3		3	98	98
4	5 mmol	2,5	98	98
5		4	99	99
Reactivos y condiciones: Oleato de metilo, 1,5 equivalentes de TBHP (5,5 M en decano), 1,5 mol% de Ti-SiO <sub>2</sub> , 5 ml de trifluorotolueno (12,5 ml para la escala de 5 mmol), 120 °C, reflujo. La reacción se monitorizó por cromatografía de gases. Epóxido: Cis-9,10-epoxiestearato de metilo				

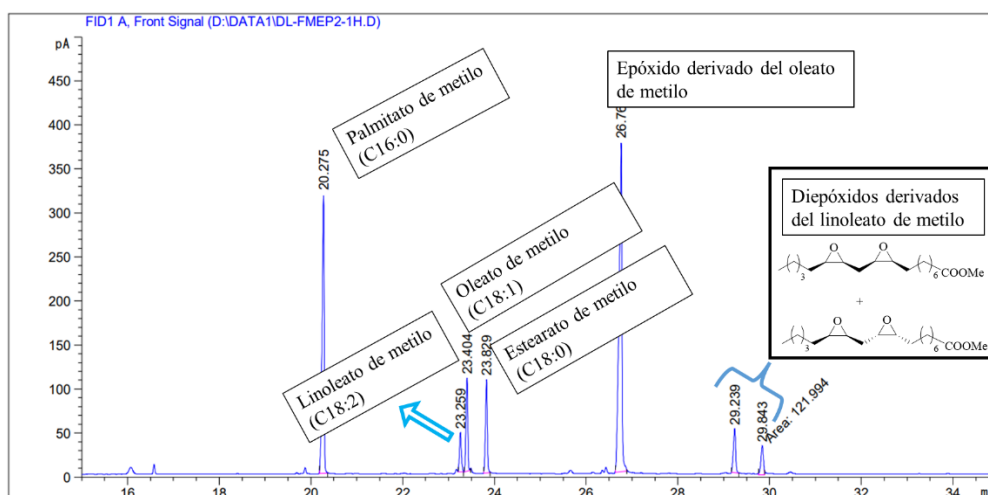
Se probó primero con 1 mmol de oleato de metilo usando 1,5 mol% del catalizador Ti-SiO<sub>2</sub>. Se puede observar (Tabla 2, entrada 2), que a las 2 horas de reacción ya hay un 95% de conversión del doble enlace del oleato de metilo conduciendo al epóxido con un 100% de selectividad. A continuación, se decidió escalar la reacción a 5 mmol de oleato de metilo para comprobar la eficacia de procedimiento. Para esta reacción se redujo la cantidad de disolvente, de los 25 ml necesarios si se mantuvieran las condiciones de la reacción a 1 mmol, se utilizaron 12,5 ml. Los resultados fueron similares o incluso ligeramente superiores a los obtenidos con 1 mmol de oleato de metilo (Tabla 2, entradas 3 y 5).

Visto que la epoxidación con TBHP y Ti-SiO<sub>2</sub> funcionaba con el sustrato modelo, oleato de metilo, se pasó a probar la reacción con las mezclas provenientes de los residuos agroalimentarios. Primero se comenzó con la mezcla de esteres metílicos por ser los más similares al oleato de metilo que acabábamos de utilizar.

#### 4.2.1.2 EPOXIDACIÓN DE LA MEZCLA DE ÉSTERES METÍLICOS (FATMET)

En este caso se utilizó de partida 1 mmol de dobles enlaces, para ello se usó la relación comentada anteriormente de 0,77 mmol de dobles enlaces por molécula de la mezcla, y teniendo en cuenta también la masa molecular promedio de 288,5 g/mol.

La determinación de resultados se realizó de nuevo por cromatografía de gases (figura 7), relacionando el área correspondiente a la señal del palmitato de metilo (tiempo de retención 20,7 min) con las áreas del oleato y el linoleato de metilo, ya que, al ser el palmitato un compuesto graso saturado no reacciona en estas condiciones y su concentración se mantiene constante a lo largo de toda la reacción. Para el cálculo de rendimientos se utilizó el área correspondiente tanto al compuesto de partida (oleato, 23,4 min o linoleato, 23,2 min) como el área correspondiente a los productos (epóxido derivado del oleato, 26,7 min o diepóxidos derivados del linoleato, 29,2 y 29,8 min). Los compuestos correspondientes a cada pico fueron identificados por cromatografía de gases con un detector de espectrometría de masas (CG-MS). El palmitoleato no fue monitorizado debido a su escasa presencia en la mezcla de partida. Aparecen 2 señales para los productos derivados del linoleato de metilo debido a los 2 diastereómeros que pueden formarse en esta reacción.



**Figura 7.** Cromatograma típico de la reacción de epoxidación de FatMet.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 3.** Resultados de la epoxidación con TBHP y Ti-SiO<sub>2</sub> para la mezcla FatMet.

Entrada	Reacción	Tiempo (h)	Conversiones (%)		Rendimientos a epóxidos derivados de (%)	
			Oleato	Linoleato	Oleato	Linoleato
1	1 mmol	1	87	68	85	70
2		2	94	69	93	70
3	2 mmol	2	93	78	90	70
4		3	94	75	92	68
5	5 mmol	2	90	45	88	38
6		3	93	68	92	69
7		24	99	95	99	66

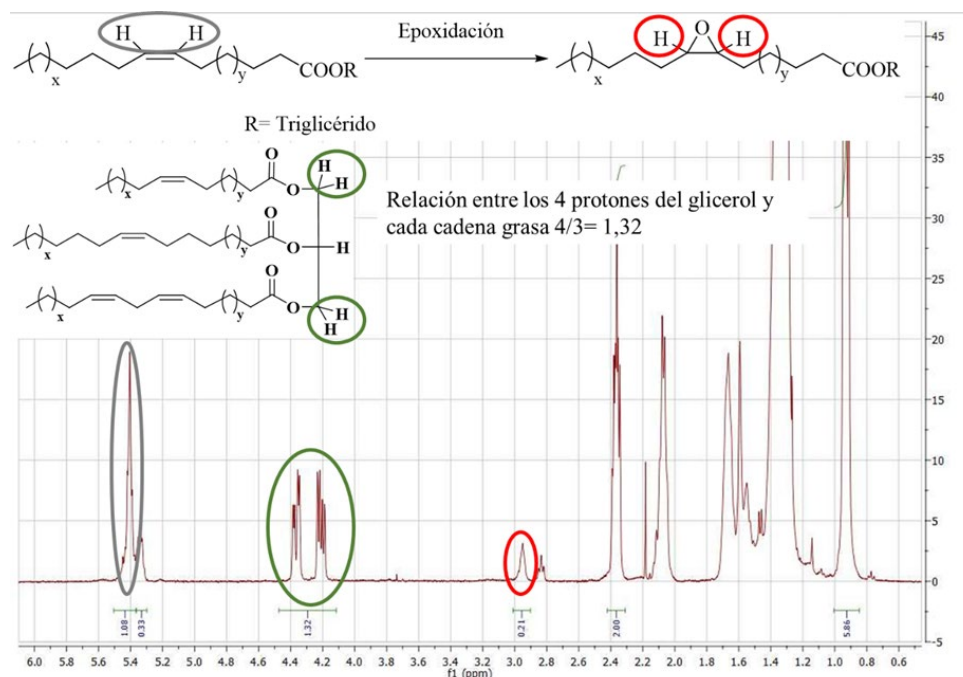
Reactivos y condiciones: mmoles de dobles enlaces, 5 mL de trifluorotolueno para 1mmol, 10 mL para 2 mmol o 25 mL para 5 mmol; 1,5 equivalentes de TBHP (5,5M en decano); 1,5% de Ti-SiO<sub>2</sub>; 120°C, reflujo. La reacción se monitorizó por cromatografía de gases.

Se comenzó primero epoxidando a escala de 1 mmol, en tan solo 2 horas se llegó a conversiones del oleato de metilo tan altas como cuando se utilizaba oleato de metilo comercial, que eran del 95% (Tabla 2, entrada 2).

#### 4.2.1.3 EPOXIDACIÓN DE LA GRASA CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA A (FATRAW)

Las señales utilizadas para calcular la conversión y el rendimiento fueron las siguientes: para la conversión se utilizó el área de la señal correspondiente a los H de los dobles enlaces relacionándola con el área de la señal de los H del glicerol, y observando como desaparece a medida que aumenta el tiempo de reacción. El rendimiento ha sido calculado relacionando la misma señal de los H del glicerol con el área de la señal de los H correspondientes a los carbonos sobre los que se forma el epóxido (figura 8).

Mientras que en el apartado anterior (epoxidación de la mezcla FatMet) se han separado las conversiones del oleato y del linoleato de metilo, en este apartado se van a calcular conversiones promedio, debido a que por RMN es difícil separar si las señales provienen de cadenas grasas mono o poliinsaturadas.



14

Los resultados de la reacción se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 4.** Resultados de la epoxidación con TBHP y Ti-SiO<sub>2</sub> para la mezcla FatRaw.

Entrada	Equivalentes TBHP	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento epóxidos (%)
1	1,5	1	27%	14%
2		2	42%	6%
3		3	47%	4%
4	+ 0,5	6	54%	1%
5		7	59%	1%
6		24	69%	0%

Reactivos y condiciones: 1 mmol de dobles enlaces, 5 ml de TFT, 1,5 mol% catalizador Ti-SiO<sub>2</sub>, 120°C, reflujo. Reacción monitorizada por <sup>1</sup>H-RMN.

Como a las 2 horas solo había reaccionado un 42%, mientras que con la mezcla de esteres metílicos había una conversión alta, del 94% (tabla 4, entrada 2) para ese tiempo, se dejó durante más tiempo. Viendo que a las 6 horas tampoco había aumentado mucho la conversión se decidió añadirle 0,5 equivalentes más de TBHP. La cantidad de epóxido no aumentó conforme iban reaccionando los dobles enlaces, perdiéndose la selectividad hacia los epóxidos de la reacción.

Para ver si estos resultados se debían a alguna impureza presente en la muestra de grasa, que no hubiéramos detectado y que consumiese el oxidante o envenenara el catalizador, se realizaron dos pruebas, una de ellas añadiéndole 3 equivalentes en total de oxidante a la hora, a las 3 horas y a las 7 horas, (Tabla 5, Entradas 1-5) y otra reacción con el doble de catalizador desde el principio (Tabla 5, Entradas 6-10).

**Tabla 5.** Resultados de la epoxidación con TBHP y Ti-SiO<sub>2</sub> para la mezcla FatRaw.

Entrada	Cantidad de catalizador (%)	Equivalentes TBHP	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento epóxido (%)
1	1,5	1	1	31	18
2		1	3	39	21
3		1	7	64	25
4			8	69	22
5			24	92	18
6	3	1,5	1	43	27
7			3	65	28
8			7	81	23
9			8	80	27
10			24	84	30

Reactivos y condiciones: 5 ml de TFT como disolvente; 1 mmol de dobles enlaces, catalizador Ti-SiO<sub>2</sub>, 120°C, reflujo. Reacción monitorizada por <sup>1</sup>H-RMN.

Las conversiones mejoraron mucho en los 2 casos, se llegaron a conversiones del 92 y del 84% (tabla 5, entradas 5 y 10), pero los rendimientos fueron bajos, del 18 y del 30% (tabla 5, entradas 5 y 10). No tenemos claro el por qué de la tan baja selectividad de la reacción, puede que no se forme el epóxido directamente o

que una vez formado reaccione, analizando el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de las reacciones se aprecian reacciones laterales de transposición del epóxido a la cetona, estas reacciones se estudiarán más a fondo en el apartado siguiente.

#### 4.2.1.4. EPOXIDACIÓN DE LA MEZCLA DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES (FATACID)

Finalmente, se probó con la mezcla de ácidos grasos en las mismas condiciones de epoxidación. La reacción fue monitorizada, como en el caso anterior con la grasa, por  $^1\text{H}$ -RMN, utilizándose las mismas señales de dobles enlaces y de los epóxidos para el cálculo de rendimientos y conversiones, pero aquí relacionándolas con el área de la señal de los H en posición  $\alpha$  al grupo ácido terminal. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 6.** Resultados de la epoxidación con TBHP y  $\text{Ti-SiO}_2$  para la mezcla FatAcid.

Entrada	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento epóxido (%)
1	1	75	61
2	2	84	63
3	6	90	65
4	24	95	51
Reactivos y condiciones: 1 mmol de dobles enlaces de la mezcla de ácidos grasos, 1,5 equivalentes, 5 ml de TFT como disolvente, 1,5 mol% catalizador $\text{Ti-SiO}_2$ , $120^\circ\text{C}$ , reflujo. Reacción monitorizada por $^1\text{H}$ -RMN.			

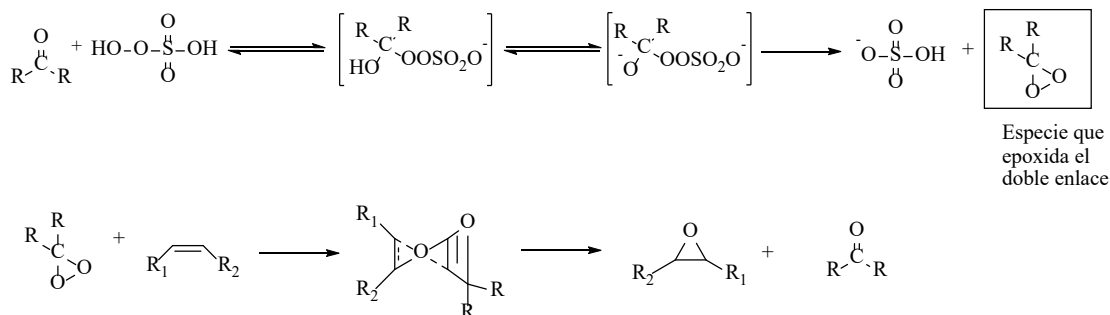
Los resultados en este caso fueron mejores que con la mezcla de grasa, aunque no se llegaron al alcanzar conversiones y rendimientos tan buenos como con la mezcla de ésteres metílicos. El rendimiento alcanza su máximo a las 6 horas, 65% (Tabla 6, entrada 3), sin embargo, decrece hasta el 51% a las 24 horas (Tabla 6, entrada 4).

#### 4.2.2 EPOXIDACIÓN CON MONOPERSULFATO DE POTASIO (OXONE<sup>®</sup>).

Teniendo en cuenta que el procedimiento anterior no dio buenos resultados para la epoxidación de la mezcla de los ácidos grasos ni de la grasa se buscó un método alternativo de epoxidación de este tipo de compuestos.

El Oxone<sup>®</sup> es una marca comercial del compuesto inorgánico monopersulfato de potasio de composición:  $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5 \text{KHSO}_4 \cdot 0.5 \text{K}_2\text{SO}_4$ . Consultando la bibliografía se encontró un procedimiento en el que usaban este oxidante para epoxidar aceite de soja y aceite de semilla de cáñamo<sup>35</sup>, por lo que se decidió aplicarlo a nuestros tres materiales de partida.

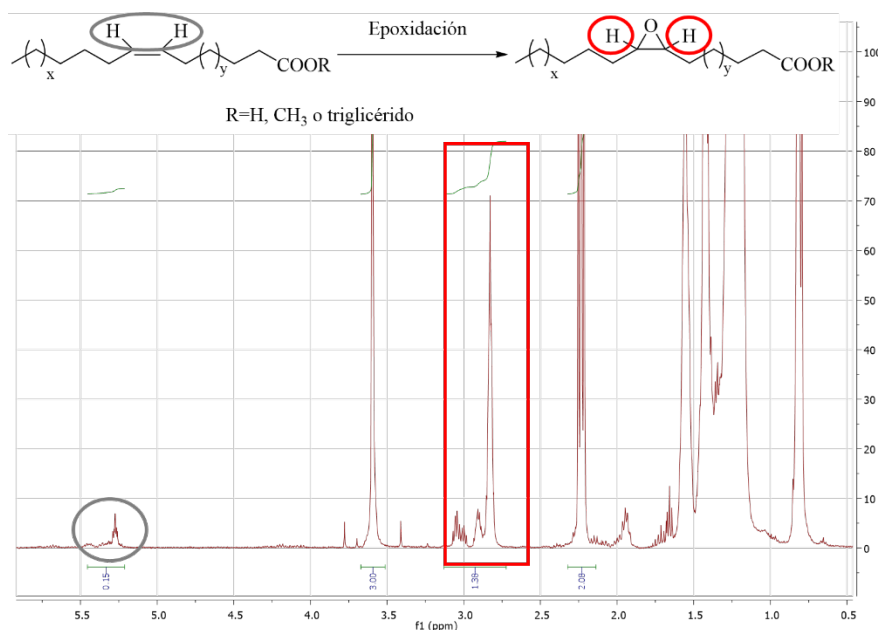
Los autores proponen el mecanismo mostrado en el esquema 11, en la reacción se usa acetona como disolvente, que a su vez forma parte de dicho mecanismo. El Oxone<sup>®</sup> reacciona con la acetona formando 3,3-dimetildioxirano, que es la especie que reacciona después con el doble enlace epoxidándolo.



**Esquema 11.** Propuesta de mecanismo para la epoxidación con Oxone®.

Esta reacción debe hacerse adicionando lentamente el Oxone® porque la especie oxidante, cuando se encuentra en altas concentraciones en acetona, se descompone, por tanto, la adición controlada del Oxone® favorece la reacción. Se utilizaron 1,6 equivalentes de oxidante debido a que es la cantidad a la cual los autores describieron la conversión más alta (>98%).

Para determinar los resultados, en esta ocasión, se analizaron los crudos por <sup>1</sup>H-RMN. Las reacciones de las 3 mezclas fueron determinadas por este método, permitiendo así la más fácil comparación de resultados entre todas las mezclas. Para calcular la conversión se utilizó la integral correspondiente a los H de los dobles enlaces, y para calcular el rendimiento la señal correspondiente a los H sobre los cuales se forma el epóxido (Figura 9). Para referenciar el valor de las integrales se utilizaron distintas señales en función de la mezcla de partida: para la mezcla de ésteres metílicos se utilizó la señal correspondiente a los 3 H del éster metílico, para la grasa se utilizó la de los H correspondientes al glicerol y para la mezcla de ácidos, la señal de los H correspondientes al carbono en α al grupo carboxílico terminal.



**Figura 9.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la epoxidación de la mezcla de ésteres como ejemplo de monitorización de la reacción.

Los resultados obtenidos con las tres mezclas se muestran a continuación:



**Tabla 7.** Resultados de la reacción de epoxidación de las mezclas con Oxone®.

Entrada	Mezcla de partida	Escala	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento (%)
1	FatRaw	1 mmol	24	81	83
2			48	84	81
3			72	86	88
4	FatMet		24	96	93
5	FatAcid		24	>99	>99
6	FatRaw	5 mmol	72	86	82
7			96	85	82
8	FatMet		24	>99	>99
9			120	>99	>99
10	FatAcid		24	>99	>99
11	FatRaw	10 mmol	24	88	83
12			48	89	87
13	FatMet		24	89	92
14			120	>99	>99
15	FatAcid		24	41	41
16			48	>99	>99
Reactivos y condiciones: mmoles de dobles enlaces, 1,6 equivalentes de Oxone®, acetona, temperatura ambiente. Conversiones y rendimientos determinados por RMN.					

Se comenzó adicionando el oxidante a la mezcla de reacción con un tiempo de adición de 18 horas. Las conversiones de la mezcla de ácidos y de ésteres metílicos fueron significativamente más altas que la de la grasa, pero aun así, se ha pasado de rendimientos muy bajos, del 30%, en la obtención de epóxidos con el método catalítico para la grasa (Tabla 5, entrada 10) hasta rendimientos del 88% (tabla 7, entrada 3). También cabe destacar la mejora significativa de rendimientos obtenidos con la mezcla de ácidos grasos, mientras que en el método catalítico solo se consiguieron obtener los rendimientos del 65% (tabla 6, entrada 3), con este método se alcanzan rendimientos cuantitativos (>99%) (tabla 7, entradas 5, 10 y 15).

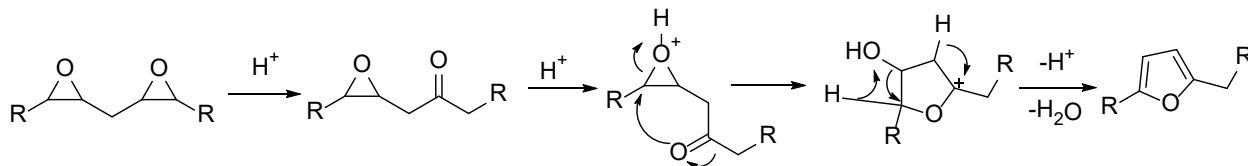
Para intentar mejorar la conversión en el caso de la grasa, se decidió hacer una prueba aumentando la temperatura, se realizó a escala de 1 mmol de dobles enlaces. El Oxone® descompone a 50°C por lo que el margen de aumentar la temperatura era pequeño y se probó sólo a 40°C. Desafortunadamente, los resultados no sólo no mejoraron, sino que la conversión se redujo al 67%.

Al ver los resultados a escala de 1 mmol, se procedió a aumentar la escala a 5 mmol, manteniendo la misma velocidad de adición del oxidante (18 horas). Para la mezcla de ésteres metílicos en tan solo 24 horas se consiguieron conversiones superiores al 99% (Tabla 7, entrada 8), para la mezcla de ácidos grasos se repitieron los mismos excelentes resultados con un rendimiento cuantitativo y para la mezcla de grasa mejoró un poco las conversiones a las 24 horas, pero no significativamente (81% a escala de 1 mmol a las 24 horas, Tabla 7, entrada 1, frente al 86% a las 24 horas con la escala de 5 mmol, tabla 7, entrada 6). Se procedió a dejar la reacción durante más días (un total de 4) pero las conversiones no mejoraron, por lo que se puede concluir que la conversión no depende del tiempo de reacción.

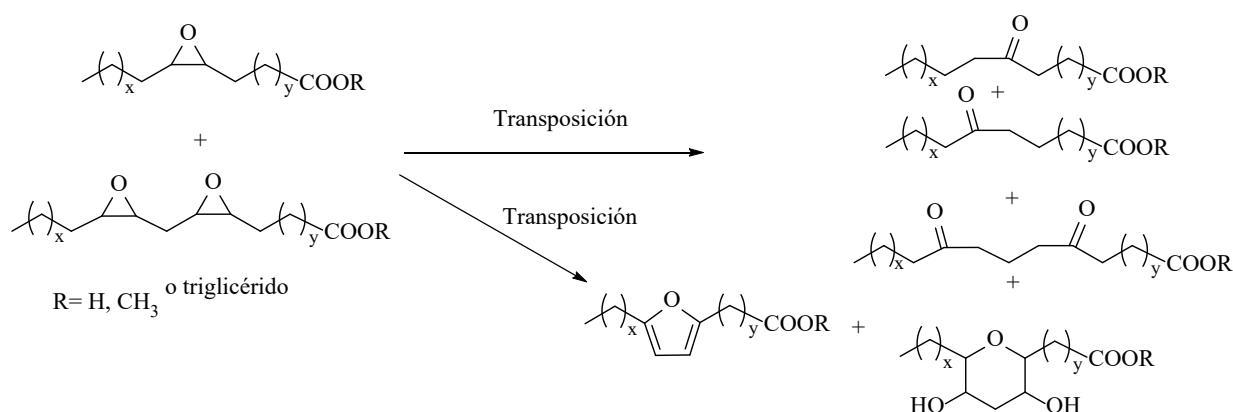
Finalmente, se decidió escalar los resultados hasta los 10 mmol. Como se concluyó anteriormente que la conversión no dependía del tiempo de reacción, se modificó la velocidad de adición del oxidante. Se aumentó de las 18 hasta las 24 horas, pensando que una adición más lenta del reactivo favorecería la reacción hacia conversiones más altas. La única que tenía margen de mejora era la grasa, y no mejoró, las conversiones se mantuvieron en el 88% (Tabla 7, entrada 12). Tanto para la mezcla de ácidos grasos como de ésteres metílicos se obtuvieron los mismos buenos resultados, con conversiones y rendimientos superiores al 99% (tabla 7, entradas 14 y 16).

### 4.3 REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN DEL EPÓXIDO.

La estrategia que se va a estudiar para obtener cetoésteres o cetoácidos grasos es la transposición de Meinwald catalizada por sólidos ácidos, la cual tiene lugar sobre grupos epóxido. En estudios previos de nuestro grupo de investigación se observó que la selectividad hacia los cetocompuestos en esta reacción, era del 100% cuando se transponían epóxidos derivados de ácidos grasos monoinsaturados, pero no era así cuando se transponían diepóxidos derivados de ácidos grasos poliinsaturados.<sup>28</sup> Cuando hay 2 epóxidos cerca, u otros grupos funcionales (como el OH en el ricinoleato de metilo), puede producirse primero la transposición de un epóxido, y, cuando se protona el segundo epóxido (como consecuencia del catalizador ácido) se producen ciclaciones intramoleculares dando lugar a derivados de furanos (esquema 12). En el esquema 13 se muestran los compuestos que se esperarían obtener como productos de la transposición de las mezclas epoxidadas.



**Esquema 12.** Formación de productos ciclados a partir de la transposición de derivados diepoxidados.



**Esquema 13.** Productos que se esperan obtener de las mezclas epoxidadas.

El catalizador ácido que va a ser utilizado para el estudio de esta transposición de Meinwald es el sólido ácido Nafion NR50. Este catalizador es una resina con cadenas perfluoradas con grupos sulfónicos terminales. Es el equivalente sólido del ácido triflico ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ). Su funcionalización es de 0,89 mmol grupos ácido ( $\text{H}^+$ )/g de catalizador seco.

#### 4.3.1 TRANSPOSICIÓN DE LOS SUSTRATOS EPOXIDADOS CON TBHP

##### 4.3.1.1 TRANSPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE FATMET EPOXIDADA

Se comenzó transponiendo la mezcla de FatMet epoxidada obtenida tras un proceso de purificación de la etapa de epoxidación anterior (separación del catalizador por filtración, lavado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y evaporación de todos los disolventes en el rotavapor).

Estas reacciones fueron monitorizadas por cromatografía de gases, para el cálculo de los resultados se utilizaron las áreas relativas al epóxido proveniente del oleato de metilo, (*cis*-9,10-epoxiestearato de metilo, tiempo de retención 26,6 min) y el área relativa a la cetona obtenida por la transposición del epóxido anterior, el compuesto oxo-9(10)-estearato de metilo (tiempo de retención 26,8 min). Aunque se observó la desaparición de las señales correspondientes a los diepóxidos del linoleato, los productos que se obtienen a partir de ellos en las condiciones de transposición no fueron detectados.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 8.** Resultados de la reacción de transposición de la mezcla FatMet.

Entrada	Escala	Disolvente	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento cetona (%)
1	1 mmol	5 ml de TFT	1	47	47
2			2	70	70
3			3	85	85
4			5	>99	>99
5	5 mmol	15 ml de TFT	3	64	64
6			4,5	84	84
7			24	>99	>99
Reactivos y condiciones: mezcla de ésteres metílicos epoxidados, 5% Nafion NR50, 120°C, reflujo. Reacción monitorizada por CG.					

La reacción se realizó primero a escala de 1 mmol de epóxidos y se obtuvo una conversión de los epóxidos superior al 99 % en 5 horas (Tabla 8, entrada 4), posteriormente se realizó una segunda reacción a escala de 5 mmol, reduciendo la cantidad de disolvente, y los buenos resultados se mantuvieron, aunque se tardaron 24 horas en llegar a conversiones totales (Tabla 8, entrada 7).

Observando que la reacción funcionaba transponiendo los epóxidos con altísimas conversiones, se pasó a la realización de la reacción en un sistema tándem.

#### 4.3.1.2 TÁNDEM EPOXIDACIÓN-TRANSPOSICIÓN DE LA MEZCLA FATMET:

Este proceso en tándem consiste en la combinación de las etapas de epoxidación y transposición en el mismo medio de reacción, evitando así etapas de purificación con el consiguiente ahorro de tiempo y reactivos. Únicamente se filtra el catalizador de Ti-SiO<sub>2</sub> utilizado en la epoxidación y se añade el catalizador empleado para la transposición (Nafion NR50). Se paso directamente a realizar este esquema de reacción en tándem con la mezcla de ésteres metílicos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 9.** Resultados de la reacción tándem epoxidación-transposición de la mezcla FatMet.

Entrada	Escala	Tiempo total (h)	Conversión (%)	Rendimiento cetona (%)
1	1 mmol	3,5	95	95
2		4	>99	>99
3	2 mmol	5	>99	>99
Reactivos y condiciones: mmoles de dobles enlaces de la mezcla de ésteres metílicos 1,5 equivalentes TBHP, 1,5 mol% catalizador Ti-SiO <sub>2</sub> , 5 mL TFT, 120°C. Después de 2 horas el catalizador de Ti-SiO <sub>2</sub> se filtra y se añaden 5 mol% de Nafion NR50.				

Se realizó este proceso tanto a escala de 1 mmol como a escala de 2 mmol y los resultados fueron muy buenos en ambos casos, en muy poco tiempo, tan solo 2 horas para la reacción a escala de 1 mmol (Tabla 9, entrada 2) y 3 horas para la reacción a escala de 2 mmol (Tabla 9, entrada 3), se había llegado a conversiones por encima del 99%.

También se observa que los procesos en tándem son más rápidos que los procesos en 2 pasos. Mientras que transponer 1 mmol de epóxidos de la mezcla de ésteres metílicos se tarda 5 horas (Tabla 8, entrada 4) con el sistema en tándem solo se requieren 4 horas para realizar tanto la reacción de epoxidación como la transposición (Tabla 9, entrada 2).

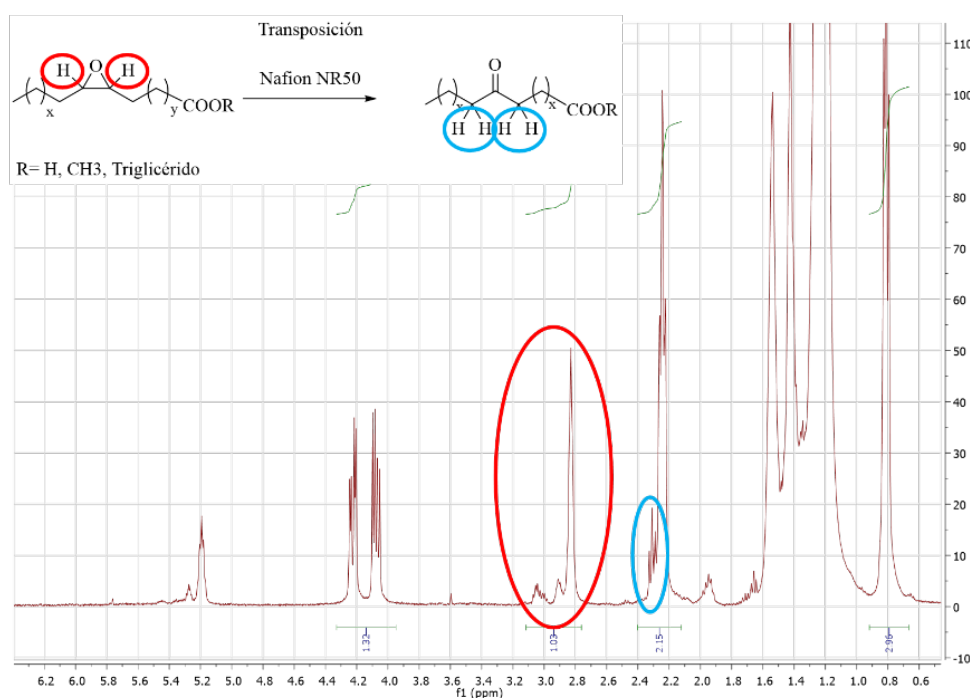
Como los resultados de epoxidación con TBHP y Ti-SiO<sub>2</sub> no fueron buenos al usar ni la grasa ni la mezcla de ácidos, se decidió no aplicar la reacción de transposición a esos crudos ni tampoco usar un proceso tándem para combinar ambas reacciones.

#### 4.3.2 TRANSPOSICIÓN DE LOS SUSTRATOS EPOXIDADOS CON OXONE<sup>®</sup>

Después de haber realizado la reacción de transposición con los crudos de las mezclas epoxidadas con el sistema TBHP/Ti-SiO<sub>2</sub>, se procedió a realizar la misma reacción, pero con las mezclas epoxidadas con Oxone<sup>®</sup>. En este caso, las reacciones no pueden llevarse a cabo en un proceso tándem debido a la incompatibilidad de disolventes de ambas reacciones, por lo que todas las reacciones de epoxidación requirieron una purificación posterior en la que se extraen los epóxidos con hexano (previamente se añade agua destilada a la disolución para favorecer la separación de fases) y después de evaporar el disolvente se lleva a cabo la reacción de transposición añadiendo el disolvente y el catalizador de la reacción.

La reacción de la mezcla de esteres metílicos epoxidados fue monitorizada por CG, mientras que las reacciones de la grasa y de la mezcla de ácidos fueron monitorizadas por  $^1\text{H}$ -RMN. Para la mezcla de esteres metílicos los resultados se determinaron siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior. Para la mezcla de grasa y de ácidos grasos la conversión se determinó por  $^1\text{H}$ -RMN teniendo en cuenta las áreas de las señales correspondientes a los H de los carbonos del epóxido (respecto al valor de la integral de esa misma señal al comienzo de la reacción), y para la determinación del rendimiento se ha utilizado la señal correspondiente a los H de los carbonos contiguos al grupo cetona (Figura 10). Esas áreas referidas al área de las señales de los H del glicerol (4.0-4.4 ppm) para la mezcla de grasa y los 3 H correspondientes al final de la cadena alquílica (0,8 ppm) para la mezcla de ácidos grasos.

Como en el caso anterior solo se detectó el compuesto derivado de la transposición del oleato de metilo. Uno de los inconvenientes de la utilización de la señal de los H de los carbonos contiguos al grupo cetona para determinar el rendimiento, es su solapamiento con la señal correspondiente a los H en  $\alpha$  del grupo carboxilato, pero como esta última tiene un valor de 2 permanente se puede observar el aumento de las señales en  $\alpha$  de la cetona mediante su integración conjunta.



**Figura 10.** Ejemplo de espectro de  $^1\text{H}$ -RMN usado para la determinación de resultados de la reacción de transposición.

Primero se hicieron las reacciones a escala de 1 mmol de epóxido de cada sustrato. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 10.** Resultados de la transposición de las mezclas epoxidadas con Oxone® a escala de 1 mmol.

Entrada	Mezcla de partida	Tiempo (h)	Conversión epóxido (%)	Integral <sup>a</sup>	Rendimiento cetona (%) <sup>b</sup>
1	FatRawEpoxidado	1	48	2,50	
2		2	64	2,80	
3		3	92	3,58	
4		4	95	3,37	
5		6	>99	3,40	
6	FatAcidEpoxidado	1	31	2,42	
7		2	44	2,93	
8		6	97	3,16	
9		24	>99	3,27	
10	FatMetEpoxidado	1	56		56
11		2	74		74
12		6	97		97
13		24	>99	4,60	>99

Reactivos y condiciones: 1 mmol de mezcla de epóxidos, 5 mol% de Nafion NR50 como catalizador, 5 ml de TFT como disolvente, 120°C, reflujo.  
<sup>a</sup> = Determinado por <sup>1</sup>H-RMN.  
<sup>b</sup> = Determinado por CG.

Las conversiones rozan el 100% en todos los casos, pero sí que hay diferencias en cuanto a la velocidad de reacción según el sustrato de partida, siendo el más rápido el derivado epoxidado de la grasa. La reacción con la mezcla de FatMet epoxidada se siguió por CG, aunque al final de la reacción se le realizó un espectro de <sup>1</sup>H-RMN para comprobar la integral de la señal compuesta por los H en α del éster metílico y los H en α del grupo cetona. Una vez vistos los resultados a 1 mmol se procedió a escalarlos a 7 mmol. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 11.** Resultados de la reacción de transposición de las mezclas epoxidadas con Oxone® a 7 mmol.

Entrada	Sustrato	Tiempo (h)	Conversión epóxido (%)	Integral <sup>a</sup>	Rendimiento cetona (%) <sup>b</sup>
1	FatRawEpoxidado	1	23	2,14	
2		2	42	2,43	
3		24	>99	3,63	
4	FatAcidEpoxidado	1	16	2,15	
5		2	18	2,16	
6		24	96	3,78	
7	FatMetEpoxidado	1	>99		>99
8		2	>99		>99
9		3	>99		>99
10		24	>99	4,39	>99

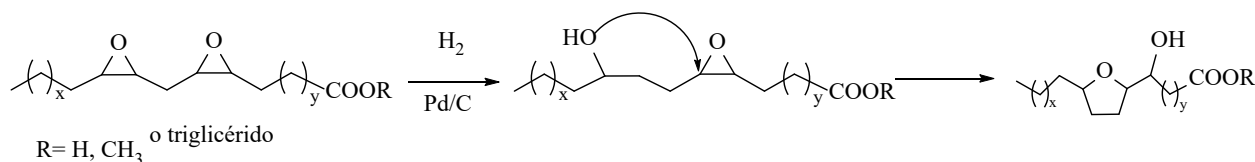
Reactivos y condiciones: 7 mmol de epóxidos, 5 mol% de Nafion NR50 como catalizador, 30 ml de TFT como disolvente, 120°C, reflujo.  
<sup>a</sup> = Determinado por <sup>1</sup>H-RMN.  
<sup>b</sup> = Determinado por CG.

Todos los sustratos llegan a conversiones muy altas a las 24 horas, sin embargo, la mezcla de ésteres metílicos epoxidados ocurre en tan solo 1 hora, podría ser debido a una mayor solubilidad de los ésteres metílicos en el medio de reacción.

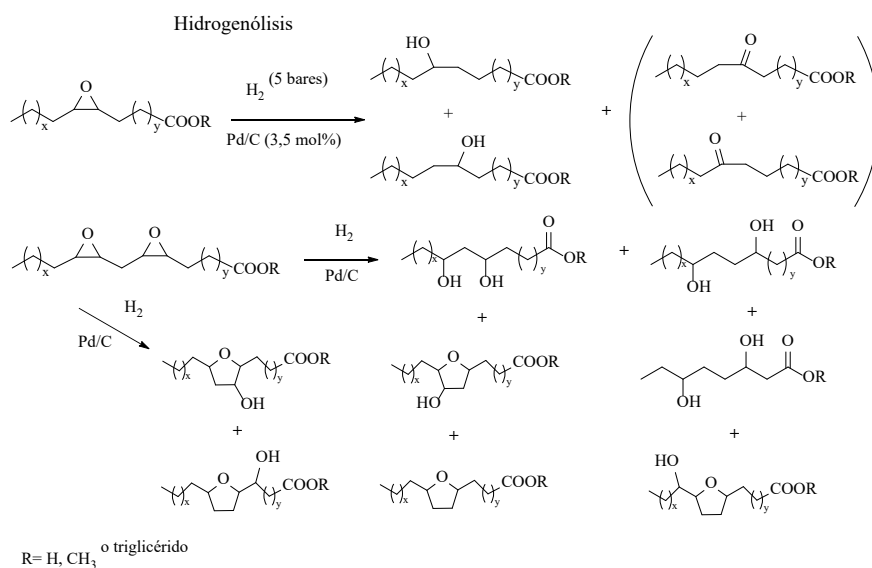
#### 4.4 REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS

En este apartado se va a estudiar la reacción de hidrogenólisis de los epóxidos de las 3 mezclas con el objetivo de obtener compuestos grasos monohidroxilados (y dihidroxilados). Como se ha comentado en la reacción de transposición (apartado 4.3) la reactividad de los compuestos grasos poliinsaturados difiere de la de los compuestos grasos monoinsaturados. La reactividad esperada para los monoepóxidos derivados del oleato de metilo es la formación de los monoalcoholes (9(10)-hidroxiestearato de metilo) y la formación de un subproducto minoritario (el oxo-9(10)-estearato de metilo), ya que, una pequeña parte del epóxido inicial traspone para dar cetonas en la superficie del catalizador de paladio soportado en carbón activo.<sup>36</sup>

Para los compuestos grasos diepoxidados se observa otro tipo de reactividad mayoritaria.<sup>36</sup> A partir de la reducción de un epóxido, el grupo hidroxilo formado puede producir un ataque nucleófilo al epóxido que aún no se ha reducido, produciéndose una gran variedad de compuestos distintos, dando como resultados hidroxitetrahydrofuranos (Esquema 14), aunque también podrían dar dioles como consecuencia de la reducción de los 2 epóxidos. En el esquema 15 se muestran todos los compuestos que pueden resultar de la hidrogenólisis de las mezclas epoxidadas.



**Esquema 14.** Propuesta de mecanismo para la formación de derivados de furano de compuestos grasos poliinsaturados.



**Esquema 15.** Compuestos esperados tras la hidrogenólisis de las mezclas epoxidadas.

La determinación de resultados de las 3 mezclas se llevó a cabo por CG debido a la dificultad de cuantificación de la selectividad hacia alcoholes o cetonas por  $^1\text{H}$ -RMN. Para tal fin, los crudos de la reacciones de hidrogenólisis de la mezcla de ácidos grasos y de la grasa fueron esterificadas (o transesterificadas) con metanol. En este caso, de nuevo, solo se detectaron en cantidades apreciables los compuestos derivados del *cis*-9,10-epoxiestearato de metilo, es decir, los 2 monoalcoholes posibles (9(10)-hidroxiestearato de metilo, tiempo de retención 26,8 min), y las 2 cetonas posibles (oxo-9(10)-estearato de metilo, tiempo de retención 27.3 min).

Los resultados de la hidrogenólisis de las tres mezclas epoxidadas se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 12.** Resultados de la hidrogenólisis de las tres mezclas.

Entrada	Sustrato	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad monoalcoholes (%)	Selectividad cetona (%)
1	FatMetEpoxidado	6	>99	88	12
2	FatAcidEpoxidado	24	>99	85	15
3	FatRawEpoxidado	24	>99	72	28
Reactivos y condiciones: 1 mmol de epóxidos, 5 ml de 2,2,2-trifluoroetanol como disolvente, 5 bares de $\text{H}_2$ , 3,5 mol% de Pd, 65°C. Monoalcoholes: 9(10)-Hidroxiestearato de metilo (para FatMetEpoxidado) Cetona: 9(10)-Oxoestearato de metilo (para FatMetEpoxidado)					

En todos los casos se observan conversiones totales de los epóxidos. Las selectividades de los productos obtenidos de la mezcla de ésteres metílicos y de ácidos grasos son muy parecidas, siendo la selectividad hacia los monoalcoholes de alrededor del 88% (88% para la mezcla de ésteres y 85% para la mezcla de ácidos) y hacia las cetonas de alrededor del 12% (12% para la mezcla de ésteres y 15% para la mezcla de ácidos). Coincide con lo observado previamente por nuestro grupo de investigación con la hidrogenólisis del *cis*-9,10-epoxiestearato de metilo (compuesto formado por la epoxidación del oleato de metilo).<sup>36</sup> El resultado que más sorprende es la alta selectividad de la mezcla de grasa epoxidada hacia la cetona (28%, tabla 12, entrada 3), se observa prácticamente el doble que la observada para las otras dos mezclas. Como en la reacción de epoxidación (Apartado 4.2) la mezcla proveniente de la grasa es la mezcla que peores resultados da.

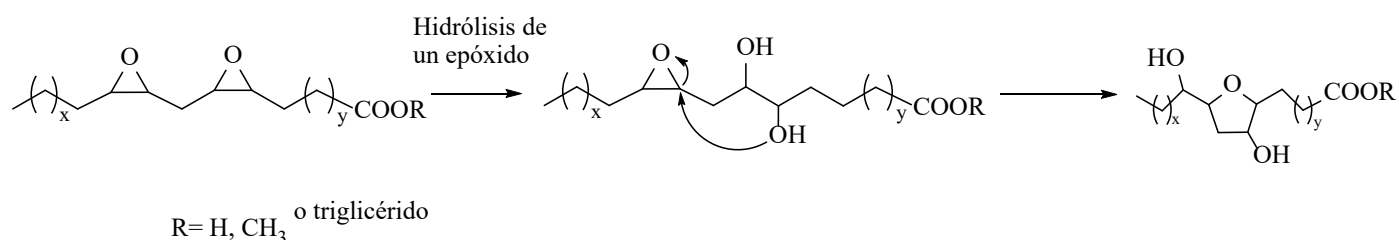
#### 4.5 REACCIONES DE DIHIDROXILACIÓN CON OXONE<sup>®</sup> EN ONE-POT.

En este apartado se aborda la síntesis de compuestos grasos polihidroxisilados con el objetivo de obtener polioles de las tres mezclas. La estrategia sintética que se va a llevar a cabo es, primero una epoxidación del doble enlace y una posterior hidrólisis del mismo con agua. Además, se va a llevar a cabo en un proceso one-pot, en el que en el mismo medio de reacción se realizarán las dos etapas. El oxidante empleado para la epoxidación es Oxone<sup>®</sup>. Este tipo de procesos one-pot encajan perfectamente con los principios de la química sostenible, ya que, son procesos que permiten realizar dos etapas de síntesis en un solo matraz sin necesidad

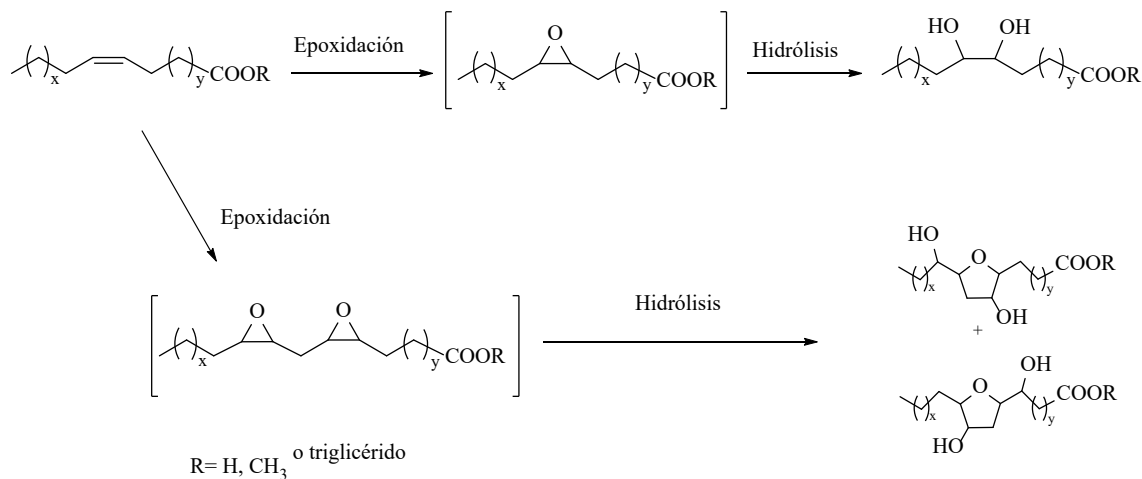


de etapas de purificación adicionales, con el consiguiente ahorro de disolventes de extracción y de la energía necesaria para llevar a cabo esas purificaciones.

Como en la reacción anterior, la reactividad de los compuestos monoinsaturados difiere de la reactividad de los poliinsaturados; mientras que los monoinsaturados al hidrolizar el epóxido dan el diol (9,10-dihidroxiestearato para producto del oleato de metilo) con una buena selectividad, las cadenas grasas que contienen diepóxidos cuando se hidrolizan no dan principalmente los polioles. Cuando uno de los dos diepóxidos se hidroliza y se forma el diol, se puede producir un ataque nucleófilo del oxígeno del hidroxilo al epóxido produciendo una ciclación intramolecular que produce distintos derivados de tetrahidrofuranodiolos (esquema 16). Como se calculó en la caracterización de la grasa, aproximadamente el 26% de las cadenas grasas corresponden a cadenas grasas poliinsaturadas, por lo que es esperable que la conversión y el rendimiento hacia el 9,10-dihidroxiestearato tenga una diferencia de ese orden.

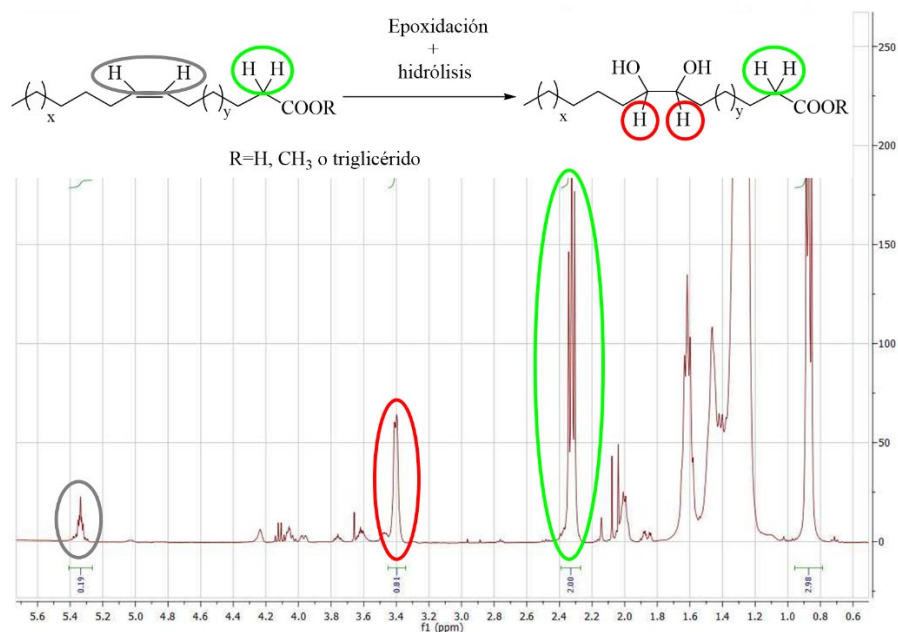


**Esquema 16.** Propuesta de mecanismo para la formación de tetrahidrofuranodiolos derivados de cadenas grasas poliinsaturadas.



**Esquema 17.** Compuestos esperados tras la epoxidación e hidrólisis en one-pot de las mezclas.

La determinación de resultados fue llevada a cabo por <sup>1</sup>H-RMN. Para calcular la conversión se utilizó la señal correspondiente a los H de los dobles enlaces (5,4 ppm) y para el rendimiento al diol, se utilizó la señal correspondiente a los H de los carbonos donde se encuentran los grupos hidroxilo (3,6 ppm), (Figura 11). En este caso el valor de las integrales se referenció con la señal correspondiente a los hidrógenos en α del grupo carboxilo terminal en las 3 mezclas.



**Figura 11.** Ejemplo de espectro de  $^1\text{H}$ -RMN y las señales utilizadas para monitorizar las reacciones.

Como disolvente se utilizó la mezcla  $^t\text{BuOH}:\text{H}_2\text{O}$  (3:1). Es necesaria la existencia de agua en el medio de reacción por dos motivos: el primero es para la disolución del Oxone<sup>®</sup>, ya que está compuesto por sales inorgánicas con una solubilidad muy baja en disolventes orgánicos, y el segundo es para que las moléculas de agua hagan de nucleófilo abriendo el epóxido y generando el diol. La disolución de las sales que forman parte del preparado de Oxone<sup>®</sup> dejan un pH ácido en el medio de reacción, por lo que este medio ácido participa en la reacción de hidrólisis catalizándola. Se necesitaba un disolvente orgánico para mejorar la solubilidad de los compuestos orgánicos en el medio de reacción, por lo que se eligió el *tert*-butanol por tener una buena miscibilidad con agua y por no presentar nucleofilia. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 13.** Resultados de la reacción de hidroxilación en one-pot a temperatura ambiente.

Entrada	Mezcla de partida	Disolvente	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento al diol (%)
1	FatMet	8 ml de $^t\text{BuOH}:\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	24	82	58
2			48	95	61
3	FatRaw	8 ml de $^t\text{BuOH}:\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	24	43	16
4			48	70	42
5	FatAcid	8 ml de $^t\text{BuOH}:\text{H}_2\text{O}$ (3:1)	24	61	31
6	FatAcid	10 ml de $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (9:1)	24	69	45
7			48	71	38
8			72	83	55

Reactivos y condiciones: 1 mmol de dobles enlaces, 1,5 equivalentes de Oxone<sup>®</sup>, temperatura ambiente, Reacciones monitorizadas por  $^1\text{H}$ -RMN.

Diol: 9,10-dihidroxiestearato de metilo (de la mezcla de FatMet).

Las conversiones y rendimientos más altos se ven para la mezcla de esteres metílicos, mientras que, a las 48 horas, para esta mezcla se ven conversiones del 95% (Tabla 13, entrada 2) para la mezcla de grasa se observa solo un 70% (Tabla 13, entrada 4) y para la mezcla de ácidos se observa solo un 71% (Tabla 13, entrada 7).

La mezcla de ácidos es la que presenta mayores problemas de solubilidad, por lo que se pensó que cambiando el disolvente a una mezcla que fuese más polar podría aumentar la conversión, aun así, solo aumentó modestamente, de un 61% a un 69% (Tabla 13, entradas 5 y 6).

La diferencia media entre los valores de conversión y rendimiento es del 28%. Al ser similar a la esperada (26%) se puede concluir que en estas condiciones la reactividad del linoleato de metilo es similar a las de las cadenas grasas monoinsaturadas.

Con el objetivo de aumentar la conversión en las tres mezclas, se decidió aumentar la temperatura. El Oxone<sup>®</sup> descompone a 50°C por lo que el margen de aumentar la temperatura era pequeño y se realizó a 40°C. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 14.** Resultados de la reacción de dihidroxilación en one-pot a 40°C.

Entrada	Mezcla de partida	Disolvente	Tiempo (h)	Conversión (%)	Rendimiento al diol (%)
1	FatMet	8 ml de <sup>t</sup> BuOH:H <sub>2</sub> O (3:1)	24	91	56
2			48	96	59
3			72	97	62
4	FatAcid	10 ml de MeCN:H <sub>2</sub> O (9:1)	24	90	51
5			48	95	41
6	FatRaw	8 ml de <sup>t</sup> BuOH:H <sub>2</sub> O (3:1)	24	92	54
7			48	93	65
8			72	>99	60
Reactivos y condiciones: 1 mmol de dobles enlaces, 1,5 equivalentes de Oxone <sup>®</sup> , 40°C. Reacciones monitorizadas por RMN.					

Como se puede apreciar en la tabla la conversión mejoro muchísimo a las 24 horas para las 3 mezclas, pasó de un 43% para la mezcla de grasa a temperatura ambiente a un 92%, para la mezcla de ácidos de un 69% a un 90% y para la mezcla de ésteres de un 82% a un 91%.

Cabe destacar que, tanto para la mezcla de grasa como para la mezcla de ésteres metílicos, se aprecia hidrólisis del grupo éster. En concreto para la mezcla de ésteres a 40°C (Tabla 14, entradas 1-3), la hidrólisis del éster metílico es del 20% a las 24 horas, del 41% a las 48 horas y del 54% a las 72 horas. Este efecto también se aprecia en la reacción a temperatura ambiente, pero es mucho menor, a las 24 horas se había producido una hidrólisis del 8%.

A 40°C la diferencia entre la conversión y el rendimiento promedio es del 38%, superior a la esperada (26%). Esto es probablemente debido a otras reacciones laterales que no han sido identificadas, aun así, dado que los productos que se esperan obtener derivados del linoleato de metilo también poseen 2 grupos hidroxilo en su estructura, podrían ser interesantes para las mismas aplicaciones que tienen los dioles, como por ejemplo en la industria de los poliuretanos.

## 5 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son:

- La caracterización completa de las muestras ha permitido conocer la composición de las cadenas grasas, en cuanto al número de átomos de carbono, el número de insaturaciones promedio y las masas moleculares promedio. Las mezclas de ésteres metílicos y de ácidos grasos se obtuvieron con purezas superiores al 99%.
- El sistema catalítico Ti-SiO<sub>2</sub> junto con TBHP como oxidantes es capaz de epoxidar satisfactoriamente la mezcla de ésteres metílicos. Sin embargo, es el procedimiento con Oxone<sup>®</sup> el que proporciona rendimientos prácticamente cuantitativos para las tres mezclas grasas.
- Las reacciones de transposición de Meinwald de epóxidos pueden transformar todas las mezclas de epóxidos con conversiones cuantitativas, sin embargo, la determinación de resultados en las mezclas de provenientes de los ácidos grasos y de la grasa han sido complejas y no permiten determinar los rendimientos en los correspondientes oxo-compuestos. En el caso, de la mezcla de ésteres epoxidados sí que se puede confirmar un rendimiento casi cuantitativo en cetoésteres al cabo de 6 horas.
- La mezcla de ésteres metílicos puede transformarse con altos rendimientos y en tiempos cortos (4 h) en mezclas de cetoésteres grasos siguiendo una estrategia tándem de epoxidación con Ti-SiO<sub>2</sub> como catalizador y TBHP como oxidante, junto con una transposición con nafion NR-50 como catalizador. Esta metodología evita etapas adicionales de purificación, con el consiguiente ahorro energético y de reactivos.
- La hidrogenólisis de los epóxidos de las tres mezclas de residuos grasos permite obtener conversiones totales en todos los casos, con selectividades a los monoalcoholes de entre un 70 -90%.
- La síntesis de compuestos grasos polihidroxilados por reacción de las mezclas iniciales (grasa, ésteres y ácidos grasos) con Oxone<sup>®</sup> nos proporciona rendimientos moderados (40-60%), aunque es posible realizarlo todo en un proceso one-pot, evitando así etapas de purificación innecesarias.
- Como conclusión general, se puede resaltar que la mezcla de ésteres metílicos es la que mejores conversiones y rendimientos ha proporcionado en todas las reacciones, por lo que sería la más idónea para obtener la variedad de compuestos grasos con alto valor añadido marcado como objetivo en este trabajo con residuos de la industria agroalimentaria.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Gates, B. *Cómo Evitar Un Desastre Climático*, Primera edición.; PLAZA & JANES, 2021.
- (2) Wittcoff, H. A.; Reuben, B. G.; Plotkin, J. S. *Industrial Organic Chemicals*, Tercera Edición.; Wiley, 2013.
- (3) *4 conflictos internacionales impulsados por disputas por el petróleo*. BBC News Mundo. [https://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/12/151203\\_economia\\_conflicto\\_petroleo\\_gch](https://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/12/151203_economia_conflicto_petroleo_gch) (accessed 2022-06-05).
- (4) Keijer, T.; Bakker, V.; Slootweg, J. C. Circular Chemistry to Enable a Circular Economy. *Nature Chem* **2019**, *11* (3), 190–195. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0226-9>.
- (5) ElDiarioAragón. *El lindano llega hoy al Parlamento Europeo “para reclamar soluciones a este problema medioambiental y de salud pública.”* ElDiario.es. [https://www.eldiario.es/aragon/politica/lindano-llega-hoy-parlamento-europeo-reclamar-soluciones-problema-medioambiental-salud-publica\\_1\\_6367644.html](https://www.eldiario.es/aragon/politica/lindano-llega-hoy-parlamento-europeo-reclamar-soluciones-problema-medioambiental-salud-publica_1_6367644.html) (accessed 2022-06-14).
- (6) Carson, R. *Silent Spring*; Houghton Mifflin, 1962.
- (7) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (8) Pearce, D. W.; Turner, K. R. *Economía de Los Recursos Naturales y El Medioambiente*; Celeste, 1995.
- (9) Metzger, J. O. Fats and Oils as Renewable Feedstock for Chemistry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111* (9), 865–876. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900130>.
- (10) Fraile, J. M.; García, J. I.; Herrerías, C. I.; Pires, E. Synthetic Transformations for the Valorization of Fatty Acid Derivatives. *Synthesis* **2017**, *49* (07), 1444–1460. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588699>.
- (11) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- (12) Deatherage, F. E.; Mattill, H. A. Antioxidants and the Autoxidation of Fats Autoxidation of Oleic Acid, Methyl Oleate, Alcohol, and Cis-9-Octadecene. *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31* (11), 1425–1431. <https://doi.org/10.1021/ie50359a024>.
- (13) Köckritz, A.; Martin, A. Oxidation of Unsaturated Fatty Acid Derivatives and Vegetable Oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110* (9), 812–824. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800042>.
- (14) Goud, V. V.; Patwardhan, A. V.; Pradhan, N. C. Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (*Madhumica Indica*) by Hydrogen Peroxide. *Bioresource Technology* **2006**, *97* (12), 1365–1371. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.004>.
- (15) Petrović, Z. S.; Zlatanić, A.; Lava, C. C.; Sinadinović-Fišer, S. Epoxidation of Soybean Oil in Toluene with Peroxoacetic and Peroxoformic Acids— Kinetics and Side Reactions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2002**, *104* (5), 293–299. [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).

- (16) Sobczak, J. M.; Ziółkowski, J. J. Molybdenum Complex-Catalysed Epoxidation of Unsaturated Fatty Acids by Organic Hydroperoxides. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *248* (1–2), 261–268. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00165-0).
- (17) Rafalahitsimba, G.; Ucciani, E. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Organic Hydroperoxides and Molybdenum Oxide. *Fett Wissenschaft Technol* **1993**, *95* (236). <https://doi.org/10.1002/lipi.19930950608>.
- (18) Guidotti, M.; Psaro, R.; Ravasio, N.; Sgobba, M.; Gianotti, E.; Grinberg, S. Titanium–Silica Catalysts for the Production of Fully Epoxidised Fatty Acid Methyl Esters. *Catal Lett* **2008**, *122* (1–2), 53–56. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9345-9>.
- (19) Foglia, T. A.; Sonnet, P. E.; Nunez, A.; Dudley, R. L. Selective Oxidations of Methyl Ricinoleate: Diastereoselective Epoxidation with TitaniumIV Catalysts. *J Amer Oil Chem Soc* **1998**, *75* (5), 601–607. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0072-1>.
- (20) Zhang, Y.; Xia, C.; Lin, M.; Duan, Q.; Zhu, B.; Peng, X.; Wang, B.; Yuan, S.; Liu, Y.; Shu, X. Sponge-Structured Titanosilicate Zeolite with High Catalytic Activity in Epoxidation of Fatty Acid Methyl Ester. *Catalysis Communications* **2017**, *101*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.07.011>.
- (21) Fraile, J. M.; García, N.; Mayoral, J. A.; Santomauro, F. G.; Guidotti, M. Multifunctional Catalysis Promoted by Solvent Effects: Ti-MCM41 for a One-Pot, Four-Step, Epoxidation–Rearrangement–Oxidation–Decarboxylation Reaction Sequence on Stilbenes and Styrenes. *ACS Catal.* **2015**, *5* (6), 3552–3561. <https://doi.org/10.1021/cs501671a>.
- (22) Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L. Epoxidation of Unsaturated FAMES Obtained from Vegetable Source over Ti(IV)-Grafted Silica Catalysts: A Comparison between Ordered and Non-Ordered Mesoporous Materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *250* (1–2), 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.032>.
- (23) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470084960>.
- (24) Winkler, M.; Meier, M. A. R. Highly Efficient Oxyfunctionalization of Unsaturated Fatty Acid Esters: An Attractive Route for the Synthesis of Polyamides from Renewable Resources. *Green Chem.* **2014**, *16* (4), 1784–1788. <https://doi.org/10.1039/C3GC41921E>.
- (25) Meinwald, Jerrold.; Labana, S. Singh.; Chadha, M. Singh. **Peracid Reactions. III. <sup>1</sup> The Oxidation of Bicyclo [2.2.1]Heptadiene <sup>2</sup>.** *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (5), 582–585. <https://doi.org/10.1021/ja00888a022>.
- (26) Kita, Y.; Kitagaki, S.; Yoshida, Y.; Mihara, S.; Fang, D.-F.; Kondo, M.; Okamoto, S.; Imai, R.; Akai, S.; Fujioka, H. Acid-Promoted Rearrangement of Cyclic  $\alpha,\beta$ -Epoxy Acylates: Stereoselective Synthesis of Spirocyclanes and Quaternary Carbon Centers. *J. Org. Chem.* **1997**, No. 62, 4991–4997.

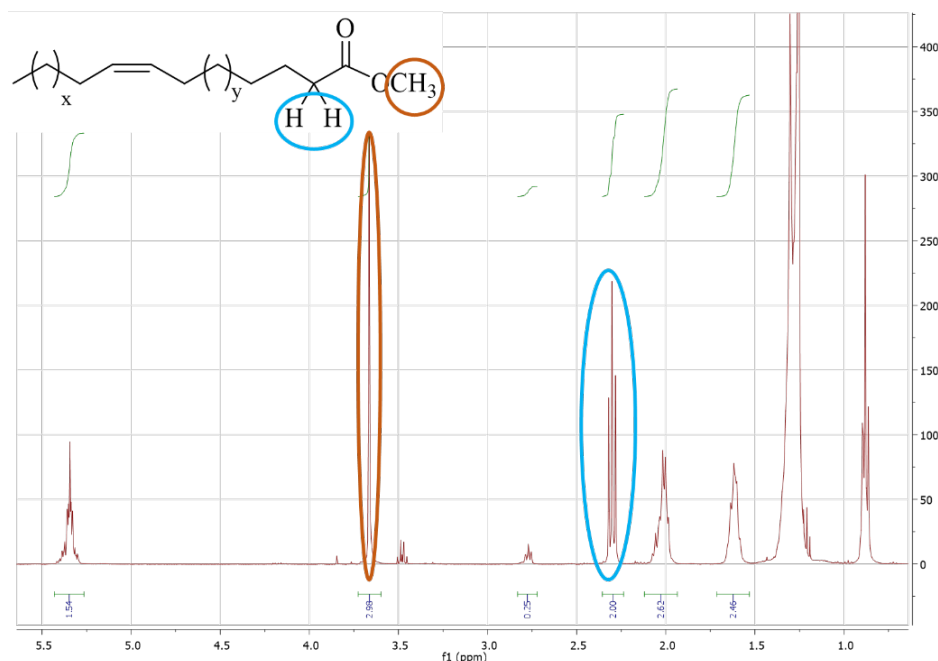
- (27) Rios, L. A.; Llano, B. A.; Hoelderich, W. F. Fatty Ketones from the Rearrangement of Epoxidized Vegetable Oils. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 445–446, 346–350. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.007>.
- (28) Dorado, V.; Gil, L.; Mayoral, J. A.; Herrerías, C. I.; Fraile, J. M. Synthesis of Fatty Ketoesters by Tandem Epoxidation–Rearrangement with Heterogeneous Catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10 (6), 1789–1795. <https://doi.org/10.1039/C9CY01899A>.
- (29) Chen, R.; Zhang, C.; Kessler, M. Polyols and Polyurethanes Prepared from Epoxidized Soybean Oil Ring-Opened by Polyhydroxy Fatty Acids with Varying OH Numbers. *J Appl Polym Sci* **2015**, 132(1). <https://doi.org/10.1002/app.41213>.
- (30) Araj, N.; Chatel, G.; Moores, A.; Jérôme, F.; De Oliveira Vigier, K. Selective Dihydroxylation of Methyl Oleate to Methyl-9,10-Dihydroxystearate in the Presence of a Recyclable Tungsten Based Catalyst and Hydrogen Peroxide. *New J. Chem.* **2020**, 44 (27), 11507–11512. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02167A>.
- (31) Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. 4.
- (32) Yemul, O. S.; Petrović, Z. S. Thermoplastic Polyurethane Elastomers from Modified Oleic Acid. *Polym. Int.* **2014**, 63 (10), 1771–1776. <https://doi.org/10.1002/pi.4771>.
- (33) Resch, V.; Hanefeld, U. The Selective Addition of Water. *Catal. Sci. Technol* **2015**, 5 (3), 1385–1399. <https://doi.org/10.1039/C4CY00692E>.
- (34) Knight, H. B.; Koos, R. E.; Swern, D. New Method for Hydroxylating Long-Chain Unsaturated Fatty Acids, Esters, Alcohols, and Hydrocarbons. *J Am Oil Chem Soc* **1954**, 31 (1), 1–5. <https://doi.org/10.1007/BF02544759>.
- (35) Setien, R. A.; Ghasemi, S.; Pourhashem, G.; Webster, D. C. Comparison of Epoxidation Methods for Biobased Oils: Dioxirane Intermediates Generated from Oxone *versus* Peracid Derived from Hydrogen Peroxide. *Polym Int* **2021**, 70 (5), 594–603. <https://doi.org/10.1002/pi.6193>.
- (36) Dorado, V.; Herrerías, C. I.; Fraile, J. M. Synthesis of Hydroxyfatty Esters by Sequential Epoxidation–Hydrogenolysis: Solvent Effects. *Applied Catalysis A: General* **2021**, 623, 118270. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118270>.

## 7 ANEXOS

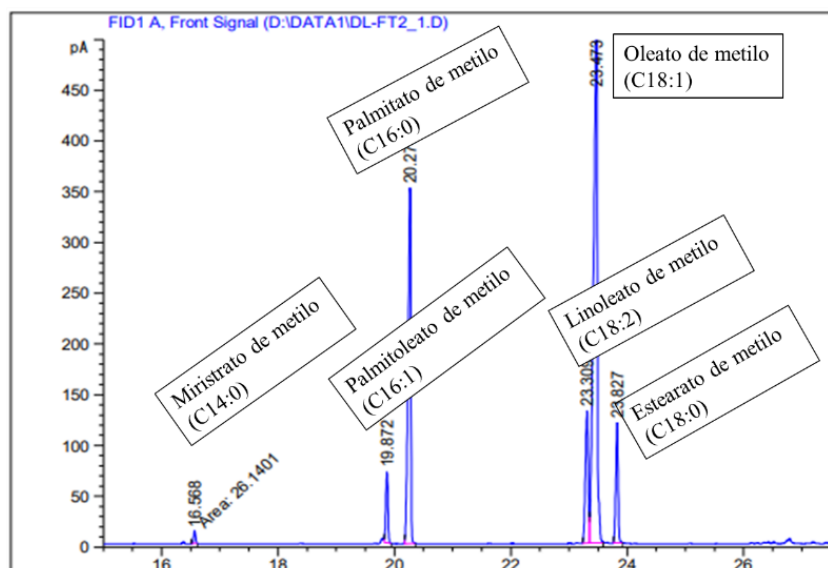
### 7.1 PARTE EXPERIMENTAL

#### 7.1.1 REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

Para la reacción de transesterificación se utiliza un matraz de una boca y se introduce 1,5 gramos (1,74 mmol) de triglicéridos (muestra A), 1 mL de metanol y 5 mg de KOH (5%, 0,087 mmol). Se agita a 70°C durante 1 hora. Posteriormente se vierte la mezcla en un embudo de decantación durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se separan las fases y la fase orgánica se lava con 10 ml de una disolución de NaCl saturada, se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evapora en el rotavapor hasta eliminar todo el metanol. Para los escalados las proporciones de los reactivos se mantuvieron, pero la cantidad de la disolución de NaCl utilizada para lavar la fase orgánica no fue proporcional. En la siguiente imagen se muestra un espectro de la reacción de transesterificación de la grasa para dar la mezcla FatMet:



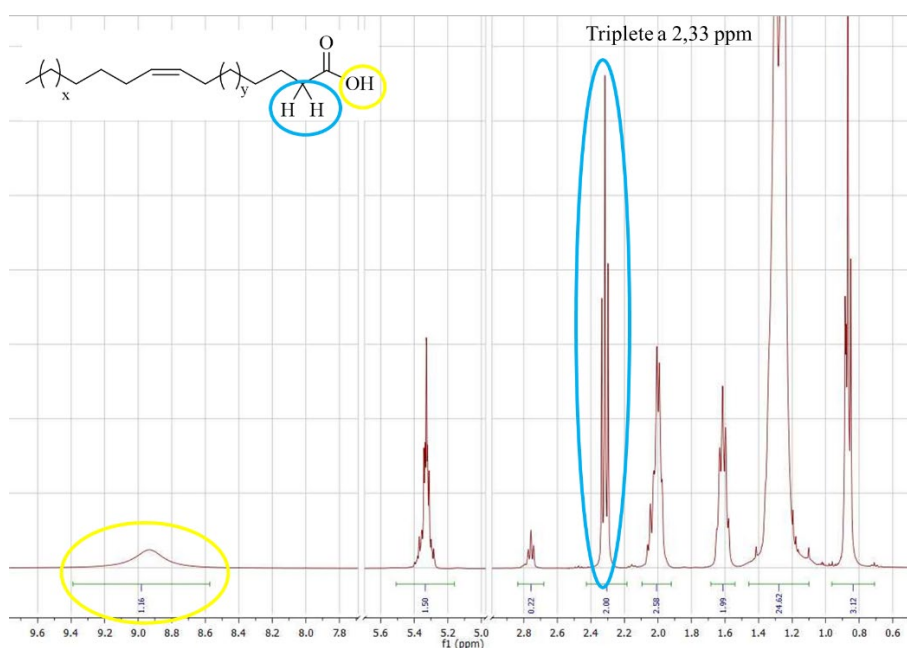
En la siguiente imagen se puede ver un cromatograma de la mezcla transesterificada analizada por cromatografía de gases:





### 7.1.2 REACCIONES DE OBTENCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

Para obtener los ácidos grasos a partir de la muestra parcialmente saponificada se disuelve 1 gramo de la muestra B en una mezcla bifásica de disolución acuosa formada por 10 ml de HCl 3M y 10 ml de Et<sub>2</sub>O a 40°C. Posteriormente, se separan las fases, la fase orgánica se lava con 10 ml una disolución de NaCl saturada, se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evapora en el rotavapor para obtener los ácidos grasos y los derivados no hidrolizados de los triglicéridos. Seguidamente, la hidrólisis se produce en 10 ml de *tert*-butanol con 143 mg de KOH (2,55 mmol) a 70°C durante 1 hora. Al acabar la reacción se acidifica la mezcla con una disolución acuosa de HCl 3 M hasta un pH ácido (pH=3) y se añaden 10 ml agua destilada, se extrae la fase orgánica con Et<sub>2</sub>O (3x 10 ml), se seca MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evapora en el rotavapor hasta eliminar todo el disolvente. Para los escalados las proporciones de los reactivos se mantuvieron, pero las cantidades de los disolventes de disolución de la muestra, de las etapas de extracción y purificación, así como el *tert*-butanol empleado para la hidrólisis no crecieron de forma proporcional a la cantidad de la muestra inicial. En la siguiente imagen se puede ver un espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la mezcla de ácidos grasos obtenida por saponificación e hidrólisis de la muestra B:



### 7.1.3 REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

#### 7.1.3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE TI SOPORTADO EN SÍLICE

En un matraz de 500 mL se añaden 10g de SiO<sub>2</sub> Merck seca y 300 mL de una disolución de HNO<sub>3</sub> 1,0 M, y la mezcla se agita durante 3 horas. A continuación, se lava con agua destilada hasta pH neutro y se seca en un desecador a 150 °C durante 20 h. La sílice tratada se calienta a 500 °C en un horno de calcinación durante 2 horas primero sin ningún tipo de corriente gaseosa o de vacío y después durante otras 2 horas a vacío.

Una vez fría, la sílice se coloca en un matraz de 250 mL. Dentro de una caja seca, se añaden al matraz 940 mg de dicloruro de titanoceno (3,79 mmol) y se cierra. A continuación, fuera de la caja seca y mediante una

cánula, se añaden 170 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. La suspensión resultante se deja agitando durante 2 horas a temperatura ambiente en atmósfera de Ar. Después, se añaden 8,6 mL de piridina (35,9 mmol) a la suspensión y se deja agitando a temperatura ambiente en atmósfera de Ar durante 16 h.

El sólido se filtra y se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hasta que la disolución sale incolora. El sólido amarillo se seca en la misma placa filtrante durante 1 hora. Finalmente, se calcina a 550 °C en corriente de Ar durante 1 hora y luego en corriente de aire sintético durante 20 horas, ambas con un flujo de 80 mL/min.

La determinación de la cantidad de titanio presente en los sólidos resultantes se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo ICP-OES, en un espectrómetro Thermo Elemental Iris Intrepid Radial del Servicio de Análisis Químico de la Universidad de Zaragoza. La muestra se trata con varios ácidos y mediante radiación de microondas para su total disolución antes de la determinación de titanio.

#### *7.1.3.2 REACCIONES DE EPOXIDACIÓN CON TBHP CATALIZADAS POR Ti*

En un matraz de dos bocas de 25 mL, se disuelve 1,0 mmol de dobles enlaces del sustrato (374,6 mg para la mezcla de ésteres metílicos, 372,9 mg para la grasa o 356,4 mg para la mezcla de ácidos grasos) correspondiente en 5 mL de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno. A continuación, se añaden 0,28 mL de una disolución de TBHP 5,5 M en decano (1,5 mmol) y Ti-SiO<sub>2</sub> (0,015 mmol Ti, secado previamente a 120 °C y a vacío durante 20 h). La mezcla de reacción se agita a reflujo (120 °C). Para los escalados, en algunos casos se redujo el disolvente, mientras que para el oleato de metilo sí se redujo la cantidad de disolvente utilizado (para 2 mmol 7,5 ml y para 5 mmol 15 ml), para la mezcla FatMet se mantuvo el ratio de 5 ml/mmol de dobles enlaces.

Pasado el tiempo de reacción la mezcla se filtra a vacío y el catalizador se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, los disolventes se eliminan en el rotavapor.

#### *7.1.3.3 REACCIONES DE EPOXIDACIÓN UTILIZANDO OXONE<sup>®</sup> COMO OXIDANTE*

En un matraz de 10 ml con un septum se disuelven 1 mmol de dobles enlaces de la mezcla correspondiente (374,6 mg para la mezcla de ésteres metílicos, 372,9 mg para la grasa o 356,4 mg para la mezcla de ácidos grasos) en 5,8 ml de acetona, una vez disueltos se añade 538 mg de NaHCO<sub>3</sub> (6,4 mmol). Por otro lado, se disuelven 492 mg de Oxone<sup>®</sup> (1,6 equivalentes) en 3 ml de agua y se introducen en una jeringuilla de 5 ml en una bomba de adición lenta con un flujo de 0,16 ml/hora, la disolución del oxidante se adiciona completamente al cabo de 18 horas. Para el escalado de las reacciones se mantuvieron todas las proporciones.

Para la grasa es necesario calentar con agitación hasta su disolución completa, dejar enfriar a temperatura ambiente y, posteriormente, añadir el resto de reactivos para que comience la reacción.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se añaden 10 ml de agua destilada y la fase orgánica se extrae con hexano (3x10 ml), las fases orgánicas se juntan y se lavan con una disolución saturada de NaCl, se secan con sulfato de magnesio anhidro y se evaporan en el rotavapor.

#### 7.1.4 REACCIONES DE MODIFICACIÓN DEL EPÓXIDO

##### 7.1.4.1 REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN DEL EPÓXIDO

En un matraz de 10 ml se disuelve 1 mmol de epóxidos de la mezcla correspondiente (390.6 mg de epóxidos de la mezcla de esteres metílicos, 388,9 mg de epóxidos de triglicéridos o 372,4 mg de epóxidos de la mezcla de ácidos grasos) en 5 ml de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno, se añaden 60 mg de Nafion NR50 (0.05 mmol  $H^+$  secado previamente a 120 °C y a vacío durante 20 h; La funcionalización del Nafion NR50 es de 0,89 mmol  $H^+$ /gramo de catalizador seco) y se calienta la mezcla a reflujo (120°C) con un refrigerante. Para los escalados, en algunos casos se redujo el disolvente, consultar tablas (Apartado 4.3).

Pasado el tiempo de reacción la mezcla se filtra a vacío y el catalizador se lava con  $CH_2Cl_2$ , los disolventes se eliminan en el rotavapor.

##### 7.1.4.2 REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN DEL EPÓXIDO EN TÁNDEM (EPOXIDACIÓN-TRANSPOSICIÓN).

En un matraz de dos bocas de 25 mL, se disuelve 1 mmol de dobles enlaces de la mezcla correspondiente (374,6 mg para la mezcla de ésteres metílicos, 372,9 mg para la grasa o 356,4 mg para la mezcla de ácidos grasos) en 5 mL de  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluorotolueno. A continuación, se añaden 0,28 mL de una disolución de TBHP 5,5 M en decano (1,5 mmol) y Ti-SiO<sub>2</sub> (0,015 mmol Ti, secado previamente a 120 °C y a vacío durante 20 h). La mezcla de reacción se agita a reflujo (120 °C) hasta conversión completa del doble enlace. Después, se filtra el catalizador de Ti-SiO<sub>2</sub> y a la disolución se añaden 60 mg de SAC-13 (0,05 mmol, 5 mol%, secado previamente a 120 °C y a vacío durante 20 h). La mezcla de reacción se agita a reflujo (120 °C) durante 1 hora. Finalmente, se filtra el catalizador y se lava con  $CH_2Cl_2$ . El disolvente se evapora en el rotavapor, primero a vacío y luego por arrastre para eliminar el decano.

##### 7.1.4.3 REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS DEL EPÓXIDO

En un reactor de presión con una capacidad de 10 mL, se disuelven 1,6 mmol del epóxido derivado del éster graso correspondiente (390,6 mg de epóxidos de la mezcla de esteres metílicos, 388,9 mg de epóxidos de triglicéridos o 372,4 mg de epóxidos de la mezcla de ácidos grasos) en 5 mL de 2,2,2-trifluoroetanol. A continuación, se añaden 120,0 mg de Pd/C (50% contenido de agua, 10% Pd en peso seco, 0,056 mmol, 3,5 mol%) se introduce en el reactor una presión de 5 bares de  $H_2$  y se pone a 65°C.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se filtra el catalizador y se lava con  $CH_2Cl_2$ . El disolvente se evapora a vacío en el rotavapor.

### 7.1.5 REACCIONES DE DIHIDROXILACIÓN CON OXONE® EN ONE-POT

En un matraz de 10 ml se disuelven 1 mmol de dobles enlaces de la mezcla correspondiente (374.6 mg para la mezcla de ésteres metílicos, 372.9 mg para la grasa o 356.4 mg para la mezcla de ácidos grasos) en el disolvente correspondiente (ver apartado 4.3) y se pone en agitación a la temperatura correspondiente.

Pasado el tiempo de reacción, se añaden a la reacción 10 ml de agua destilada, se extrae la fase orgánica con acetato de etilo (3x10 ml), se juntan las fases orgánicas y se lavan con una disolución saturada de NaCl, se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro. Se eliminan los disolventes en el rotavapor.

## 7.2 CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

### CROMATÓGRAFO AGILENT 7890

Detector: FID

Columna: Zebron Inferno 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.

T del inyector: 280°C

T del detector: 250°C

Gas portador: Helio

Programa de T: 70°C (4 min)-25°C/min-150°C-5°C/min-250°C (20 min)

Presión de cabeza: 12.3 Psi

Relación de Split: 30: 1

Los tiempos de retención para los compuestos analizados son los siguientes:

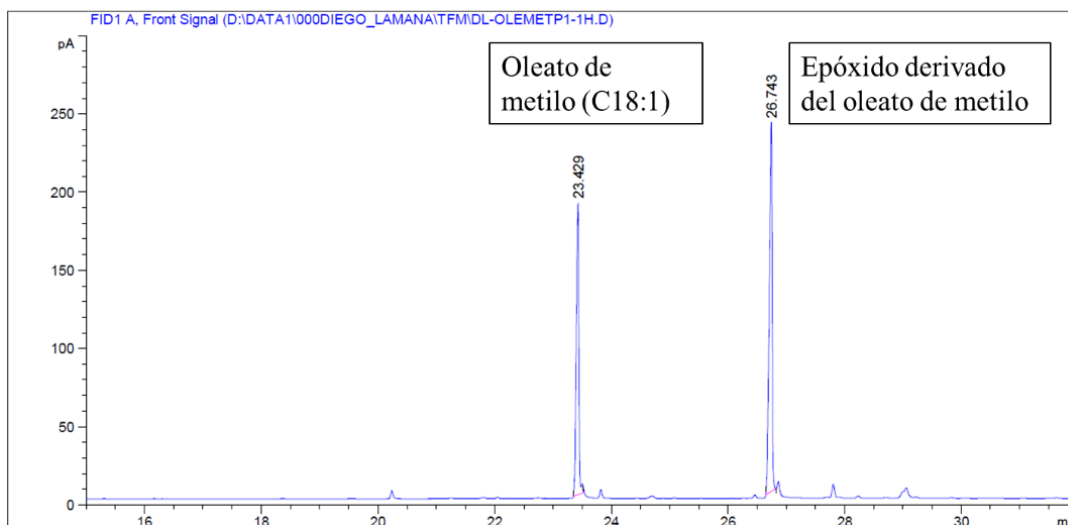
Compuestos analizados	Tiempo de retención (min)
Palmitato de metilo	20,4
Acido palmítico	21,5
Linoleato de metilo	23,2
Oleato de metilo	23,4
Ácido oleico	23,5
Estearato de metilo	23,8
9-10-Epoxiestearato de metilo	26,6
9(10)-Cetoestearato de metilo	26,8
9(10)-Hidroxiestearato de metilo	27,2
Diepóxidos derivados del linoleato de metilo	29,2 y 29,8

## 7.3 DETERMINACIÓN DE RESULTADOS

### 7.3.1 REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

#### 7.3.1.1 PARA OLEATO DE METILO:

Reacción monitorizada por cromatografía de gases (CG):



La fórmula empleada para calcular la conversión del oleato de metilo es:

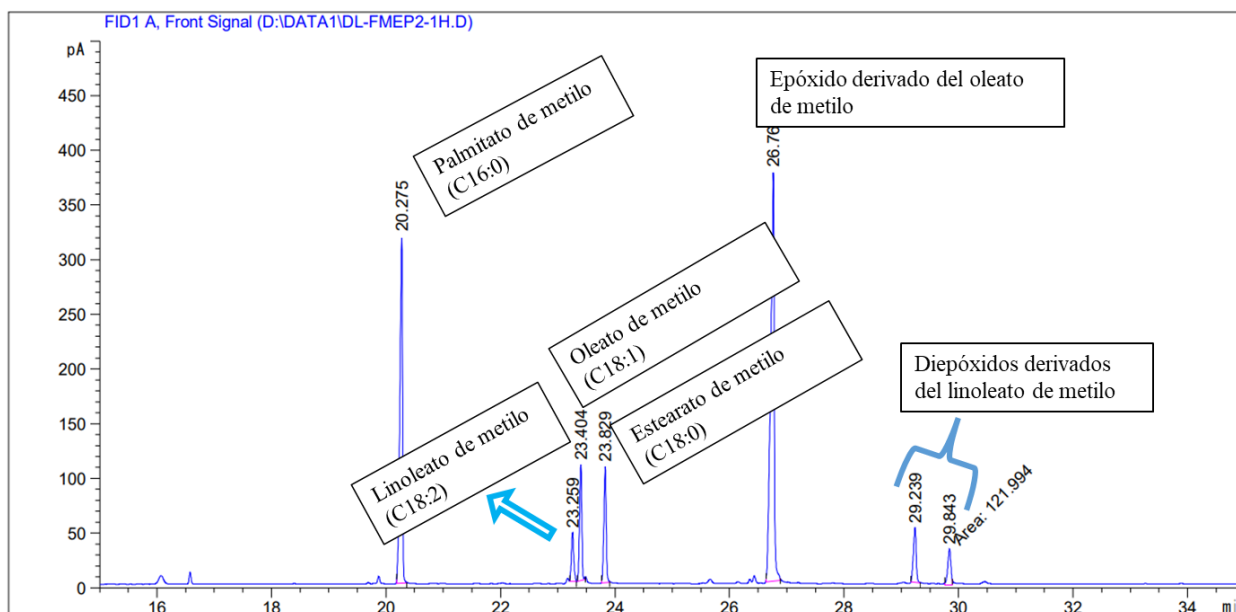
$$\text{Conversión del oleato de metilo (\%)} = \frac{\text{Área epóxido}}{\text{Área oleato} + \text{Área epóxido}} \times 100$$

La fórmula empleada para calcular el rendimiento al epóxido del oleato de metilo (cis-9,10-epoxiestearato de metilo):

$$\text{Rendimiento epóxido del oleato de metilo (\%)} = \frac{\text{Área epóxido}}{\text{Área oleato} + \text{Área epóxido}} \times 100$$

#### 7.3.1.2 MEZCLA FATMET:

Reacción monitorizada por cromatografía de gases (CG):



La fórmula empleada para calcular la conversión del oleato de metilo es:

$$\text{Conversión oleato de metilo (\%)} = \frac{\text{Área palmitato} \times 0,53}{0,25} \times 100$$

La fórmula empleada para calcular la conversión del linoleato de metilo es:

$$\text{Conversión linoleato de metilo (\%)} = \frac{\text{Área palmitato} \times 0,10}{0,25} \times 100$$

La fórmula empleada para calcular el rendimiento al epóxido del oleato de metilo (cis-9,10,epoxiestearato de metilo):

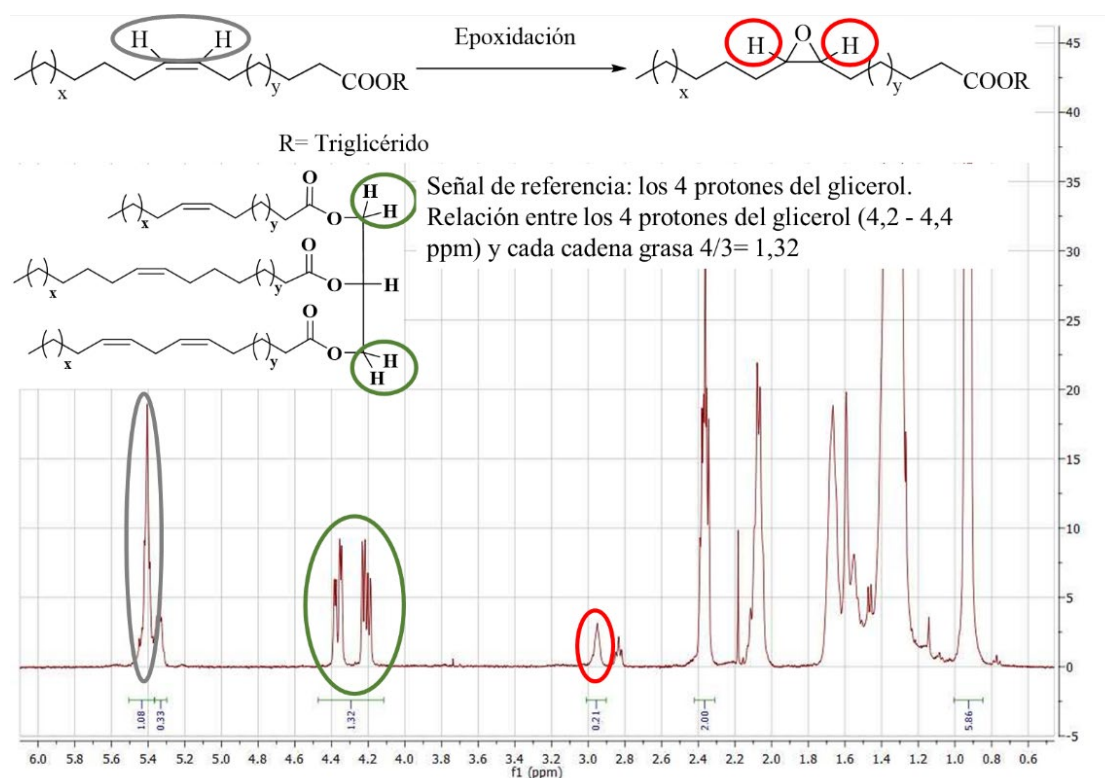
$$\text{Rendimiento epóxido del oleato de metilo (\%)} = \frac{\text{Área epóxido}}{\text{Área oleato} + \text{Área epóxido}} \times 100$$

La fórmula empleada para calcular el rendimiento a los diepóxidos del linoleato de metilo:

$$\begin{aligned} \text{Conversión oleato de metilo (\%)} \\ = \frac{\text{Área diepóxidos del linoleato de metilo}}{\text{Área diepóxidos del linoleato de metilo} + \text{Área linoleato de metilo}} \times 100 \end{aligned}$$

### 7.3.1.3 PARA FATRAW:

Reacción monitorizada por  $^1\text{H}$ -RMN para referenciar las integrales del espectro se utilizó la señal correspondiente a los H correspondientes al glicerol (4,2 y 4,4 ppm):



La fórmula empleada para calcular la conversión es:

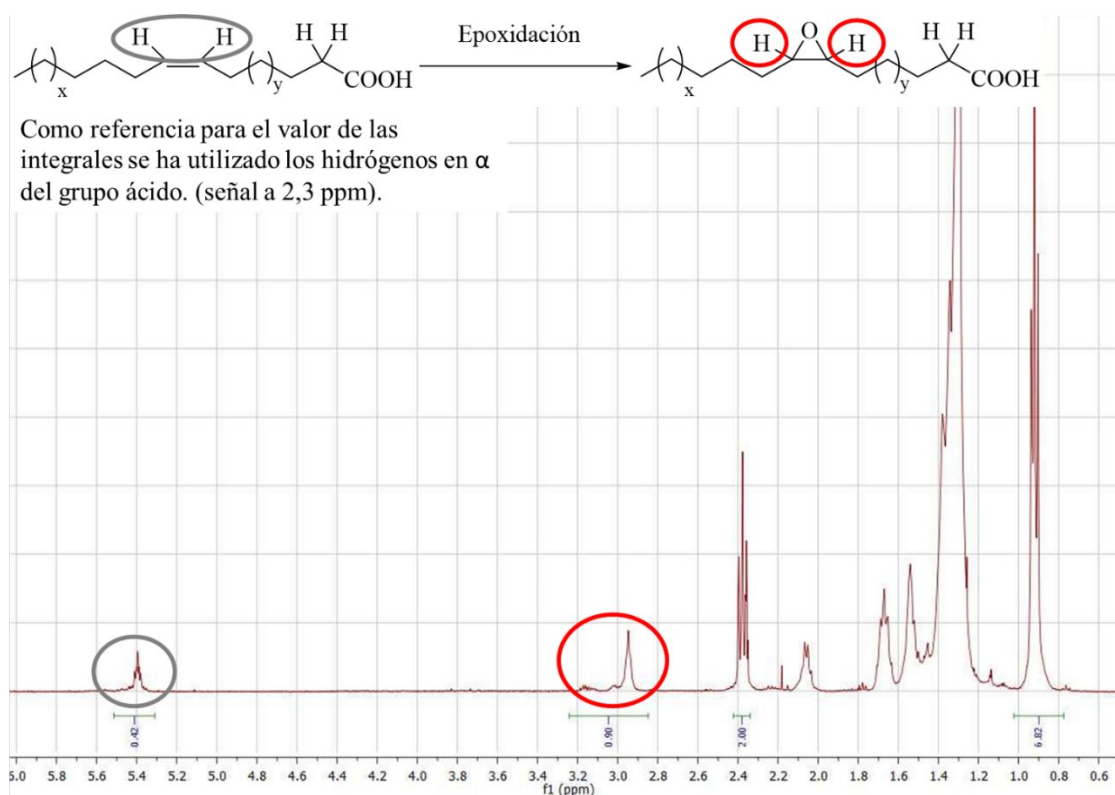
$$\text{Conversión dobles enlaces (\%)} = \frac{\text{Integral dobles enlaces (señal 5,5 ppm)}}{\text{Cantidad de dobles enlaces iniciales (1,54)}} \times 100$$

La fórmula empleada para calcular el rendimiento es:

$$\text{Rendimiento a los epóxidos} = \frac{\text{Integral epóxido (señal 2,9 ppm)}}{\text{Cantidad de dobles enlaces iniciales (1,54)}} \times 100$$

#### 7.3.1.4 PARA FATACID:

Reacción monitorizada por  $^1\text{H}$ -RMN para referenciar las integrales del espectro se utilizó la señal correspondiente a los hidrógenos en  $\alpha$  del grupo carboxilo terminal:



La fórmula empleada para calcular la conversión es:

$$\text{Conversión dobles enlaces (\%)} = \frac{\text{Integral dobles enlaces (señal 5,5 ppm)}}{\text{Cantidad de dobles enlaces iniciales (1,54)}} \times 100$$

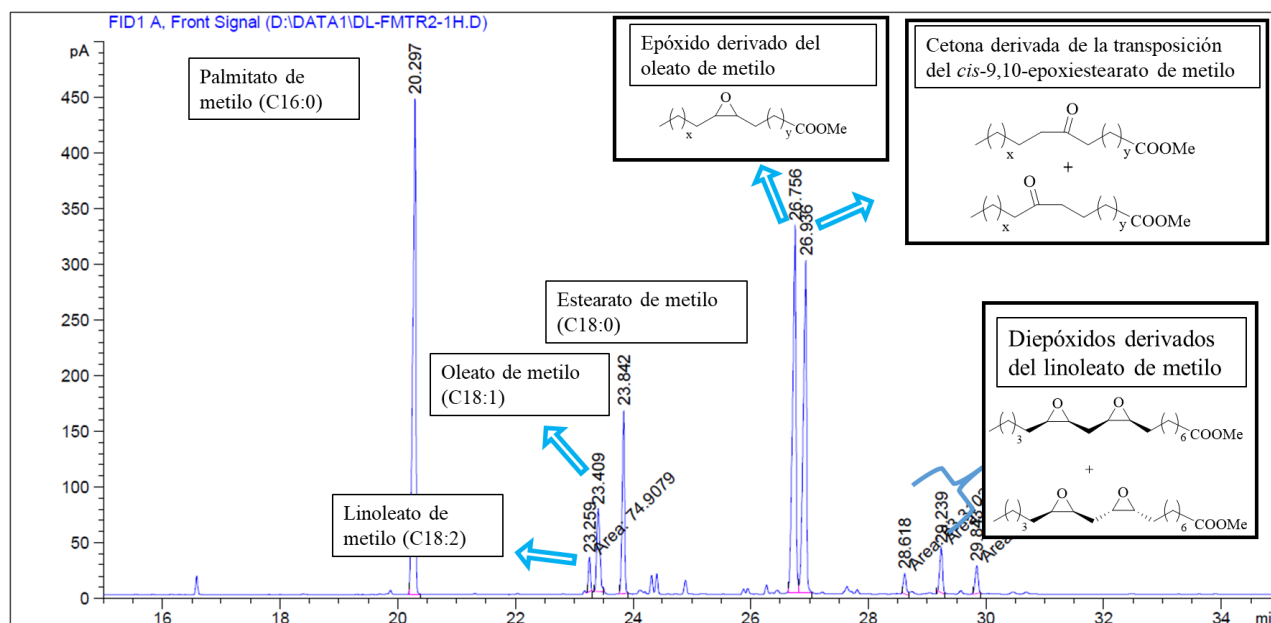
La fórmula empleada para calcular el rendimiento es:

$$\text{Rendimiento a los epóxidos} = \frac{\text{Integral epóxido (señal 2,9 – 3,2 ppm)}}{\text{Cantidad de dobles enlaces iniciales (1,54)}} \times 100$$

### 7.3.2 REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN:

#### 7.3.2.1 OLEATO DE METILO Y LA MEZCLA DE ESTERES METÍLICOS:

Reacción monitorizada por cromatografía de gases (CG):



La fórmula para calcular la conversión es:

*Conversión del epóxidos*

$$= \frac{\text{Áreas correspondiente al epóxido del oleato de metilo (26,7 min)}}{\text{Área correspondiente al epóxido del oleato de metilo (26,7 min) + el area producto de la transposición (26,9 min)}} \times 100$$

La fórmula para calcular el rendimiento es:

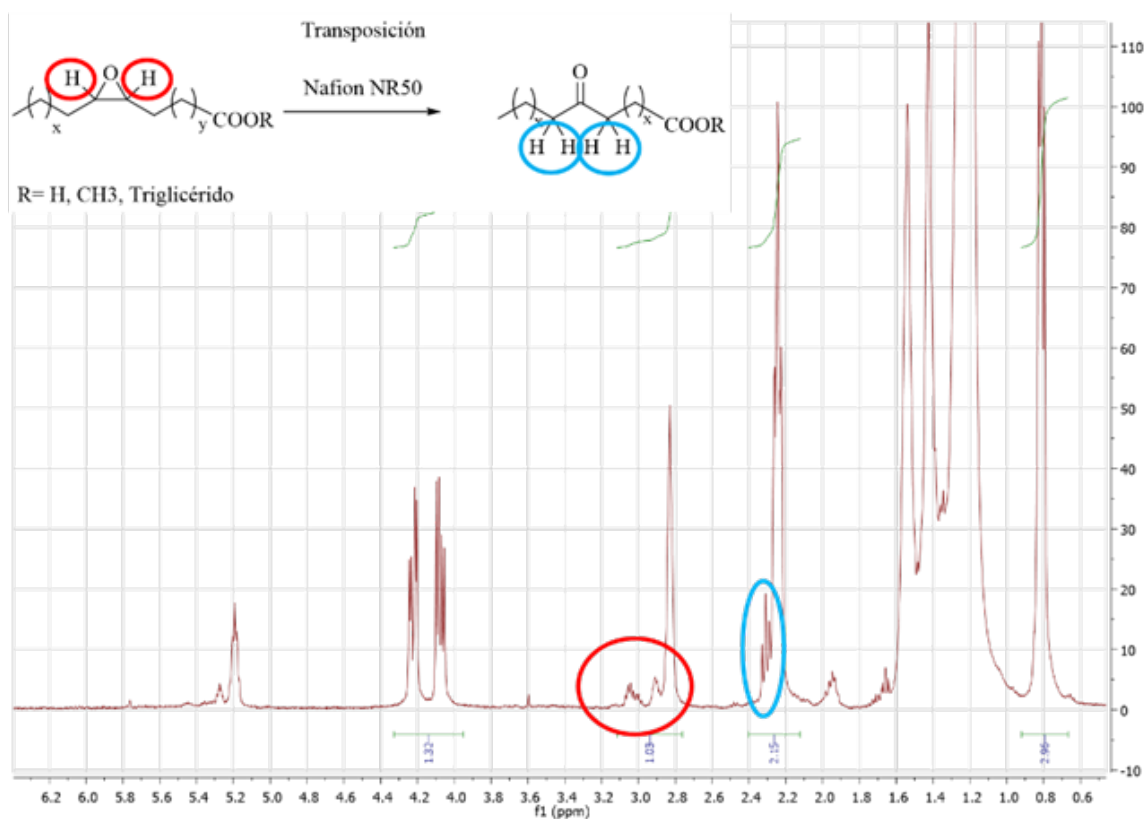
*Rendimiento a los epóxidos*

$$= \frac{\text{Áreas correspondiente al producto de transposición oleato de metilo (26,9 min)}}{\text{Área correspondiente al epóxido del oleato de metilo (26,7 min) + el area producto de la transposición (26,9 min)}} \times 100$$



### 7.3.2.2 PARA LA MEZCLA DE ÁCIDOS GRASOS Y LA MEZCLA DE GRASA:

Reacción monitorizada por  $^1\text{H}$ -RMN, para referenciar las integrales del espectro se utilizó la señal correspondiente a los H del glicerol para la mezcla de grasa y la señal correspondiente a los H en la posición  $\omega$  (último carbono de la cadena grasa, 0,8 ppm):

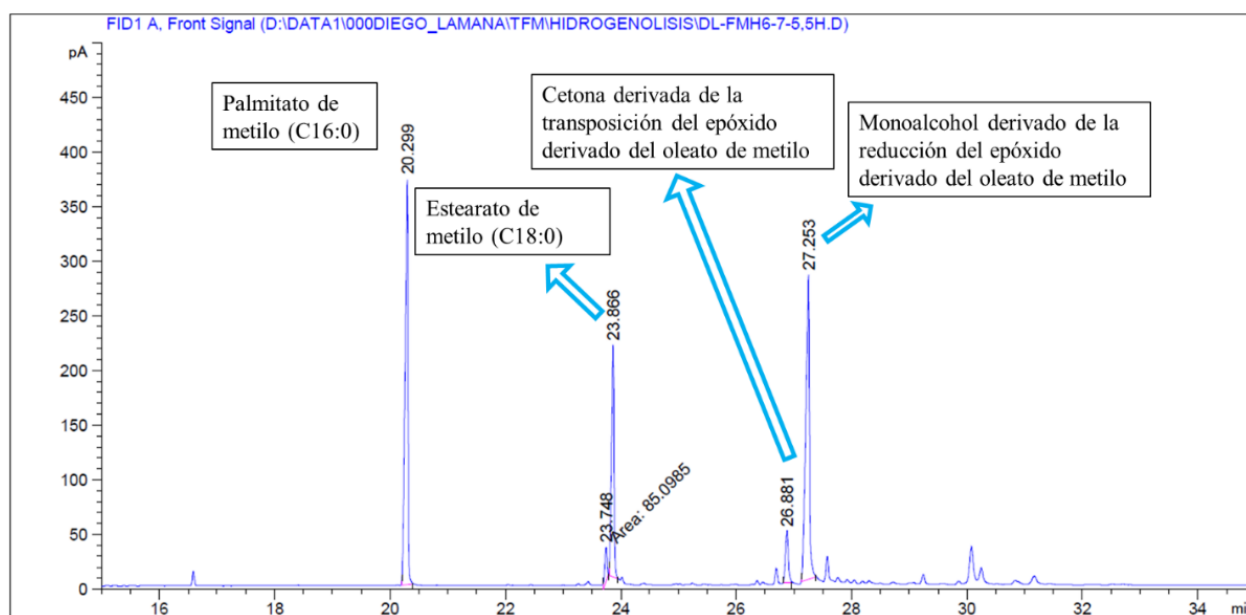


La fórmula empleada para calcular la conversión es:

$$\begin{aligned} \text{Conversión epóxidos(\%)} &= \\ &= \frac{\text{Integral H carbonos donde está el epóxido (señales 2,8 – 3,2 ppm)}}{\text{Valor inicial de la integral H carbonos donde está el epóxido (señales 2,8 – 3,2 ppm)}} \times 100 \end{aligned}$$

### 7.3.3 REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS:

Reacción monitorizada por cromatografía de gases (CG):



La fórmula para calcular la selectividad de la reacción al monoalcohol (9(10)-hidroxiestearato de metilo):

$$\text{Selectividad monoalcohol (\%)} = \frac{\text{Área monoalcohol (27,2 min)}}{\text{Área monoalcohol (27,2 min)} + \text{Área cetona(26,8 min)}}$$

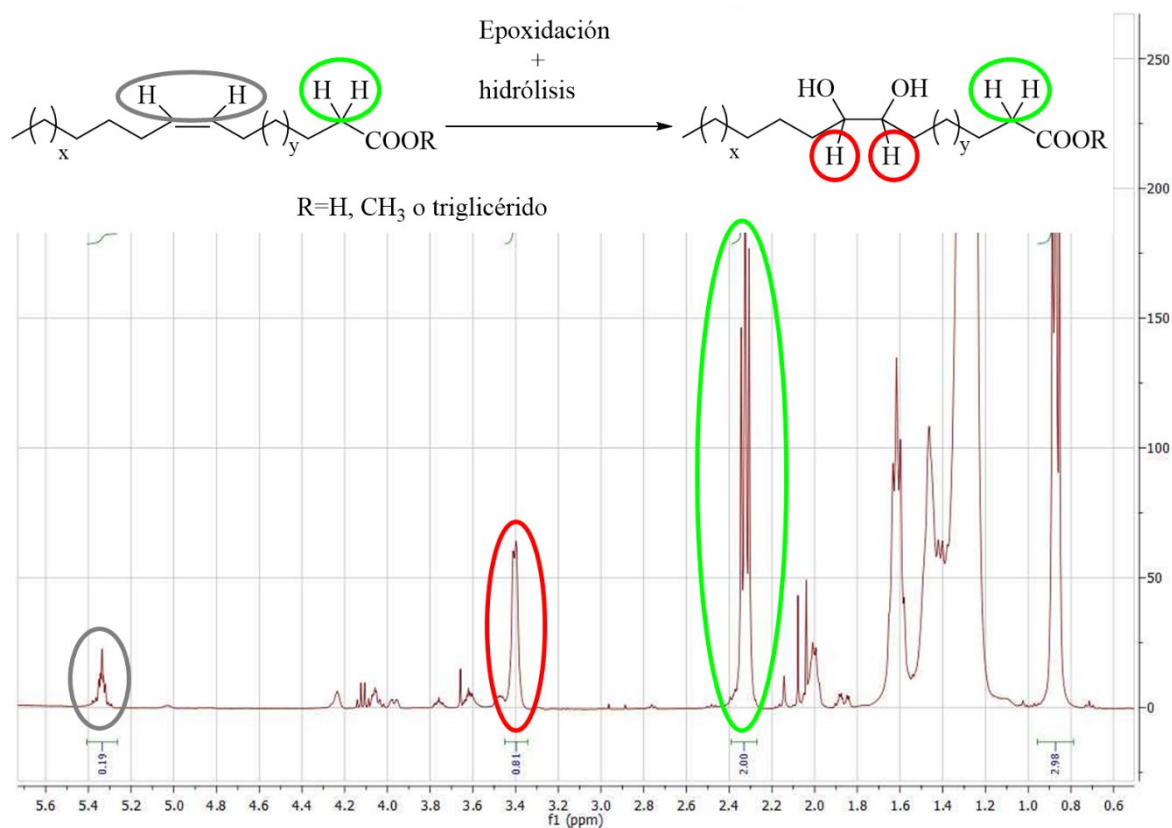
La fórmula para calcular la selectividad de la reacción a la cetona (oxo-9(10)-estearato de metilo):

$$\text{Selectividad cetona (\%)} = \frac{\text{Área cetona (26,8 min)}}{\text{Área monoalcohol (27,2 min)} + \text{Área cetona(26,8 min)}}$$

### 7.3.4 REACCIONES DE HIDRÓLISIS DEL EPÓXIDO EN ONE-POT:

#### 7.3.4.1 PARA LAS MEZCLAS DE GRASA, ESTERES METÁLICOS Y ÁCIDOS GRASOS:

Las reacciones fueron monitorizadas por  $^1\text{H}$ -RMN, para referenciar las integrales del espectro se utilizó la señal correspondiente a los hidrógenos en  $\alpha$  del grupo carboxilo terminal en las 3 mezclas



Para el cálculo de la conversión:

$$\text{Conversión dobles enlaces (\%)} = \frac{\text{Integral dobles enlaces (señal 5,5 ppm)}}{\text{Cantidad de dobles enlaces iniciales (1,54)}} \times 100$$

Para el cálculo del rendimiento al diol:

$$\text{Rendimiento al diol (\%)} = \frac{\text{Integral H carbonos con el diol (señal 3,4 ppm)}}{\text{Cantidad de dobles enlaces iniciales (1,54)}} \times 100$$