

Resum

L'esgotament del petroli ha generat un gran interès científic i econòmic en l'industria petroquímica per disminuir la dependència dels productes obtinguts a partir d'aquesta matèria primera. Els recursos naturals renovables, com són els olis vegetals per l'obtenció d'epòxids, s'han convertit en una excel·lent alternativa. Els epòxids obtinguts a partir d'aquest olis s'utilitzen àmpliament com plastificants i estabilitzants del policlorur de vinil (PVC) així com també com a matèria prima per a la síntesi de poliols en l'industria del poliuretà.

En el present projecte s'han analitzat i caracteritzat sis olis vegetals diferents, prèviament seleccionats, per tal de sintetitzar i estudiar el producte epoxidat de cada un d'ells amb possibilitats de ser emprats en reaccions de polimerització amb CO_2 . L'epoxidació s'ha dut a terme mitjançant la formació de peràcids in situ i la caracterització posterior, utilitzant tècniques espectroscòpiques com són l'infraroig i la ressonància magnètica nuclear. A més, també se n'ha determinat l'índex de iode dels diferents olis i el pes d'epòxid equivalent del producte obtingut.

L'epoxidació dels diferents olis, sota les condicions de treball seleccionades, exposa resultats positius. L'epòxid d'oli de llinosa és el que presenta un índex d'epòxid més gran traduït a una major reactivitat. La resta d'epòxids però, també mostren l'aparició de l'anell oxirà i per tant, una alta probabilitat a ser utilitzats en la síntesi de polímers.



Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
GLOSSARI	7
PREFACI	8
OBJECTIUS	10
1. INTRODUCCIÓ	11
1.1. Bioplàstics i policarbonats derivats del CO ₂	11
1.2. Els olis vegetals	13
1.2.1. Oli d'Oliva	15
1.2.2. Oli de Palma	16
1.2.3. Oli de Gira-sol	16
1.2.4. Oli de Blat de moro	17
1.2.5. Oli de Soja	17
1.2.6. Oli de Llinosa	18
1.3. L'epoxidació	18
1.3.1. Què són els epòxids?	18
1.3.2. Reaccions d'epoxidació	19
1.3.3. Epoxidació d'olis vegetals	20
1.3.3.1. Condicions de reacció	22
1.3.3.2. Aplicacions d'olis vegetals epoxidats	23
1.4. Caracterització dels productes epoxidats	24
1.4.1. Espectroscòpia Infraroja (IR)	24
1.4.1.1. Esquema instrumental	25
1.4.1.2. Preparació de la mostra	27
1.4.1.3. Usos i aplicacions	27
1.4.2. Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)	27
1.4.2.1. Esquema instrumental	29
1.4.2.2. Usos i aplicacions	30
2. MATERIAL I MÈTODES	31
2.1. Selecció dels olis vegetals a utilitzar	31

2.2.	Caracterització de la matèria prima.....	31
2.2.1.	Determinació dels grups funcionals.....	31
2.2.2.	Determinació del índex de iode (Mètode de Hanus).....	32
2.2.2.1.	Material	33
2.2.2.2.	Procediment experimental de Hanus.....	33
2.3.	Síntesi dels epòxids.....	33
2.3.1.	Materials	33
2.3.2.	Procediment experimental	34
2.4.	Caracterització dels productes epoxidats.....	34
2.4.1.	Determinació dels grups funcionals.....	34
2.4.2.	Determinació de l'epòxid equivalent	34
2.4.2.1.	Material	35
2.4.2.2.	Procediment experimental	35
3.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	36
3.1.	Selecció dels olis a utilitzar com a matèria prima.....	36
3.2.	Caracterització de la matèria prima.....	38
3.2.1.	Índex de iode	38
3.2.2.	Espectroscòpia Infraroja (IR)	38
3.2.3.	Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN).....	41
3.3.	Rendiment de l'epòxid obtingut	47
3.4.	Caracterització productes epoxidats	47
3.4.1.	Epòxid equivalent	48
3.4.2.	Espectroscòpia Infraroja (IR).....	49
3.4.3.	Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN).....	51
3.5.	Epoxidació oleat de metil.....	57
4.	ESTUDI ECONÒMIC	60
4.1.	Cost dels reactius	60
4.2.	Cost per amortització del material i equipament.....	61
4.3.	Cost proves externes.....	61
4.4.	Cost del personal.....	62
4.5.	Cost d'aigua i electricitat.....	62
4.6.	Cost total.....	63
5.	IMPACTE MEDIAMBIENTAL	64
5.1.1.	Mesures de prevenció, salut i seguretat al laboratori	65
6.	PLANIFICACIÓ	66



CONCLUSIONS	67
AGRAÏMENTS	68
BIBLIOGRAFIA	69
Referències bibliogràfiques	69
Bibliografia complementària	70

Glossari

ATBC:	Acetil-tributil
DE:	Doble enllaç C=C
DOA:	2-etilhexil
DOP:	Di-2etilhexil
EEW:	Epoxi equivalent weight
HPLC:	High-performance liquid chromatography
IR:	Infraroig
MCPBA:	m-cloroperbenzoic
PVC:	Policlorur de vinil
RMN:	Ressonància magnètica nuclear
TAG:	Triglicèrid
TMS:	Tetrametilsilà

Prefaci

El desenvolupament sostenible, que s'ha convertit en una activitat de rellevant importància a la segona part del segle XX, pot ser considerat com un dels principals èxits progressius i equilibrats del desenvolupament econòmic sostingut, la millora de l'equitat social i de la qualitat mediambiental. Per tant, els objectius d'aquest desenvolupament sostenible tant sols es poden aconseguir si els tres components que l'integren, societat, medi ambient i economia, poder ser satisfets simultàniament.

Un dels punts principals per aconseguir aquesta sostenibilitat consisteix en el desenvolupament de productes fabricats de forma mediambientalment acceptable; és a dir, consumint el mínim d'energia i matèries primeres, i mantenint l'equilibri ecològic tan favorable com sigui possible. Aquests productes han de ser útils per al ser humà durant tot el seu cicle de vida, sense ser nocius i perjudicar el medi ambient.

Fins a principis del segle XIX la demanda de productes químics bàsics era satisfeta en la seva totalitat per matèries primeres renovables però des de llavors l'indústria química va començar a dependre més del carbó. El petroli es va anar fent cada cop més important a partir del 1940 i s'ha mantingut com la font més important de matèria primera fins a l'actualitat. Avui en dia, la creixent demanda de productes derivats del petroli i l'impacte ambiental, unit a l'escassetat cada vegada més gran d'aquests recursos no renovables, són alguns dels factors que han generat un gran interès científic i econòmic per disminuir la dependència de l'indústria respecte l'ús de productes d'origen petroquímic i començar a utilitzar recursos naturals renovables com a matèries primeres.

L'indústria dels plàstics ha crescut segons la tendència ja mencionada, dirigint-se en els últims anys cap a la producció de materials a partir de fonts renovables, utilitzant com avantatges el potencial sintètic de la naturalesa i altres principis de la química verda. El desenvolupament de polímers a partir de productes procedents de l'agricultura com el midó, la cel·lulosa, els olis vegetals o els sucres garanteix una fàcil degradació i una menor toxicitat dels productes resultants els quals poden ser integrats en un cicle natural de forma adequada.

Actualment s'ha centrat gran atenció en el desenvolupament de materials polimèrics a partir d'olis vegetals. Els olis vegetals són considerats una de les fonts biològiques més barates i més abundants. El seu ús com a plataforma química per la síntesis de polímers presenta nombrosos avantatges, com la biodegradabilitat o una baixa toxicitat cap al ser humà. Els àcids grassos, unitats que componen bàsicament els olis vegetals, són valuoses substàncies per al disseny de monòmers específics en la recerca de propietats concretes

en els polímers, a més de no requerir de grans modificacions químiques prèvies a la seva aplicació. Per aquesta raó, s'estan realitzant grans esforços i actualment existeix un ampli ventall de mètodes químics per la preparació de polímers termostables i termoplàstics basats en olis vegetals. Aquesta diversitat dona lloc a una gran varietat de monòmers i polímers per a diferents aplicacions.

Ara bé, si a aquest interessant desenvolupament s'hi suma la possibilitat de poder utilitzar el CO₂ atmosfèric com a primera matèria per produir diversos productes, a través d'una varietat de transformacions químiques, suposaria un gran avanç en l'indústria química pel que fa a la producció sostenible i col·laboració en la reducció d'emissions d'aquest gas.

Actualment disminuir la quantitat de CO₂ de l'atmosfera és un dels grans reptes el qual necessita de noves idees i tecnologies. Fins al moment, la forma de reduir la concentració de CO₂ de l'atmosfera és utilitzar energies renovables en lloc de l'energia fòssil però ara una possible alternativa és la de convertir les emissions de CO₂ en productes útils.

El diòxid de carboni incorpora el carboni que és un element del que depèn pràcticament tot en el camp de la química. La seva disponibilitat il·limitada i el baix cost són els principals avantatges del diòxid de carboni que el converteixen en una prometedora matèria primera en la síntesi orgànica. I és per això que actualment, el CO₂ ha captat l'atenció de l'indústria química i en especial la del plàstics. Grans empreses del sector han investigat noves maneres d'utilitzar el CO₂ per incorporar aquest carboni a diferents plàstics obtenint-ne resultats positius.

En aquest projecte s'estudia l'epoxidació d'alguns dels olis vegetals amb major producció mundial mitjançant la reacció de Prileschajewel, procediment experimental utilitzat a escala industrial i totalment viable, per sintetitzar polímers sostenibles derivats del diòxid de carboni. L'estudi presenta les condicions d'operació necessàries per l'epoxidació dels diferents olis i una caracterització estructural completa per tal de determinar els diferents components obtinguts.

Objectius

L'objectiu general del present projecte consisteix en la síntesi i caracterització d'olis vegetals epoxidats amb la possibilitat de ser emprats en reaccions de polimerització utilitzant CO₂.

Aquest objectiu general es desglossa en els següents objectius concrets:

- Avaluar i seleccionar els olis vegetals a epoxidar.
- Caracteritzar fisico-químicament els olis seleccionats.
- Epoxidar els productes seleccionats mitjançant el mètode de formació de peràcids in situ.
- Identificar les condicions del procés requerides com la temperatura o el temps de reacció per dur a terme l'epoxidació.
- Separació i caracterització, mitjançant tècniques espectroscòpiques i químiques, dels compostos obtinguts.

1. Introducció

Des de fa uns anys grans esforços s'han dut a terme per la producció de polímers a partir de productes naturals. De fet, l'impuls d'aquesta investigació és complementar o substituir els varis derivats petroquímics que dominen el mercat. Els polímers d'origen natural més fructuosos són produïts a partir dels triglicèrids, bàsicament olis vegetals. Aquests, ofereixen a la indústria petroquímica una matèria prima alternativa per la producció de polímers. A més a més, les mateixes plantes poden ser modificades genèticament per produir olis i per tant, polímers amb propietats diferents dirigits a diferents aplicacions. Si a aquesta interessant investigació se suma la possibilitat d'obtenir aquests polímers aprofitant el CO₂ present en l'atmosfera o d'emissions industrials, suposaria un gran avantatge per la indústria del plàstic i el desenvolupament sostenible de nous materials.

1.1. Bioplàstics i policarbonats derivats del CO₂

Els bioplàstics són cadenes de molècules compostes per repetits blocs químics de gran longitud. A diferència dels polímers sintètics que tenen una estructura més simple i aleatòria, els bioplàstics són acoblats complexes moleculars que adopten formes i estructures 3D precises i definides. El prefix bio significa que són produïts per recursos renovables com les plantes i els organismes vius per tant, poden ser degradats per processos naturals, microorganismes i enzims a organismes elementals que poden ser reabsorbits pel medi ambient.[1]

Els bioplàstics no constitueixen una única classe de polímers sinó que una família de materials amb diferents propietat i rang d'aplicacions. Es per això que actualment, aquesta important característica ha provocat un interès creixent en diversos sectors industrials (envasatge, automoció alimentació, sector elèctric-electrònic, medicines, etc.). Aquest interès està íntimament relacionat amb la tendència global, de substitució dels materials procedents de fonts fòssils per altres procedents de fonts renovables i sostenibles.

Tots els polímers naturals basats en monòmers procedents de fonts de matèries primes renovables són biodegradables però poden perdre la biodegradabilitat per una modificació química com és la polimerització. Tanmateix, s'ha de tenir en compte que les pròpies formulacions dels bioplàstics, requereixen en el seu processament d'additius o modificants que poden ser d'origen sintètic, el que implica que no en tots els casos es possible fabricar bioplàstics 100% de matèries primeres renovables.

Ara però, s'obra una nova font inesgotable. Gràcies a recents èxits en la investigació, en el futur el CO₂ es podrà utilitzar per incorporar el carboni de forma rentable en el

processament de polímers biodegradables, principalment, policarbonats.

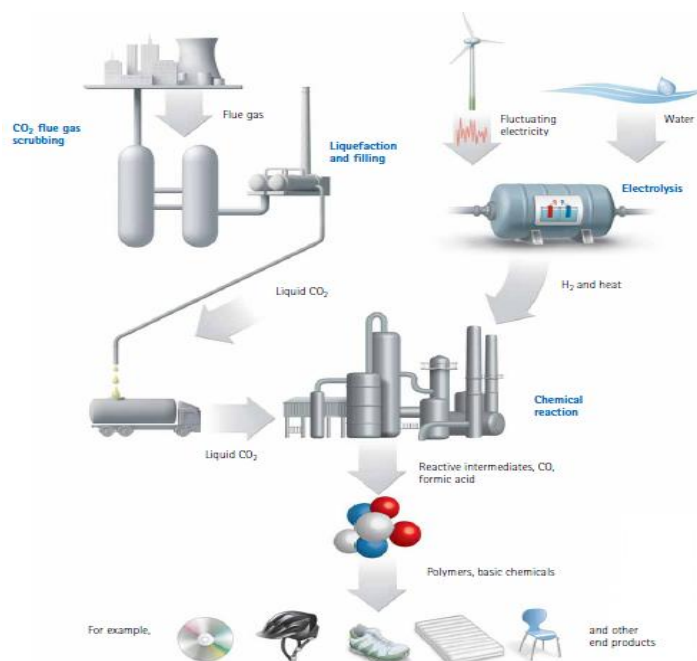


Figura 1. Diagrama de la síntesi de polímers a partir d'energies renovables[2]

Els policarbonats són amplament utilitzats com a plàstics biodegradables i plastificants. Posseeixen excel·lents propietats, que inclouen resistència, durabilitat, transparència, resistència a la calor i aïllament elèctric, a més, són processats fàcilment. El policarbonat més utilitzat industrialment és el bisfenol A utilitzat en aparells bàsics emprats diàriament com en automòbils, telèfons mòbils, ordenadors, càmeres, etc.

Industrialment aquest tipus de policarbonats cíclics han estat processats utilitzant gas fosgè (CCl_2O) i dissolvents orgànics com el CH_2Cl_2 . No obstant, la utilització del fosgè implica una sèrie d'inconvenients en termes ambientals i econòmics com la dificultat d'eliminar aquest reactiu de l'atmosfera o possibles propietats cancerígenes del diclorometà.[3]

Ara, el desenvolupament industrial d'un nou procés utilitzant CO_2 com a material de partida i deixant de banda el fosgè altament tòxic, ha de ser un d'aquells processos que contribueixen al progrés de la ciència i la tecnologia dels polímers.

Generalment, es duu a terme un procés de tres passos per la síntesi de policarbonats; l'epoxidació seqüencial de centres insaturats, la posterior inserció directa del CO_2 a l'anell oxirà amb l'ajuda d'un catalitzador, com es mostra en la figura 2, i finalment la polimerització dels carbonats cíclics obtinguts. La dificultat del procés es troba en la incorporació del CO_2 a la cadena principal del policarbonat ja que la seva reactivitat química és molt baixa. No obstant, els diversos mètodes nous han estat desenvolupats catalitzadors

per activar el CO_2 permetent procedir a les reaccions desitjades eficaçment i selectivament.[4]

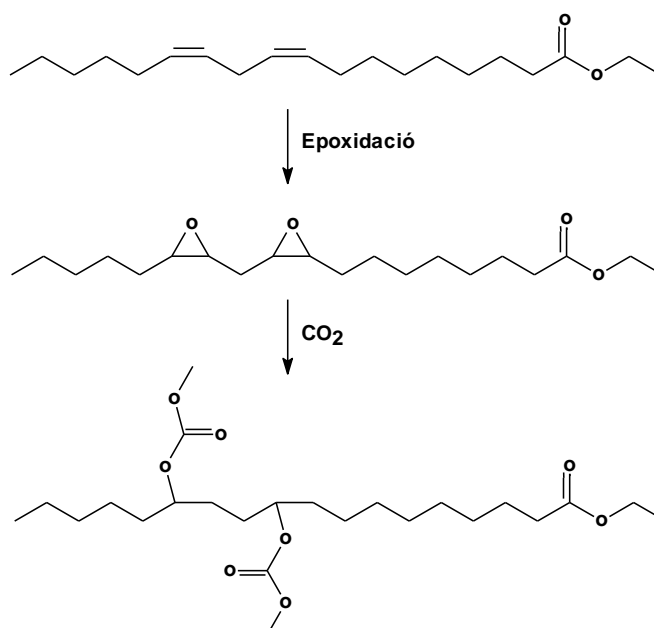


Figura 2. Síntesi de polímers a partir d'un producte epoxidat i CO_2

Grans multinacionals químiques com la Bayer fa temps que investiguen la incorporació del CO_2 en l'estructura del polímers, principalment, el poliuretà i sembla ser que a partir d'aquest any tenen com a objectiu la realització industrial del procés. La ciència i la tecnologia però, són més ambiciosos i no sols persegueixen aquesta opció, també estudien la possibilitat d'utilitzar energia que provingui de fonts renovables per tenir un doble efecte de sostenibilitat. Es vol obtenir polímers però també, agents químics bàsics o productes intermèdies com el monòxid de carboni o l'àcid fòrmic i així tancar el cercle. L'única problemàtica existent és que, degut a les particularitats de la naturalesa, l'energia solar i eòlica no estan sempre disponibles de manera homogènia.

1.2. Els olis vegetals

Els olis vegetals formen part d'una gran família de compostos químics anomenats lípids que es diferencien dels greixos ja que són líquids a temperatura ambient. La majoria d'olis vegetals s'extreuen de la llavor de l'oli (ex: soja, gira-sol, llinassa), però alguns d'ells també poden ser extrets de diferents parts de la planta com la polpa (ex. palma, oliva). Estan formats, principalment, per triglicèrids, molècules compostes per tres àcids grassos units a un glicerol. La molècula de glicerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) es compon d'una cadena de tres àtoms de carboni que estan connectats a tres grups hidroxil. A la Figura 3 es mostra una molècula de

triglicèrid.

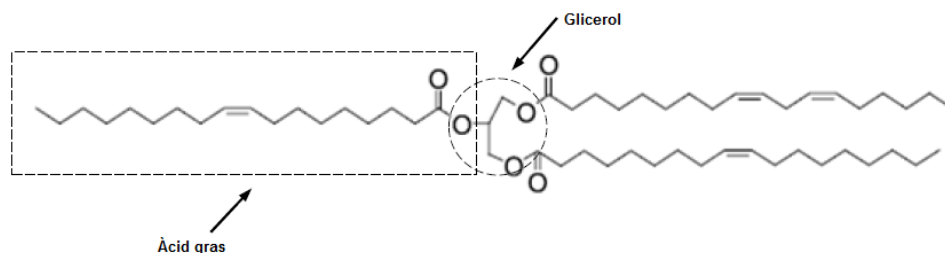


Figura 3. Molècula de triglicèrid

Els àcids grassos constitueixen el 94-96% del pes total d'una molècula de triglicèrid en un oli vegetal. Són àcids carboxílics units a una llarga cadena de carboni alifàtic no ramificada. La majoria d'àcids grassos comuns en els olis vegetals tenen una longitud de cadena de entre 16 i 18 àtoms de carboni poden ser saturats, monoinsaturats o poliinsaturats. Tot i que els triglicèrids d'olis vegetals estan formats tant d'àcids grassos saturats com insaturats majoritàriament els componen els insaturats. Els més comuns són l'àcid palmític, esteàric, oleic, linoleic i linolènic. L'estructura química i la composició dels àcids grassos en els olis vegetals més comuns es mostra a continuació (Figura 4 i Taula 1).[5]

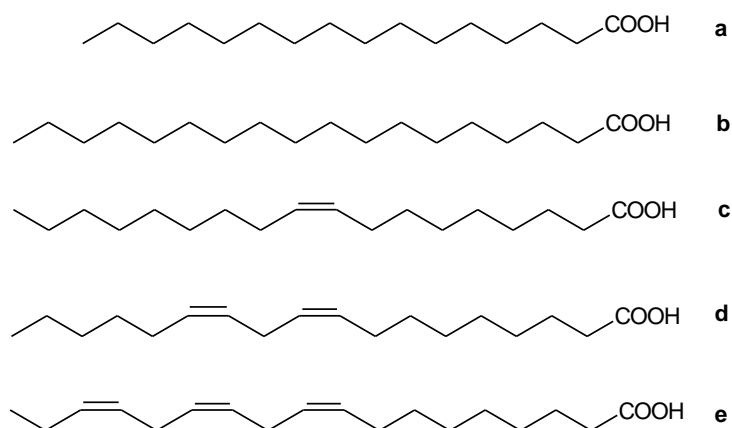


Figura 4. Estructura química d'alguns àcids grassos presents en els olis vegetals: a) palmític, b) esteàric, c) oleic, d) linoleic, e) linolènic.

Un dels principals paràmetres que afecta les propietats dels àcids grassos i en conseqüència la dels olis que els formen és el grau d'insaturació. Els dobles enllaços poden variar tant en nombre com en composició dins d'una cadena carbonada. Depenent de la distribució del àcid gras, diferents olis vegetals posseeixen diferents propietats físiques i químiques. Encara que, el perfil d'àcid gras d'un oli vegetal és fixa i actua com una empremta dactilar per aquell oli.

Les propietats físiques com la viscositat, índex de iode, índex de saponificació, color, densitat, entre altres, són generalment característiques d'un oli en particular, però s'observen algunes variacions depenent de la temporada de creixement, les condicions del sol o la maduresa de les llavors.

Encara que la característica principal estructural dels olis vegetals és la presència de dobles enllaços, aquests no són els únics llocs reactius de la molècula de triglicèrid. Cal tenir en compte, per exemple, el grup ester, el carboni alfa del grup ester o el carboni al·lílic. Per aquesta raó, els olis vegetals poden ser utilitzats per produir valuosos materials polimèrics com epòxids, ester amida, resina alquílica i poliuretà, a més de grans aplicacions en altres àrees; recobriments de superfícies, detergents, lubricants, etc. [6][7]

Taula 1. Contingut d'àcids grassos presents en els diferents olis vegetals (expressat en g d'àcid gras/100 g oli).[6]

Àcid gras	C:DE ^a	Olis vegetals							
		Llinassa	Soja	Gira-sol	Oliva	Blat de Moro	Palma	Ricí	Colza
Mirístic	14:0	0	0	0	0	0,1	1	0	0,1
Palmític	16:0	5,5	11	6,1	13,7	10,9	44,4	1,5	4,1
Palmitoleic	16:1	0	0,1	0	1,2	0,2	0,2	0	0,3
Esteàric	18:0	3,5	4	3,9	2,5	2	4,1	0,5	1,8
Oleic	18:1	19,1	23,4	42,6	71,1	25,4	39,3	5	60,9
Linoleic	18:2	15,3	53,2	46,1	10	59,6	10	4	21
Linolènic	18:3	56,6	7,8	1	0,6	1,2	0,6	0,5	8,8
Ricinoleic	18:1	0	0	0	0	0	0	87,5	0
DE/TAG		6,6	4,6	4,7	2,8	4,5	1,8	2,7	3,9
Índex de iode		168-204	117-143	110-143	84-86	107-120	44-58	82-88	91-108

a Nomenclatura dels àcids grassos; C: nombre d'àtoms de carboni, DE: nombre de dobles enllaços

1.2.1. Oli d'Oliva

L'oli d'oliva és un oli vegetal que s'extreu de l'oliva, el fruit de l'olivera. A temperatura ambient, es troba en esta líquid. Es compona d'una fracció saponificable, al voltant d'un 98,5% del oli, composta per triglicèrids i una fracció no saponificable, aproximadament un 1,5%, constituïda per components menors de gran importància com, entre altres, vitamines A,D,E,F i K, polifenols i altre antioxidants.



Figura 5. Il·lustració de l'oli d'oliva

De la producció mundial d'oli d'oliva Europa es situa al cap davant gràcies a països com Espanya, Itàlia i Grècia que acaparen més del 70% d'aquesta producció. Tant sols un 2% es realitza fora de l'àrea del mediterrani. [8]

1.2.2. Oli de Palma



Figura 6. Il·lustració oli de palma

L'oli de palma és un oli d'origen vegetal que s'obté del mesocarpi de la fruita de la palmera. És originaria del Golf de Guinea, però actualment el seu cultiu s'ha estes per totes les regions tropicals del món. Està constituït per una barreja d'ester de glicerol (triglicèrids) i es font natural de carotens i vitamina E. Es caracteritza per tenir una relació 1:1 d'àcid palmític i àcid oleic, que li aporta una altra estabilitat a la oxidació.

El principal productor mundial d'oli de palma és Indonèsia amb un 54% de la producció, seguit de molt a prop per Malàisia. [8]

1.2.3. Oli de Gira-sol

L'oli de gira-sol s'extreu del premsat de les llavors del gira-sol, conegudes com a pipes de gira-sol. És un oli d'un color pràcticament translúcid amb un grau d'acidesa que no supera els 2 graus. El seu contingut en àcids saturats és molt baix, no arriba al 10%. A nivell d'àcids insaturats, l'àcid linoleic és el més predominant rondant valors del 70%.



La seva producció mundial és de 39,88 milions de tones amb Ucraïna al cap davant. La unió europea però, aporta un 22% de la producció global amb França com a primer productor mundial.[8]

Figura 7. Il·lustració oli de
gira-sol

1.2.4. Oli de Blat de moro



L'oli de blat de moro és una grassa vegetal líquida que s'extreu del germen del blat, cereal de major cultiu mundial. És un dels olis vegetals amb major proporció de grasses poliinsaturades, contenint un 59% d'àcid linoleic. En menor proporció conté àcids grassos monoinsaturats i saturats. Aquests últims tant sols representen, aproximadament, el 12%.

Estats Units encapçala la llista com a màxim productor d'oli de blat de moro amb un quantitat al voltant de 350 milions de tones anuals. China i Brasil completen la llista dels tres principals productors. [8]

Figura 8. Il·lustració oli de
blat de moro

1.2.5. Oli de Soja

L'oli de soja s'obté a partir del premsat de la llavor de la soja. Té una coloració lleugerament groga i amb una acidesa que no supera els 2 graus. El seu contingut en lípids oscil·la sobre un 88% en lípids neutres, formats per triglicèrids, esterols i àcids grassos. La composició dels àcids grassos és majoritàriament poliinsaturats, ja que conté al voltant d'un 50% d'àcid linoleic. L'altre meitat del contingut està format per àcid oleic, àcid linolènic i àcids grassos saturats.



Figura 9. Il·lustració oli de soja

És l'oli més produït a nivell mundial. Els quatre grans productors són Estats Units, Argentina, Brasil i China.[8]

1.2.6. Oli de Llinosa



Figura 10. Il·lustració oli de llinosa

L'oli de llinosa és un oli que s'extreu de la llavor de la flor del lli. És un triglicèrid al igual que altres greixos però se'l distingeix especialment per la seva quantitat inusualment gran d'àcid α -linolènic, del 52-55%. L'alt contingut d'esters di- i triinsaturats provoca que l'oli sigui susceptible a reaccions de polimerització després de l'exposició amb l'oxigen de l'aire.

La producció mundial de l'oli de llinosa s'estima entre 600-700 mil tones per any amb Canada, China, els Estats Units i la Índia dominant la llista de productors. [8]

1.3. L'epoxidació

1.3.1. Què són els epòxids?

Els epòxids són èters cíclics que contenen un anell de tres àtoms. El grup que caracteritza els epòxids denominat oxirà, és el següent:

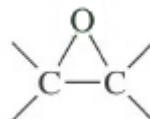


Figura 11. Anell oxirà

La propietat més destacada de la funció epòxid és la seva elevada reactivitat deguda a la facilitat de l'obertura de l'anell de tres àtoms, el qual està sotmès a una gran tensió. Aquesta característica es aprofitada per nombroses síntesis orgàniques proporcionant productes d'interès industrial com tensioactius i detergents, agents antiestàtics i anticorrosius, olis lubricants, additius tèxtils i cosmètics.[9]

L'epòxid més important és, amb molta diferència, el més senzill, l'òxid d'etilè. Aquest es prepara industrialment per oxidació catalítica de l'etilè amb aire.

1.3.2. Reaccions d'epoxidació

L'epoxidació és la formació d'un grup oxirà (èter cíclic), mitjançant l'addició d'un àtom d'oxigen a un doble enllaç olefínic. De forma habitual per dura terme la reacció s'utilitzen agents oxidants, tals com els peroxiàcids, peròxid d'hidrogen o hidroperòxids.

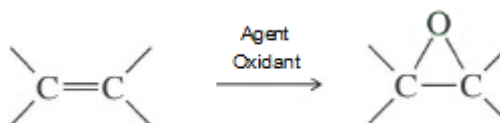


Figura 12. Reacció d'epoxidació

L'epoxidació és una reacció important ja que els epòxids entremetjats formats poden ser transformats amb un gran nombre de productes diferents. Per aquesta raó, existeixen varis mecanismes per l'obtenció d'epòxids.

El mètode tradicional d'epoxidació utilitza com a oxidant els peroxiàcids. Un peroxiàcid epoxida un alquè mitjançant una reacció electrofílica concertada on es trenquen i es formen varis enllaços al mateix temps (figura 13). L'alquè i el peroxiàcid participen en una reacció d'un sol pas, sense intermedi. S'utilitzen molts peroxiàcids diferents però el més comú és el m-cloroperbenzoic (MCPBA).

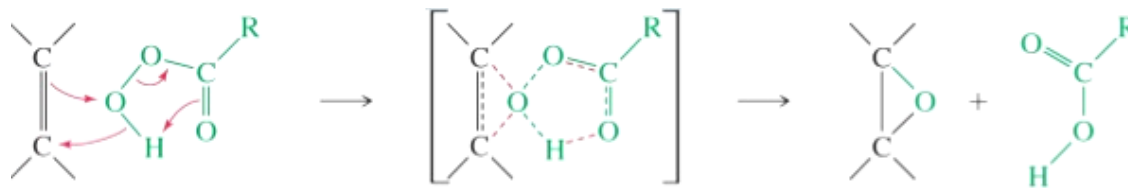


Figura 13. Reacció d'epoxidació am peroxiàcids

Aquest sistema presenta l'inconvenient de generar quantitats estequiomètriques d'un àcid carboxílic, la presència del qual influeix en l'estabilitat dels epòxids formats per l'obertura del seu anell oxirà, conduint a un descens en la selectivitat per formació de mono esters o diols amb presència d'aigua. Això, se sol evitar mitjançant la formació dels peràcids "in situ", procediment que consisteix en afegir lentament peròxid d'hidrogen (H_2O_2) a un àcid carboxílic, especialment el àcid fòrmic o acètic, que es regenera després del seu ús. D'aquesta manera es van generant petites quantitats de peroxiàcid que reaccionen de forma immediata amb el doble enllaç de la olefina.

Un altre mètode empleat en aquest tipus de reaccions es basa en l' utilització d'halohidrines, formades per l'atac electrofílic a un alquè, que en condicions bàsiques fortes s'obté l'epòxid d'acord amb el mecanisme mostrat a la figura 14. La presència d'hidròxid fa que existeixi una petita proporció d'alcohol com alcòxid que desplaça el ió halogenur d'una altra part de la mateixa molècula per generar el èter cíclic. L'inconvenient d'aquest mètode és la formació de diclorurs i èters halogenats com a subproductes.

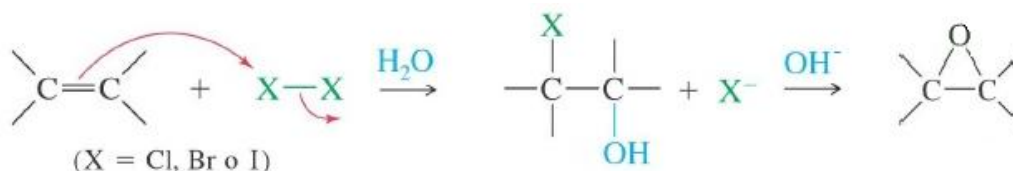


Figura 14. Reacció d'epoxidació amb halohidrines

Finalment, l'epoxidació en fase vapor amb oxigen o aire sobre un catalitzador de plata, s'utilitza comercialment per l'obtenció de l'òxid d'etilè o propilè. Aquest mètode catalític però, no és eficaç en l'epoxidació d'alquens amb enllaços C-H al·lílics, degut a que l'oxidació es produeix en aquesta posició.[9]

1.3.3. Epoxidació d'olis vegetals

L'epoxidació és una de les reaccions fonamentals més importants que impliquen els triglicèrids i, específicament, el doble enllaç olefínic.

Tal i com s'explica en l'apartat anterior, l'epoxidació d'un oli vegetal es produeix mitjançant

la formació d'un èter cíclic a la instauració etilènica és a dir, als carbonis insaturats situats al llarg de la cadena de l'àcid gras se'ls adiciona un àtom d'oxigen tal i com podem veure en la figura 15.

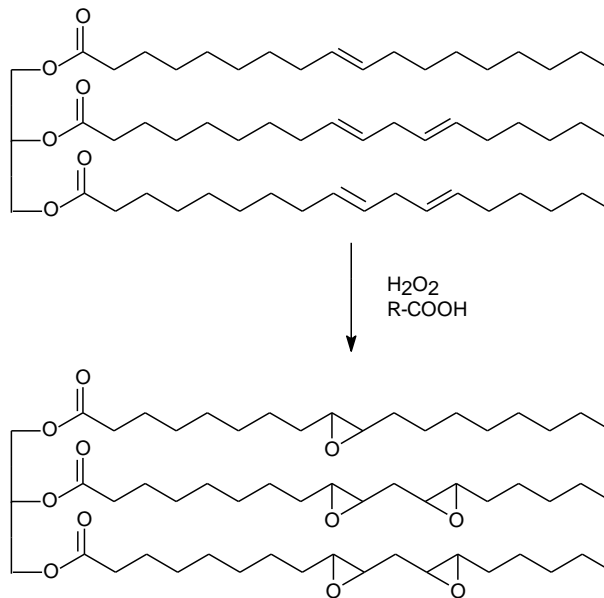
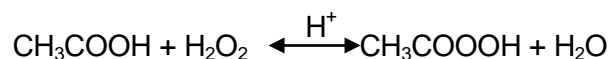


Figura 15. Reacció d'epoxidació d'un oli vegetal

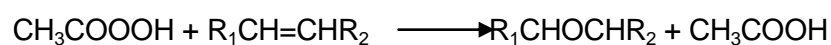
La reacció d'epoxidació més utilitzada per l'obtenció d'olis epoxidats és l'epoxidació in situ o anomenada industrialment reacció de Prilezhaev. Aquesta reacció es dona amb dos etapes; a la primera es forma el peràcid fent reaccionar el corresponent àcid orgànic amb peròxid d'hidrogen de manera reversible en presència o no d'un catalitzador àcid. Tot seguit el peràcid format reacciona amb l'oli a epoxidar quedant novament l'àcid orgànic com a producte. Totes dues reaccions es realitzen simultàniament dins el reactor on es realitza el procés.

Els àcids peroxycarboxílics més utilitzats són l'àcid peracètic i l'àcid perfòrmic. Aquests peràcids es preparen per mitja de l'oxidació del respectiu àcid orgànic (acètic o fòrmic) amb el peròxid d'hidrogen. A continuació és mostren les reaccions que tenen lloc en el reactor utilitzant àcid acètic i un àcid mineral fort com a catalitzador.[10]

Formació àcid peracètic



Obtenció oli epoxidat



L'estudi de la cinètica d' epoxidació és difícil degut a que la transferència de massa i calor

limiten la velocitat del procés. Es habitual que l' utilització de peroxiàcids produïts mitjançant dissolució aquosa en processos d'epoxidació donin lloc a l'obertura de l'anell oxirà degut a la reacció entre el epòxid i l'aigua, implicant una disminució del rendiment i la puresa de l'epòxid generat. Aquesta i altres reaccions secundàries que apareixen a la figura 16 presenten varies transformacions de l'anell oxirà durant l'epoxidació.[11]

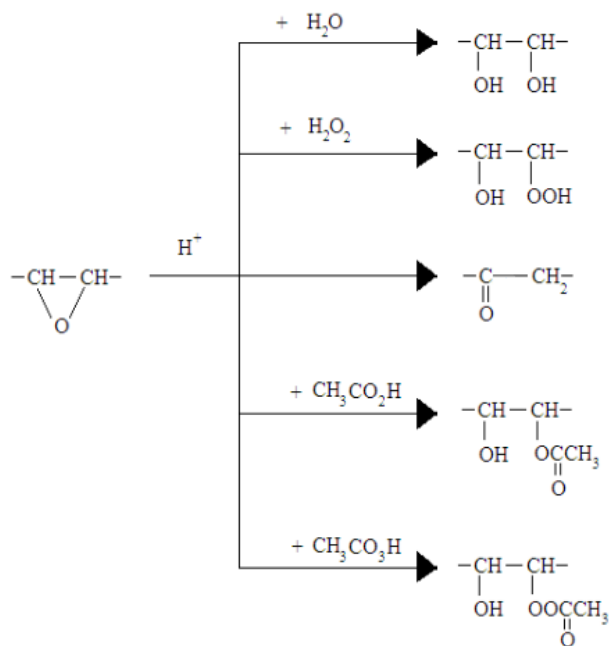


Figura 16. Possibles degradacions de l'anell oxirà

Es per això que l'epoxidació d'un oli vegetal ha de ser duta a terme amb mol de compte ja que es duu a terme amb la finalitat d'arribar al màxim rendiment cap a l'epòxid i especialment, si el producte serà utilitzat en posteriors transformacions químiques.

1.3.3.1. Condicions de reacció

Tot i l'existència d'una extensa bibliografia, són pocs els estudis que brinden informació per establir valors precisos de les variables principals de la reacció. Entre les referències citades no s'ha trobat un estudi que incorpori un disseny experimental definit, ni treballs d'optimització de les condicions de reacció. El que sí s'ha trobat, han estat diferents estudis del rendiment d'aquesta reacció variant temperatura i concentracions de peròxid d'hidrogen, àcid acètic i àcid sulfúric, aquest últim utilitzat com a catalitzador.

En el present projecte les variables estudiades en l'epoxidació del olis vegetals s'han pres segons l'article publicat per Luis Alejandro Boyaca i Ángela Aurora Beltrán: la temperatura entre 333-353 K, la concentració de peròxid d'hidrogen entre 25-75% d'excés molar, el rang

d'àcid acètic de entre 5-10% p/p respecte l'oli, l'àcid sulfúric entre 2 i 4% p/p, una velocitat d'agitació òptima de 150 rpm i els temps de reacció oscil·len de 7200 s a 10800s. [12]

1.3.3.2. Aplicacions d'olis vegetals epoxidats

Els olis vegetals epoxidats són una de les majors aplicacions industrials dels olis vegetals i s'utilitzen àmpliament com a plastificants, revestiments, adhesius o com a intermedis sintètics per a poliols o polièsters insaturats. El seu grup epòxid és molt versàtil com a reactiu intermedi i és per això, que proporciona altres funcionalitats adequades per la síntesi de polímers.

Normalment són empleats industrialment en el cas del clorur de polivinil (PVC) com a plastificant secundari o estabilitzador en les formulacions dels productes de PVC i els seus copolímers, d'aquesta manera s'evita que es degradi durant els diferents processos de transformació. No obstant, també s'utilitza com a medi de dispersió de pigments i com agent emmascarant d'àcids en certs casos. A més, al estar compostos d'àcids grassos de cadena llarga pot actuar com a lubricant intern davant de polímers polars com les poliamides o PVC; mentre que davant de polímers apolars com les poliolefines actua com a lubricant extern, degut a la seva baixa compatibilitat.

Entre les seves possibles aplicacions cal destacar el seu ús en la fabricació de cables, làmines, teixits recoberts, papers de paret, pintures, tapisseries, terres y canonades. També s'utilitza en la medicina, com per exemple en bosses contenidores de sang. Tot i això, el seu ús més extens és en l'àrea de l'envasat d'aliments, degut entre altres raons, a la seva baixa toxicitat i naturalesa biodegradable. Dins d'aquest camp, s'utilitza com material d'embalatge, en pel·lícules de PVC per l'embassat domèstic d'aliments, i sobretot, en les juntes de plàstic de les tapes metàl·liques dels pots de vidre o botelles. Aquestes juntes s'acostumen a fabricar de PVC plastificat i serveixen per crear un tancament hermètic de l'envàs que prevé la contaminació microbiològica i a la vegada, proporciona una fàcil obertura.

Tradicionalment, els plastificants més utilitzats per l'envasatge d'aliments havien estat: ftalat de di-2etilhexil (DOP), citrat de acetil-tributil (ATBC), adipat de 2-etilhexil (DOA), entre altres. Actualment, aquesta tendència s'ha vist modificada degut a varies circumstàncies com el cost de producció, qüestions de seguretat i medi ambient causades pels estudis que indiquen un potencial de toxicitat en certs casos, o fins i tot, el desenvolupament de nous grups de materials com serien els olis vegetals epoxidats. [13][14]

1.4. Caracterització dels productes epoxidats

Existeix un gran nombre de tècniques, tant quantitatives com qualitatives, per a la caracterització de diferents compostos; espectroscòpia infraroja, ressonància magnètica nuclear protònica i del carboni 13, espectroscòpia UV/VIS, HPLC, etc.

En el present projecte però, i degut a l'abast d'aquest, tant sols ha estat necessari l'utilització de l'espectroscòpia infraroja i la ressonància magnètica nuclear.

1.4.1. Espectroscòpia Infraroja (IR)

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica clàssica d'anàlisi qualitatiu i semiquantitatiu que es fonamenta en l'absorció de radiació de freqüència menor que la llum visible, tal i com indica el seu nom. És una tècnica que pot ser utilitzada per identificar un compost o investigar la composició d'una mostra complexa.

Un dels gran avantatges de l'espectroscòpia IR es la seva versatilitat ja que permet estudiar pràcticament qualsevol mostra amb independència de l'estat en que es trobi: líquids, dissolucions, pastes, pols, fibres i fins i tot gasos.

Com els altres processos d'absorció de la radiació electromagnètica, la interacció de la radiació infraroja amb la matèria provoca en aquesta alguna alteració. En el cas de l'espectrofotometria IR aquesta alteració produïda per la radiació té a veure amb l'estat vibratori de les molècules.

El conjunt de vibracions d'una molècula es considera una propietat física única i per tant és un fet característic de cada substància. Existeixen dos tipus de vibracions moleculars; la vibració per tensió (ν) en la que varien les distàncies dels enllaços i la vibració per deformació (δ) on varien els angles d'enllaç dins i fora del pla (Figura 17). Degut a aquest fet, una de les aplicacions de l'espectre IR és la identificació de mostres desconegudes mitjançant la comparació d'espectres coneguts com a referència.

Per poder absorbir la radiació infraroja és necessari que la vibració produeixi un canvi important en el moviment dipolar de la molècula. Els enllaços vibren al absorbir l'energia adequada produint un espectre característic. Aquestes vibracions segons la fortalesa dels enllaços i la massa dels àtoms que conformen les molècules que estudiem serà necessària major o menor quantitat d'energia perquè es produeixi l'absorció de la radiació incident.

És per això que el fonament teòric de la tècnica es basa en obtenir l'espectre IR d'una mostra al fer passar una radiació de llum infraroja a través d'aquesta i seguidament determinar quina fracció d'aquesta radiació incident aportada és absorbida per la mostra.

D'aquest efecte obtindrem una representació gràfica en forma de pics, cadascun dels pics està relacionat amb la freqüència de vibració d'una part de la molècula.

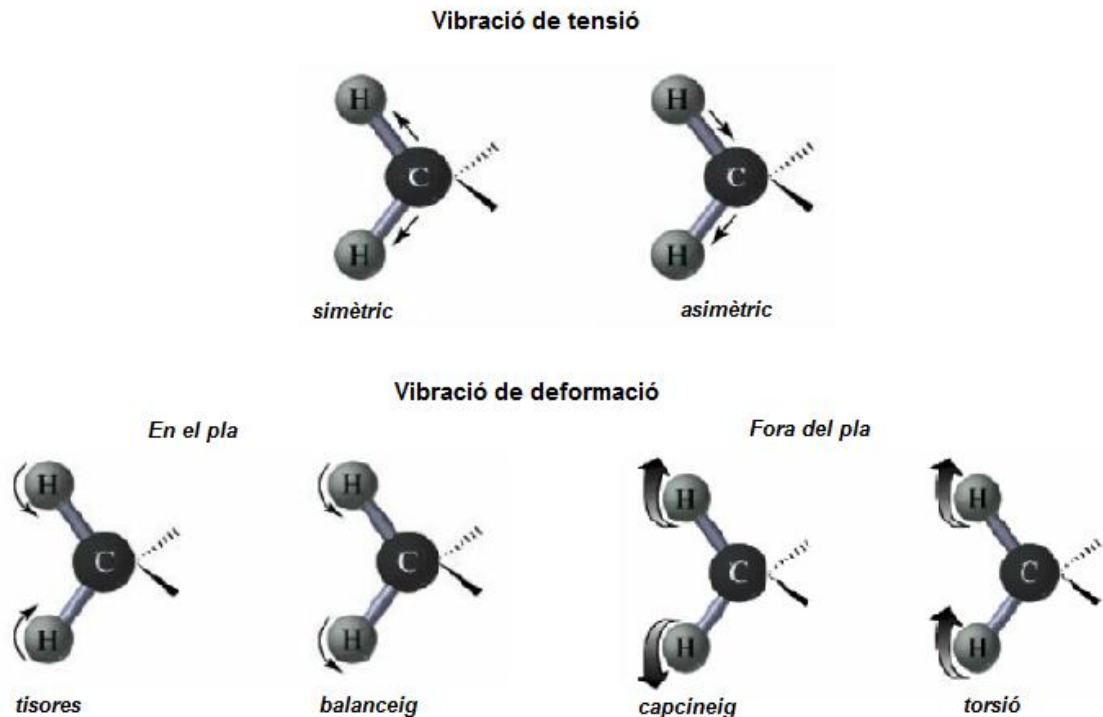


Figura 17. Tipus de vibracions moleculars

Cal recordar també que tota mesura ha de tenir una mostra de referència o blanc que sol ser una substància en la que està dissolta o barrejada la mostra. Aquesta referència es utilitzada per evitar que les fluctuacions de l'energia elèctrica de la font afectin al resultat final, ja que tant la mostra com la referència es veuen afectades de la mateixa manera. Per aquesta raó, també impedeix la influència de variacions sobre el resultat final, degut al fet de que la font no necessàriament emet a la mateixa intensitat de llum per a totes les longituds d'ona. A més, permet que els efectes dels dissolvent s'anul·lin, perquè la referència és normalment la forma pura del dissolvent en el que es troba. [15][16]

1.4.1.1. Esquema instrumental

Els espectrofotòmetres IR tenen els mateixos components bàsics que la resta d'aparells utilitzats en processos d'absorció. Bàsicament és necessari un instrument que mesuri la transmissió de radiació electromagnètica d'una mostra en funció de la longitud d'ona, o bé del número d'ones.

L'instrument ens ha de permetre aïllar la radiació de regions espectrals definides, aquesta

característica és la que distingeix els diferents tipus d'espectrofotòmetres; no dispersius, els dispersius i els de transformada de Fourier (FT). Aquests últims ens permeten una modulació de la radiació depenent de la longitud d'ona.

Un altre element essencial i distintiu en els espectrofotòmetres és la font de radiació, aquesta ha d'aportar la major intensitat possible a la regió de la longitud d'ona d'interès. Existeixen diferents fonts de radiació, les més utilitzades són les tèrmiques ja que proporcionen una radiació contínua, que obtenen d'un sòlid inert que s'escalfa elèctricament.

Una altra de les parts importants d'aquests espectrofotòmetres és el sistema òptic, la funció d'aquest és transmetre la radiació des de la font de radiació fins al detector, que la transformarà en senyal elèctrica, amb la mínima pèrdua possible. En els espectrofotòmetres IR no podem utilitzar lents de vidre o bé de quars ja que aquests materials absorbeixen radiació IR, degut a això, s'utilitza com a lent el vidre amb un recobriment d'or o bé d'alumini.

Els espectrofotòmetres basats en el mètode de la transformada de Fourier, que són els més utilitzats avui en dia, ens ofereixen una relació senyal/soroll i una velocitat d'obtenció d'espectres molt millors ja que mesura les longituds d'ona simultàniament. El component més important és l'interferòmetre:

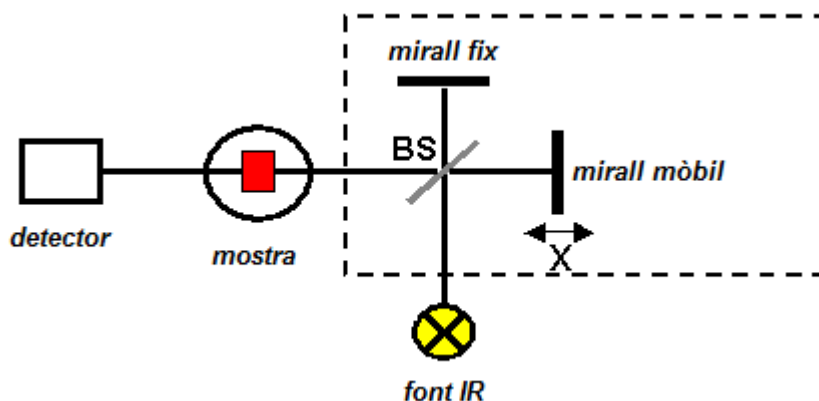


Figura 18. Esquema instrumental interferòmetre de Michelson

La funció del interferòmetre Michelson és dividir el feix de radiació, que prové directament de la font, mitjançant un mirall semipermeable (BS) fins a obtenir dos feixos parcials que són reflectits en dos miralls, un de fixe i l'altre mòbil, seguidament tornen al BS i es tornen a combinar en una interferència. Per canviar l'amplitud de la interferència només s'ha de moure el mirall mòbil per canviar el camí òptic d'un dels feixos. L'interferograma és la intensitat de senyal que arriba fins al detector després de travessar la mostra. [16]

1.4.1.2. Preparació de la mostra

Pel que fa a les mostres, l'espectroscòpia IR és una tècnica versàtil que ens permet obtenir espectres de mostres en estats sòlids, líquids i gasosos, utilitzant per a cadascun les cel·les o suports adequats.

Les mostres líquides poden ser premsades entre dos plaques d'una sal d'alta puresa, habitualment s'utilitza el clorur de sodi (NaCl). Aquestes plaques han de ser transparents a la llum infraroja per a no introduir cap línia en l'espectre de la mostra. Les plaques són solubles en aigua, de manera que la mostra, els reactius de neteja i el medi han de ser anhídrids.

En el cas de mostres sòlides es preparen barrejant una certa quantitat de mostra amb una sal altament purificada (generalment bromur de potassi). Aquesta barreja es tritura i es premsa amb la finalitat de formar una pastilla per la qual pugui passar la llum. La pastilla necessita ser premsada a altres pressions per assegurar que sigui translúcida. Al igual que el clorur de sodi, el bromur de potassi no absorbeix la radiació infraroja, per lo que les úniques línies espectrals provindran del analit. [17]

1.4.1.3. Usos i aplicacions

L'espectroscòpia infraroja s'utilitza àmpliament tant en la indústria com en la investigació científica, ja que es una tècnica ràpida i fiable per a mesures, control de qualitat i anàlisis dinàmics. Els instruments actuals són petits i poden ser transportats, inclús per a prendre mesures en el camp. Amb els avenços tecnològics de filtrat computacional i manipulació dels resultats, es poden mesurar amb precisió les mostres en una solució. Algunes màquines fins i tot diuen automàticament quina substància està sent analitzada a través de milers d'espectres de referència emmagatzemats a la memòria.

Fent mesures a una freqüència específica a través del temps, es pot seguir els canvis en la naturalesa o la quantitat d'enllaços en particular, especialment útil per a mesurar el grau de polimerització en la fabricació de polímers. Les màquines modernes poden mesurar en el rang d'interès amb gran freqüència, unes 32 vegades per segon. Això pot fer-se mentre s'agafen mesures simultànies amb altres tècniques. Així, les observacions de reaccions químiques són processades amb major rapidesa, i de forma més precisa i exacta.[16]

1.4.2. Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

L'espectroscòpia RMN és una tècnica que explota les propietats magnètiques de certs nuclis. Consisteix en mesurar l'absorció de radiació de radiofreqüència que experimenta una mostra situada en un camp magnètic fort. Les aplicacions més importants per al seu ús

en química orgànica són l'espectroscòpia RMN de protons i la del carboni-13. Encara que en principi, la RMN es aplicable a qualsevol nucli que posseeix espín.

Es pot obtenir molts tipus d'informació mitjançant un espectre RMN. Al igual que s'utilitza l'espectroscòpia infraroja per identificar grups funcionals, els anàlisis d'un espectre RMN unidimensional proporciona informació sobre el nombre i tipus d'entitat químiques en una molècula.

Quant es situa una mostra dins d'un camp magnètic constant, els nuclis actius de RMN (com el ^1H , o el ^{13}C) absorbeixen radiació a una freqüència característica del isòtop. Aquest fet fa que puguem estudiar cada un d'ells de forma independent.

De l'explicat fins ara, es podria deduir que tots els nuclis idèntics presents en una molècula, per exemple tots els protons o àtoms de carboni 13, absorbeixen energia a la mateixa freqüència però, aquest valor difereix lleugerament depenen de l'entorn de cada nucli en el si de la molècula. La presència de núvols electrònics que rodegen els nuclis fan que després de l'aplicació d'un camp magnètic extern es creï un camp magnètic local petit que s'oposa al camp aplicat, per lo que el camp real que experimenta el nucli és menor.

Tal i com es menciona anteriorment, depenent de l'entorn químic local, els diferents protons o carbonis 13 en una molècula ressonen a freqüències lleugerament diferents. Donat que tant aquest desplaçament com la freqüència de ressonància fonamental són directament proporcionals a la força del camp magnètic, el desplaçament de freqüència es converteix en un camp independent conegut com desplaçament químic que s'expressa en parts per milió (ppm). El desplaçament químic es reporta com una mesura relativa d'algunes freqüències de ressonància de referència. Per als nuclis ^1H , ^{13}C i ^{29}Si , s'utilitza com a referència el tetrametilsilà (TMS). Un desplaçament de freqüència típic podria ser de 100Hz, en comparació amb una de RMN fonamenta de 100MHz.

Mitjançant la comprensió dels diferents entorns químics, el desplaçament químic pot ser utilitzat per obtenir informació estructural sobre la molècula en una mostra. Per exemple, per l'espectre 1H-RMN de l'etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), s'esperaria tres senyals específiques amb tres desplaçaments químics específics: una per al grup CH_3 , un per al grup CH_2 i un altre per al grup OH, amb desplaçaments de 1ppm, 4 ppm i entre 2-3 ppm respectivament.

D'altra banda, part de la informació més útil per a determinar l'estructura d'un espectre RMN unidimensional prové del acoblament-J o acoblament escalar entre els nuclis actius de RMN. Aquest acoblament sorgeix de la interacció dels diferents estats espín a través del enllaços químics de la molècula, i resulta amb la divisió de senyals de RMN. Aquests patrons de divisió poden ser complexes o simples i proporcionen informació detallada sobre la connectivitat dels àtoms en una molècula.

L'acoblament a nuclis equivalents n (espín $\frac{1}{2}$) divideix la senyal en un multiplet $n+1$ amb radis de intensitat que segueixen el triangle de Pascal. L'acoblament a espins addicionals conduirà a noves divisions de cada un dels components del multiplet.

Per exemple, en l'espectre de protons per l'etanol, descrit anteriorment, el grup CH_3 es divideix en un triplet amb una relació d'intensitat 1:2:1 mitjançant els dos protons CH_2 veïns. De la mateixa manera, el CH_2 , es divideix en un quartet amb una relació d'intensitat de 1:3:3:1 degut als tres protons CH_3 veïns. [18]

L'acoblament combinat amb el desplaçament químic ens diu no sols l'entorn químic dels nuclis, sinó que també el nombre de nuclis actius RMN veïns amb la molècula. En espectre més complexos, amb múltiples pics de desplaçament químic similar, o amb l'espectre de nuclis diferents al del hidrogen, l'acoblament és sovint la única manera de distingir nuclis diferents. És per això que la forma i la mida dels pics són indicadors de l'estructura química.

1.4.2.1. Esquema instrumental

L'espectrofotòmetre de ressonància magnètica nuclear està format bàsicament per cinc parts; un iman capaç de crear un camp magnètic intens, homogeni i estable, una sonda que conte les bobines utilitzades per excitar i detectar la senyal, un transmissor de radiofreqüència capaç d'operar amb impulsos de curta durada, un receptor d'alta sensibilitat per amplificar la senyal detectada abans de la digitalització i un sistema de control que interactua amb l'usuari i enregistra els espectres obtinguts.

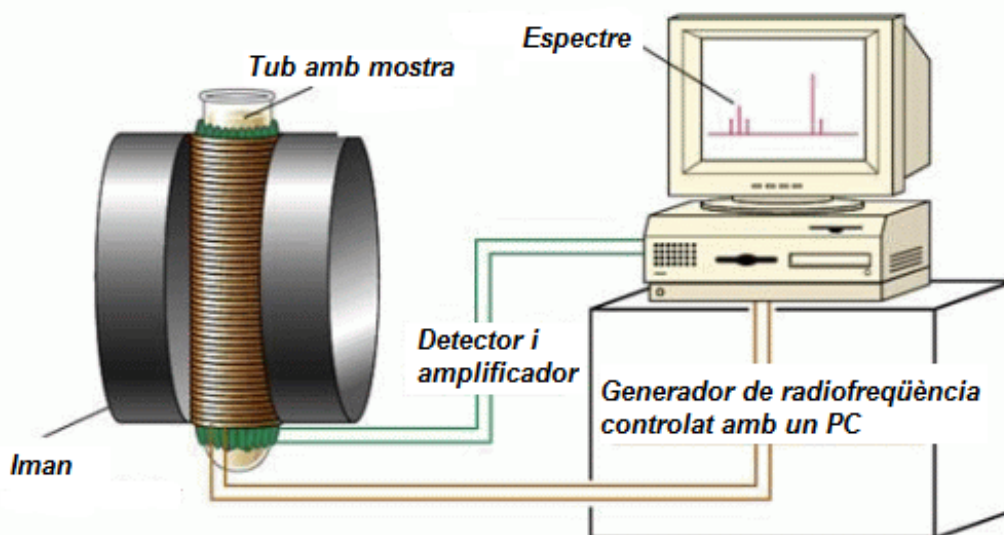


Figura 19. Esquema instrumental RMN

Els espectrofotòmetres de ressonància magnètica nuclear que funcionen per transformada

de Fourier s'inicien definit la seqüència de polsos característics per l'experiment a realitzar. Aquesta informació és enviada al sistema de control que s'encarrega de sincronitzar tot el sistema.

Un cop configurades les fonts de radio freqüència comença l'excitació del sistema, la seqüència de polsos d'excitació. A través de l'amplificador del transmissor, els polsos de radio freqüència arriben a la bobina transmissora de la sonda, de manera que afecten a la mostra. En el camí de tornada, la senyal es recollida per la bobina receptora i arriba al receptor. Al receptor, la senyal és amplificada, es filtra i es trasllada a una freqüència més baixa. Després d'aquest condicionament en el receptor, la senyal es digitalitza. La informació es va emmagatzemant el sistema de control, i un cop ha acabat la seqüència de polsos, es duu a terme el processat digital. Finalment, la informació ja processada s'envia a l'estació de treball on es presenta en forma d'espectre. [19]

1.4.2.2. Usos i aplicacions

El impacte de l'espectroscòpia RMN en les ciències naturals ha sigut substancial. Pot ser utilitzat, entre altres coses, per l'estudi de mesclades d'analits, per a comprendre efectes dinàmics com el canvi de temperatura i els mecanismes de reacció, i es una eina de valor incalculable per a la comprensió de l'estructura i funció de proteïnes i àcids nucleics. Aquest tipus de espectroscòpia es pot aplicar a una ampla varietat de mostres, tant en solució com en estat sòlid. [18]

2. Material i mètodes

2.1. Selecció dels olis vegetals a utilitzar

Existeixen una gran quantitat d'olis vegetals però no tots tenen les característiques necessàries o estan al nostre abast per a ser utilitzats com a matèria prima. És per això que s'ha realitzat una avaluació d'alguns d'ells per tal d'escollir-ne els més òptims. Els criteris que s'han tingut en compte són els següents:

- a) Grau d'insaturació: seleccionem els olis amb major grau d'insaturació ja que aquests permeten un major rendiment en la reacció d'epoxidació.
- b) Preus: tot i els baix cost general dels olis, es considera el preu ja que la universitat s'encarrega de les despeses.
- c) Seguretat al laboratori: s'ha considerat que la matèria primera ha de ser de fàcil manipulació, des de un punt de vista operacional i de seguretat al laboratori. Per tant, aquesta no ha de ser tòxica.
- d) Fàcil accés: selecció d'olis de fàcil accés al mercat del país.

2.2. Caracterització de la matèria prima

La caracterització s'ha realitzat amb la finalitat de verificar i quantificar les característiques requerides dels diferents olis. S'han determinat els grups funcionals presents i el grau d'insaturació de cada un d'ells mitjançant l'índex de iode.

2.2.1. Determinació dels grups funcionals

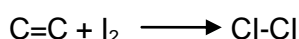
Per la identificació dels grups funcionals presents en els olis s'han realitzat dos anàlisis: l'espectroscòpia infraroja i la ressonància magnètica nuclear protònica i del carboni 13. El primer anàlisi s'ha dut a terme amb un equip FT-IR de marca Perkin Elmer controlat mitjançant un ordinador amb el paquet informàtic de control, Spectra Manager Perkin Elmer. Per altra banda, la ressonància nuclear s'ha realitzar amb un RMN de marca Bruker AMX-300 que treballa amb el software WinNMR Bruker.

Les condicions amb que s'han realitzat els espectres d'infraroig, tant de les mostres com els de referència, han estat a temperatura ambient, treballant amb un rang de longitud d'ona de 600 a 4000 cm^{-1} i ubicant les mostres entre dues finestres de NaCl.

En el cas de l'equip de RMN hem treballat a una freqüència de 300MHz per la RMN del protó i 75,5MHz en el del carboni 13. Totes les mostres s'han dissolt amb cloroform deuterat (CDCl_3); al 1% en la determinació de ^1H i 5% en la del ^{13}C . La referència en tots dos espectres és la del TMS.

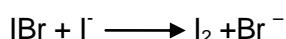
2.2.2. Determinació del índex de iode (Mètode de Hanus)

L'índex de iode és una mesura del grau d'insaturació dels àcids grassos. Correspon als grams de iode capaços de reaccionar amb 100 g de mostra per addició als dobles enllaços mitjançant el següent procés:

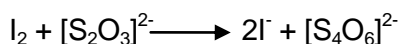


La reacció directa amb iode és lenta, per la qual cosa l'addició es duu a terme amb reactius més eficaços, com el monobromur de iode, base del mètode de Hanus. [20]

Es duu a terme una addició electrofílica afegint un excés de reactiu halogenat i posteriorment un excés de iodur potàssic produint-se les següents reaccions:



El iode generat es valorat amb una dissolució de tiosulfat sòdic.



L'índex de iode el calcularem segons l'equació següent:

$$\frac{12,69 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad (\text{eq.1})$$

On;

12,69 = equivalents de iode

N = normalitat de la dissolució de tiosulfat sòdic (eqv. solut/L)

V_1 = volum empleat pel blanc (ml)

V_2 = volum empleat per la mostra (ml)

m = massa de mostra (g)

2.2.2.1. Material

S'han utilitzat els diferents olis seleccionats a ser epoxidats juntament amb tiosulfat sòdic ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N), iodur de potassi (KI 10% p/v), el reactiu de Hanus (dissolució de IBr 2%), tetraclorur de carboni (CCl_4) i l'indicador de midó (dissolució 1% p/v) tots ells de marca Panreac.

El material necessari per dur a terme aquesta determinació és una bureta de 25 ml, pipetes graduades de 5, 10 i 25 ml, provetes de 100 ml i erlenmeyers amb tap esterilitzat de 300ml.

2.2.2.2. Procediment experimental de Hanus

En una balança analítica es pesa de l'ordre de 0,12 g d'oli vegetal i s'introdueix en un erlenmeyer, s'hi afegeix 5 ml de tetraclorur de carboni (CCl_4) i s'agita per dissoldre la grassa. S'afegeix ràpidament 10 ml de reactiu Hanus amb l'ajuda d'una pipeta i es deixa reaccionar a la foscor a una temperatura de entre 15-25°C durant una hora. Transcorregut aquest temps s'agrega 20 ml de iodur de potassi i 100 ml d'aigua desionitzada. Finalment, es valora el iode alliberat amb tiosulfat sòdic fins que el líquid adopta un color groc pàlid. En aquest moment afegim 1-2 ml de midó i prosseguim valorant fins a la desaparició del color blau del complex iode-midó.

Paral·lelament és imprescindible realitzar un assaig en blanc del reactiu. Es sotmet al mateix tractament i valoració que les mostres però prescindint dels 5 ml inicials de tetraclorur de carboni així s'evita generar residus.

2.3. Síntesi dels epòxids

En la realització d'aquest projectes s'ha cercat informació de les diferents rutes de síntesi dels epòxids i s'ha seleccionat l'epoxidació in situ amb peroxiàcids. A continuació se'n detalla el material i procediment a seguir.

2.3.1. Materials

S'han utilitzat els diferents olis seleccionats juntament amb peròxid d'hidrogen (H_2O_2 , 30% p/p) i àcid fòrmic (CHCOOH , 98% p/p) de la marca Panreac. El sistema de reacció inclou un erlenmeyer de 300 ml, una central calefactora d'agitació mecànica, un embut d'adició de reactiu, un termòmetre per controlar la temperatura i un condensador de vidre.

La temperatura s'ha regulat mitjançant la temperatura de la placa calefactor amb la utilització d'un bany maria. Per l'agitació del sistema s'ha utilitzar un motor mecànic amb velocitat regulable entre 100-2000 rpm.

2.3.2. Procediment experimental

Segons la quantitat d'epòxid a obtenir es pesa la quantitat d'oli vegetal seleccionat (30 g en general, excepte l'oli de llinosa que en són 20 g) en un erlenmeyer. Aquest s'introdueix al sistema de la reacció i es procedeix a augmentar la temperatura fins al valor requerit, en el nostre cas de 70°C. La reacció s'inicia amb l'adició de l'àcid fòrmic dins el erlenmeyer i tot seguit la de l'agent oxidant, el peròxid d'hidrogen. Aquest agent oxidant s'alimenta en la seva totalitat durant els primers 30 minuts de reacció, de forma automàtica, mitjançant un embut d'adició. Cal controlar la temperatura mitjançant el termòmetre submergit al bany maria periòdicament durant la primera hora i mitja per tal d'assegurar el manteniment isotèrmic de la reacció. El temps de reacció total és de 2,5 h.

El producte obtingut en finalitzar la reacció es deixa reposar i es sotmet, la fase oliosa, a un rentat amb una solució de bicarbonat de sodi (NaHCO_3 , 1%) amb la finalitat de neutralitzar l'excés d'àcids presents en el producte final. Els rentats es fan tantes vegades com sigui necessari fins a obtenir un pH neutre. Finalment es deixa evaporar a temperatura ambient i sota campana l'aigua i el terbutil-metil-eter afegit per facilitar la dissolució de la solució en els rentats.

2.4. Caracterització dels productes epoxidats

Els diferents productes obtinguts s'han caracteritzat estructuralment mitjançant mètodes espectroscòpics, i quantitativament amb la determinació de l'epòxid equivalent.

2.4.1. Determinació dels grups funcionals

Al igual que en la caracterització de la matèria prima, per la identificació dels grups funcionals presents en els productes epoxidats s'han realitzat els anàlisis d'espectroscòpia infraroja i ressonància magnètica nuclear protònica i del carboni 13, utilitzant els mateixos aparells i condicions de treball citats anteriorment.

2.4.2. Determinació de l'epòxid equivalent

L'epòxid equivalent es defineix com el pes de resina que conté un gram-equivalent d'epòxid, és a dir, el pes de resina que conté un grup epòxid.

Si es coneix la composició de la resina, el EEW és fàcil de determinar dividint el pes molecular de la resina pel nombre de grups epòxids. Però com que és difícil de determinar la composició real d'aquesta, el EEW s'ha de determinar experimentalment mitjançant una valoració amb bromur d'hidrogen en àcid acètic. El contingut d'epòxid s'obté de la diferència

entre la quantitat d'àcid afegit i la quantitat d'àcid no consumit. [21]

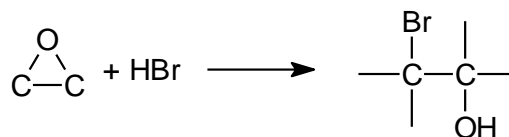


Figura 20. Reacció entre el grup epòxid i bromur d'hidrogen

El pes d'epòxid equivalent s'ha calculat segons l'equació 2.

$$EEW = \frac{1000 \cdot m}{N \cdot (V_m - V_b)} \quad (\text{eq.2})$$

On;

m= massa de mostra (g)

N= normalitat del bromur d'hidrogen en àcid acètic (eqv.solut/L)

V_m= Volum de HBr consumit per la mostra (ml)

V_b= Volum de HBr consumit pel blanc (ml)

2.4.2.1. Material

S'han empleat els productes obtingut en la reacció d'epoxidació juntament amb carbonat sòdic anhidre (Na₂CO₃) per estandarditzar el valorant, clorobenzè (C₆H₅Cl), àcid acètic glacial (CH₃COOH), l'indicador violeta cristall (solució 0,1% de violeta cristall amb àcid acètic) i bromur d'hidrogen en àcid acètic (HBr, 0,1N).

El material necessari per dur a terme aquest valoració ha estat una bureta de 25 ml, erlenmeyers de 300ml i pipetes de 10-20ml.

2.4.2.2. Procediment experimental

Es pesa aproximadament 0,3 g de producte epoxidat en un erlenmeyer on s'hi afegix 20 ml de clorobenzè i 10 ml d'àcid acètic glacial, tot agitant la dissolució. S'agreguen unes gotes de violeta cristall i es valora la dissolució amb bromur d'hidrogen fins que el color violeta inicial vira a blau-verd, indicant el punt final.

És realitza prèviament una estandardització del valorant pesant 0,1 g de carbonat sòdic i es procedeix igual que d'una mostra es tractés. Una valoració del blanc també es duu a terme sense la presència de mostra.[22]

3. Resultats i discussió

A continuació es presenten els resultats obtinguts, així com els anàlisis dels mateixos. Aquest capítol està dividit en tres parts: una primera fase relacionada amb la selecció dels olis a epoxidar, la caracterització preliminar d'aquests olis i per últim, la determinació estructural i caracterització dels epòxids obtinguts.

3.1. Selecció dels olis a utilitzar com a matèria prima

S'ha creat un quadre comparatiu per als diferents olis pre-seleccionats segons els criteris descrits anteriorment en l'apartat 2.1. Els diferents aspectes es desenvolupen a la taula 2.

Taula 2. Quadre comparatiu entre els olis candidats

Oli	Preu (€/kg)	Producció nacional	Seguretat industrial	Grau d'insaturació ^a
Oliva	2,704	Gran productor, de fàcil abast.	No presenta cap risc	84-95
Palma	0,803	Gran producció mundial tot i que no nacional. La seva presència en el mercat és gran per tant, fàcil provisió.	No presenta cap risc	44-58
Gira-sol	0,880	Producció nacional, fàcil abast.	No presenta cap risc	110-143
Blat de moro	1,157	Poca producció nacional però de fàcil abast.	No presenta cap risc	107-120
Coco	1,245	Baixa producció. Díficil abast en el mercat nacional.	No presenta cap risc	8-11
Soja	0,705	Gran producció	No presenta	117-143

			mundial tot i que no nacional. La seva presència en el mercat és gran per tant, fàcil provisió	cap risc	
Llinosa	4,5		Gran producció. Centrada a USA, fàcil abast.	No presenta cap risc	168-204
Ricí	2,5		Baixa producció. Difícil abast en el mercat nacional.	Risc elevat ja que la llavor expulsa una pols tòxica	82-88
Colza	0,800		Poca producció nacional però alta a la UE.	No presenta cap risc	91-108

a. Determinat mitjançant l'índex de iode

De la taula 2 s'ha observat que l'oli de ricí és el menys apte per ser avaluat en aquesta investigació. En primer lloc, és un oli que no té producció nacional, i en segon lloc, la seva fabricació i manipulació exigeix nivells alts de seguretat. Raons per les quals es descarta la utilització d'aquest oli. Per altra banda, tenim l'oli de coco que té un grau d'insaturació molt baix cosa que no ens interessa, ja que augmenta la probabilitat de que la reacció d'epoxidació no es produeixi. Per últim l'oli de colza, tot i tenir un cost baix, la seva presència en el mercat nacional és poca i per tant, difícil de trobar en una tenda convencional. És per això que aquests dos últims olis també s'han descartat.

L'oli de soja i de llinosa són dos productes amb un alt índex de iode i per tant tenen un gran potencial per ser empleats en la síntesi d'epòxids. Ambdós ja són àmpliament utilitzats en la indústria i sobretot el seu producte epoxidat així doncs, han estat escollits únicament per tal de poder comparar i corroborar els resultats obtinguts.

Per consegüent, els olis vegetals escollits, per tal de ser tractats i estudiar-ne la seva estructura per la possible obtenció de polímers diferents, són els de d'oliva, gira-sol, blat de moro i palma. Els tres primers es troben en abundància en el mercat nacional a més de tenir preus mol assequibles, l'últim però, tot i ser un oli de consum atípic en el país, deguda a la seva gran producció ha esdevingut un producte important per poder ser utilitzat en la síntesi de polímers i la Farra, companya de Malàisia que esta cursant el doctorat, ens n'ha proporcionat.

3.2. Caracterització de la matèria prima

3.2.1. Índex de iode

Per caracteritzar la matèria prima amb la qual s'ha treballat, inicialment s'ha determinat l'índex de iode per facilitar la selecció de les condicions de reacció.

L'índex de iode s'ha determinat mitjançant el mètode de Hanus, tal i com s'ha descrit en l'apartat 2.2.2. Cada mostra s'ha analitzat per duplicat i s'ha realitzat un estudi de variància t-student amb una $\alpha=0,05$. Els resultats, expressats en grams de iode que reaccionen en 100 g de substància, apareixen a la taula 3.

Taula 3. Resultats obtinguts en la determinació de l'índex de iode

Oli	Índex de iode (g I ₂ /100g)
Llinosa	134 ± 20
Soja	103 ± 1
Gira-sol	96 ± 37
Blat de moro	85 ± 12
Oliva	76 ± 24
Palma	50 ± 11

Com major sigui aquest índex, la presència de dobles enllaços en l'estructura de l'oli vegetal serà més gran. Així doncs, per produir un oli vegetal epoxidat d'alta qualitat cal que l'oli presenti un elevat percentatge de dobles enllaços.

A la vista dels resultats, i com era d'esperar, l'oli de llinosa és el que presenta un grau d'insaturació més gran; gairebé 3 vegades major que l'oli de palma. La resta d'olis analitzats, mostren valors entremitjos als dos citats anteriorment. Els valors obtinguts són pròxims entre ells per tant, pot ser que el nombre d'insaturacions que contenen sigui similars o fins i tot en algun cas igual.

3.2.2. Espectroscòpia Infraroja (IR)

Inicialment per tal de caracteritzar estructuralment els diferents olis, s'han obtingut els espectres infrarojos de cada un d'ells. A les figures 21-26 s'observa l'espectre IR de cada un.

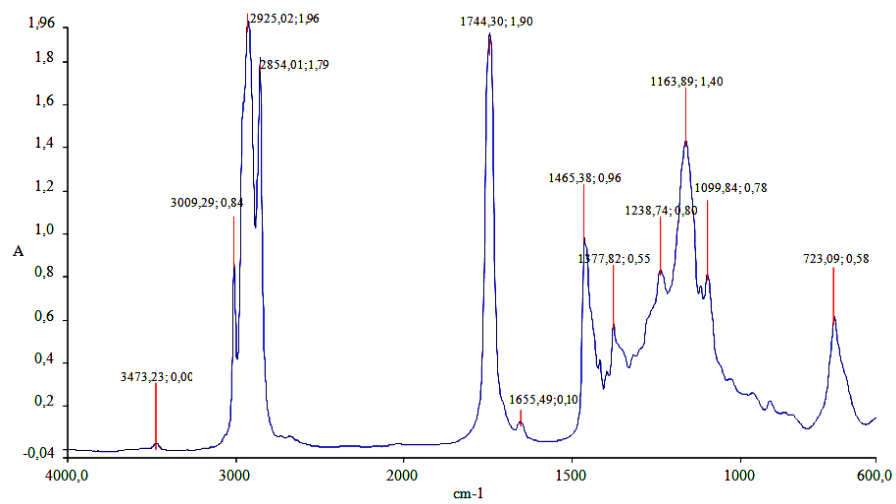


Figura 21. Espectre IR oli de soja

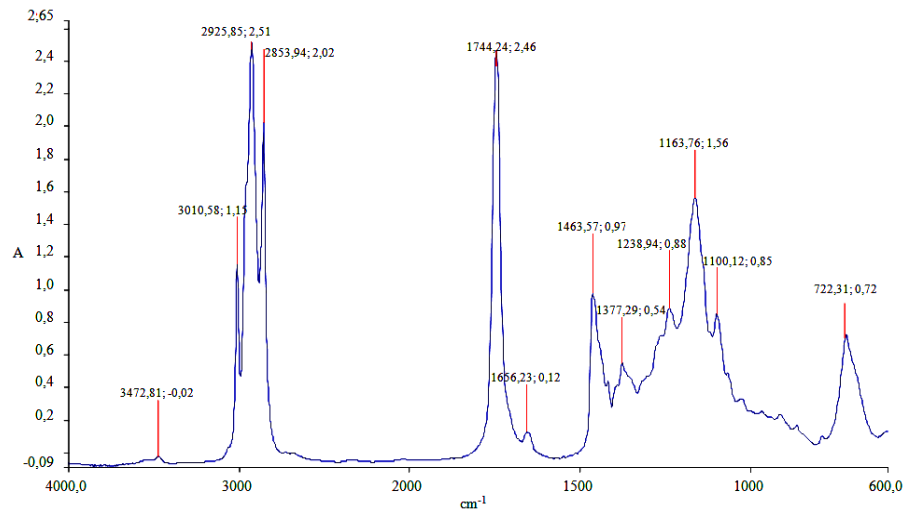


Figura 22. Espectre IR oli de llinosa

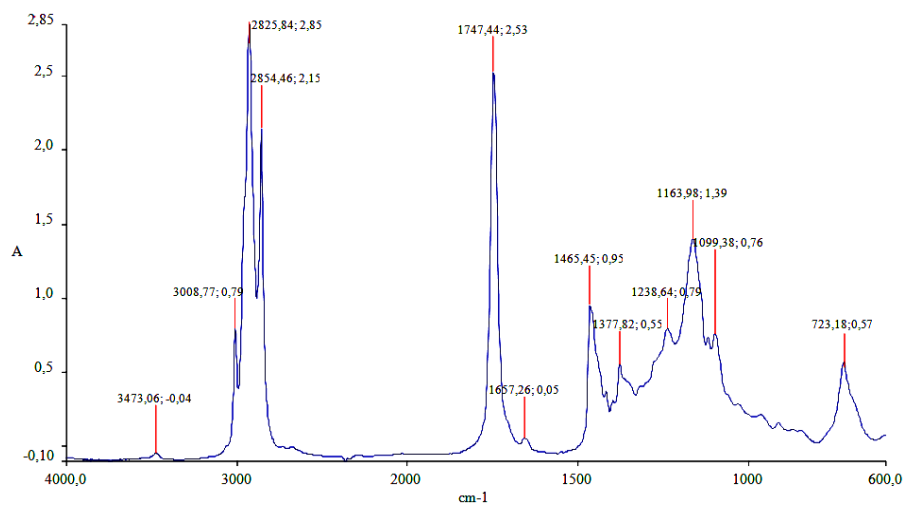


Figura 23. Espectre IR oli de blat de moro

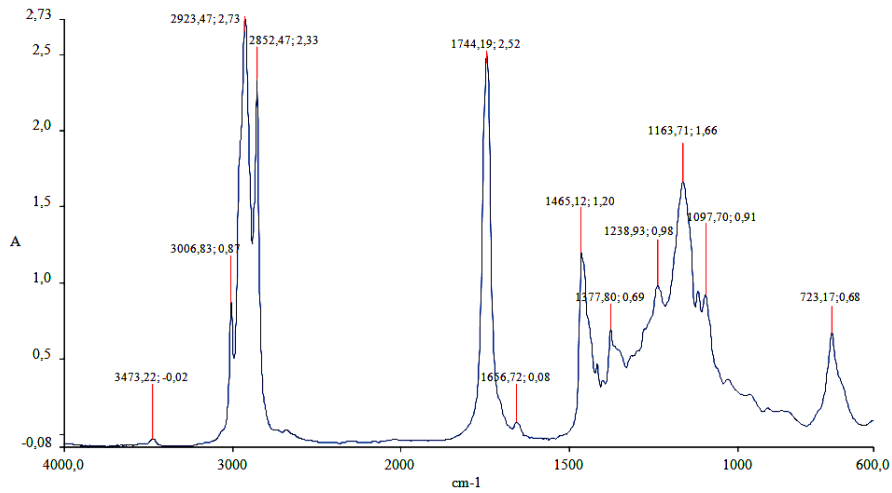


Figura 24. Espectre IR oli de gira-sol

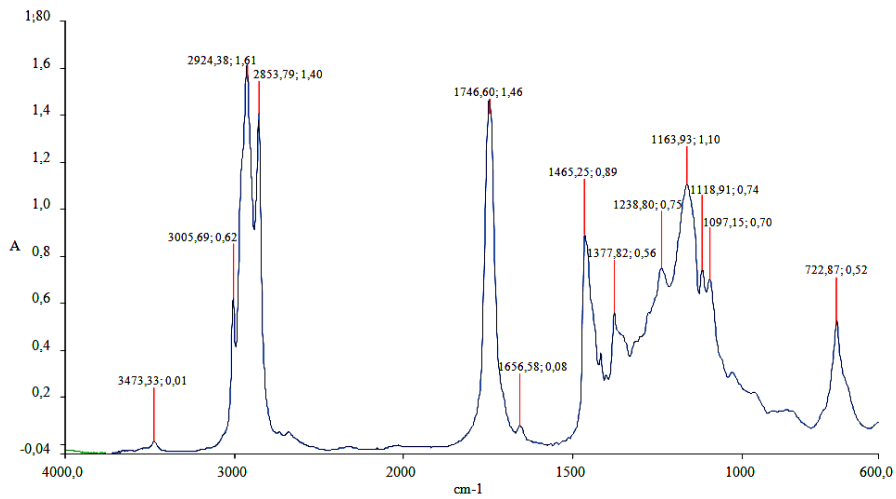


Figura 25. Espectre IR oli d'oliva

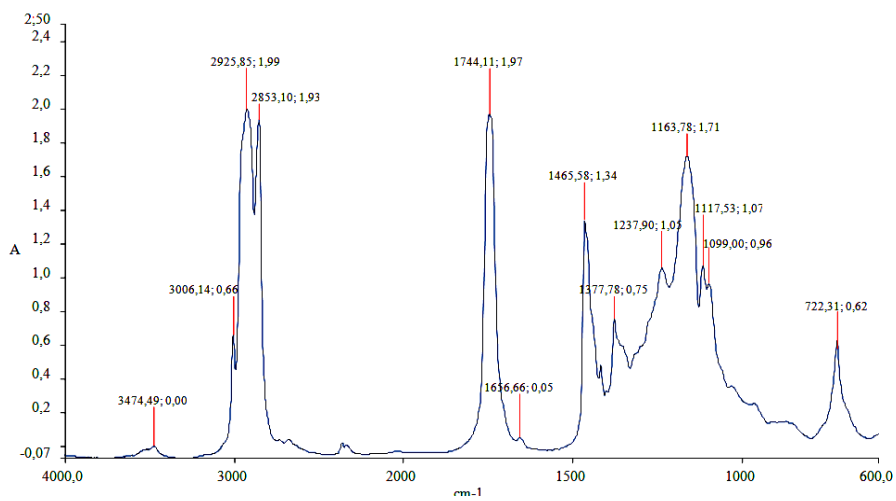


Figura 26. Espectre IR oli de palma

Com ja era d'esperar, el perfil de l'espectre IR dels diferents olis són molt similars entre ells. Tots ells mostren les bandes característiques d'un oli vegetal però cada un presenta una absorbància diferent segons l'àcid gras present en l'estructura.

Segons les taules de l'annex D.1, s'han assignat totes les bandes presents en l'espectre. En primer lloc, es té una banda de mitjana intensitat al voltant dels 3006-3010 cm^{-1} , depenent del tipus d'oli, la qual correspon a la tensió de l'enllaç =C-H on l'àtom de carboni està en l'estat d'hibridació sp^2 , el que ens indica que pot tenir grups olefínics o aromàtics. La presència d'una banda a 723 cm^{-1} , corresponent a la flexió dels enllaços C-H tipus alquè, juntament amb la presència d'una banda dèbil a aproximadament 1660 cm^{-1} , corresponent a l'enllaç C=C tipus alquè, confirma que la mostra té caràcter olefínic. La absència de bandes típiques d'enllaços C=C aromàtics entre 1400 i 1600 cm^{-1} corroboren l'afirmació anterior. Dada coherent amb la composició dels olis estudiats.

A més de les senyals dels alquens descrites, s'observen dos senyals intenses a aproximadament 2925 cm^{-1} i 2854 cm^{-1} corresponents a la tensió dels enllaços C-H, on l'àtom de carboni es troba en l'estat d'hibridació sp^3 . Això, juntament amb la banda a 1465 cm^{-1} corresponent als grups $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2-$ i la banda a 1377 cm^{-1} corresponent a la flexió dels enllaços C-H tipus alcà, confirmen la presència de porcions de cadenes carbonades saturades esperades pels àcids grassos. La banda forta entre 1745-1747 cm^{-1} confirma la presència de grups carbonils tipus ester esperada per als triglicèrids. Finalment, entre 1000 i 1250 cm^{-1} s'aprecien 3 bandes que es poden assignar als enllaços C-O d'ester. La lleu presència de la senyal a 3473 cm^{-1} que s'observa en tots els espectres, enllaç O-H, demostra que els olis no contenen quantitats significatives d'àcids grassos lliures.

La diferència més significativa entre els espectres s'observa en les absorbàncies obtingudes per les diferents mostres. L'oli de llinosa és el que presenta una valor major d'absorbància en els pics representatius de les insaturacions, a diferencia del oli de palma, que degut a la seva menor presència d'insaturacions, és el que té una absorbància més petita. Dades congruents amb els valors obtinguts en la determinació de l'índex de iode.

3.2.3. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)

Mitjançant l'anàlisi anterior s'ha demostrat que els diferents olis estan compostos, com s'esperava, de triglicèrids i insaturacions. Ara, amb la finalitat de corroborar la naturalesa química dels olis, s'han obtingut els espectres de Ressonància Magnètica Nuclear del protó (H^1) i del carboni 13 (C^{13}) dels diferents olis. A les figures 27 i 28 es mostren els espectres obtinguts per l'oli de d'oliva la resta, es troben en l'annex C.2.

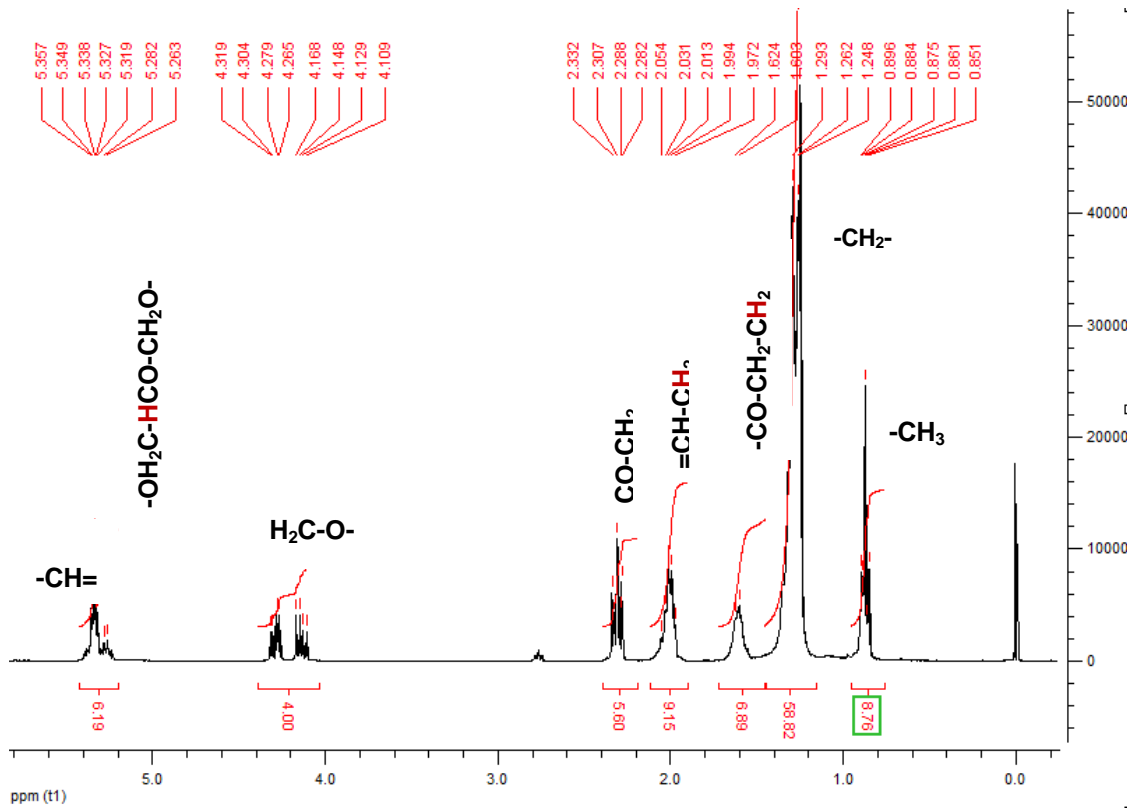


Figura 27. Espectre RMN ¹H de l'oli d'oliva

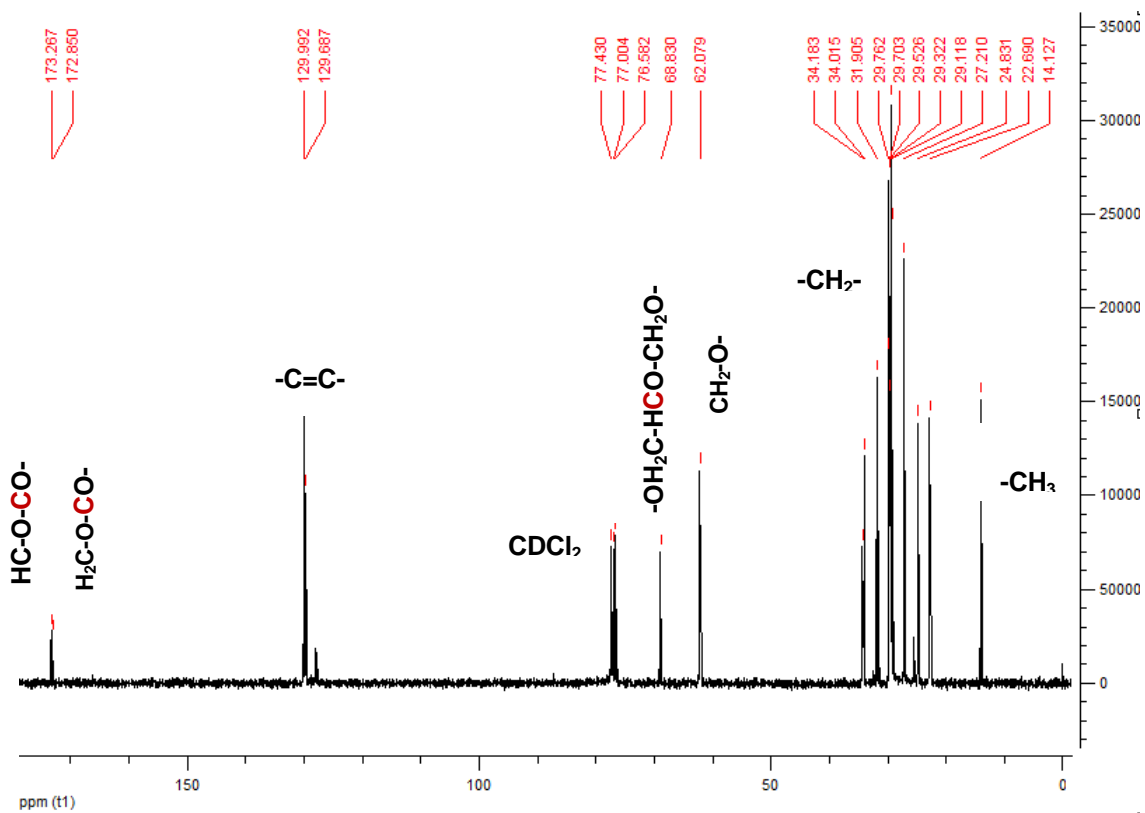


Figura 28. Espectre RMN ¹³C de l'oli d'oliva

A continuació, a la taula 4 i 5 s'han resumit les dades més rellevants extretes dels diferents espectres.

Taula 4. Resum dels resultats obtinguts en l'espectre RMN ^1H dels diferents olis

	δ (ppm)	Multiplicitat	nH	Grup funcional
Oli de llinosa	0,971	t	9	-CH ₃
	1,302	m	39	-CH ₂ -
	1,604	m	7	-CO-CH ₂ -CH ₂
	2,053	m	11	=CH-CH ₂
	2,308	m	6	CO-CH ₂
	2,802	m	7	=CH-CH ₂ -CH=
	4,149-4,279	dd	4	H ₂ C-O-
	5,263	m	14	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	5,357	m		-CH=
Oli de soja	0,875	t	10	-CH ₃
	1,296	m	51	-CH ₂ -
	1,604	m	7	-CO-CH ₂ -CH ₂
	2,033	m	10	=CH-CH ₂
	2,308	m	6	CO-CH ₂
	2,765	m	3	=CH-CH ₂ -CH=
	4,129-4,319	dd	4	H ₂ C-O-
	5,319	m	10	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	5,358	m		-CH=
Oli de Girasol	0,876	t	10	-CH ₃
	1,295	m	66	-CH ₂ -
	1,605	m	8	-CO-CH ₂ -CH ₂
	2,014	m	12	=CH-CH ₂
	2,308	m	7	CO-CH ₂
	2,766	m	1	=CH-CH ₂ -CH=
	4,109-4,319	dd	4	H ₂ C-O-
	5,283	m	8	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	5,338	m		-CH=
Oli blat de moro	0,885	t	9	-CH ₃
	1,297	m	53	-CH ₂ -
	1,603	m	7	-CO-CH ₂ -CH ₂
	2,033	m	10	=CH-CH ₂
	2,308	m	6	CO-CH ₂

	2,766	m	3	=CH-CH ₂ -CH=
	4,149-4,279	dd	4	H ₂ C-O-
	5,268	m	10	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	5,338			-CH=
Oli d'Oliva	0,875	t	9	-CH ₃
	1,293	m	59	-CH ₂ -
	1,603	m	7	-CO-CH ₂ -CH ₂
	2,013	m	9	=CH-CH ₂
	2,307	m	6	CO-CH ₂
	4,109-4,319	dd	4	H ₂ C-O-
	5,263	m	6	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	5,338			-CH=
Oli de palma	0,875	t	9	-CH ₃
	1,248	m	62	-CH ₂ -
	1,602	m	7	-CO-CH ₂ -CH ₂
	2,013	m	6	=CH-CH ₂
	2,307	m	6	CO-CH ₂
	4,109-4,319	dd	4	H ₂ C-O-
	5,263	m	5	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	5,338			-CH=

Taula 5. Resum dels resultats obtinguts en l'espectre RMN C dels diferents olis

	δ (ppm)	Grup funcional
Oli de llinosa	14,1	-CH ₃
	22,7-34,2 (15 senyals)	-CH ₂ -
	62,1	CH ₂ -O-
	68,8	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	127,1 131,9 (10 senyals)	-C=C-
	172,9	H ₂ C-O-CO-
	173,3	HC-O-CO-
	Oli de soja	14,1 14,3

	22,6-34,2 (15 senyals)	-CH ₂ -
	62,1	CH ₂ -O-
	68,8	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	127,1-131,9 (10 senyals)	-C=C-
	172,8	H ₂ C-O-CO-
	173,3	HC-O-CO-
Oli de Girasol	14,1	-CH ₃
	22,6-34,2 (16 senyals)	-CH ₂ -
	62,1	CH ₂ -O-
	68,8	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	127,9-130,2 (5 senyals)	-C=C-
	172,8	H ₂ C-O-CO-
	173,3	HC-O-CO-
Oli blat de moro	14,1	-CH ₃
	22,6-34,16 (15 senyals)	-CH ₂ -
	62,1	CH ₂ -O-
	68,8	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	127,9-130,2 (5 senyals)	-C=C-
	172,8	H ₂ C-O-CO-
	173,3	HC-O-CO-
Oli d'Oliva	14,1	-CH ₃
	22,7-34,2 (11 senyals)	-CH ₂ -
	62,1	CH ₂ -O-
	68,8	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	127,9-130,2 (5 senyals)	-C=C-
	172,9	H ₂ C-O-CO-
	173,3	HC-O-CO-
Oli de palma	14,1	-CH ₃

	22,4-34,2 (16 senyals)	-CH ₂ -
	62,1	CH ₂ -O-
	68,8	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	127,9-130,2 (5 senyals)	-C=C-
	172,8	H ₂ C-O-CO-
	173,3	HC-O-CO-

De l'espectre de ressonància magnètica del protó s'observen varies bandes les quals van associades a diferents tipus de protons que pertanyen als diferents grups funcionals que conformen l'estructura d'un oli vegetal. Al igual que en l'espectre d'infraroig, aquests, també mostren espectres molt similars. Entre 5 i 5,5 ppm es troben dos senyals que les podem assignar al protó del grup vinílic (-C=C-H) i al protó enllaçat amb del carboni central del grup glicerol (-OH₂C-HCO-CH₂O-) d'acord amb la taula de l'annex D.2. Les dos senyals que apareixen al voltant de 4 ppm corresponen als protons extrems del grup glicerol (H₂C-O-) els quals apareixen com dos doblets. Entre 2,5 i 3 ppm existeix alguna diferència entre els diferents olis. Els quatre primers olis que apareixen en la taula 4 presenten una banda que correspon als protons situats en mig de dos insaturacions (=CH-CH₂-CH=) en canvi, en els olis d'oliva i de palma, aquesta es menysprea ja que la seva intensitat és molt pròxima al 0. Entre 1 i 2,5 ppm apareixen 4 senyals assignades als protons dels grups CH₂ amb diferent ambient magnètic degut a la seva distància variable amb els grups vinílics (=CH-CH₂) o carbonils (-CO-CH₂-CH₂; CO-CH₂). Finalment, les senyals pròximes a 1 ppm són aquelles assignades als protons del grup -CH₃.

Del valor obtingut en la integració dels diferents pics es demostra novament que l'oli de llinosa és el que presenta un nombre més gran d'insaturacions amb 13 protons pertanyents a un grup vinílic. A més, els valors trobats en la integració del pic pertanyent al grup vinílic dels olis de gira-sol i blat de moro indiquen, com ja s'havia intuït anteriorment, un mateix nombre de dobles enllaços en ambdós estructures.

La taula 5 mostra les diferents senyals obtingudes de l'espectre ¹³C de cada mostra. Al voltant de 170 ppm s'observen dos senyals corresponents als carbonis del grup carbonil (C=O) tipus ester. Entre 127 i 132 ppm s'observen varies senyals que és caracteritzen per augmentar en nombre i llargada de pic com més insaturat és l'oli. Aquestes s'identifiquen com els carbonis presents en dobles enllaços (-C=C-). A continuació, entre 60 i 70 ppm s'observen dos bandes que pertanyen als carbonis del grup èter (C-O). Per acabar, entre 0 i 35 ppm apareixen varies bandes que corresponen als carbonis del -CH₂- i -CH₃. La

presència de tantes bandes en una zona en concret de l'espectre ens indica la presència de diferents ambients magnètics al voltant del carboni estudiat.

3.3. Rendiment de l'epòxid obtingut

Per tal de determinar el rendiment de les diferents reaccions d'epoxidació dutes a terme s'ha quantificat la massa d'epòxid obtingut i se n'ha calculat el seu rendiment aparent fent el quocient entre la massa de producte obtingut i la massa d'oli inicial a reaccionar (Taula 6).

Taula 6. Rendiment aparent dels epòxids obtinguts

	Massa obtinguda (g)	Rendiment aparent (%)
Epòxid d'oli de llinosa	14,567	72,8
Epòxid d'oli de soja	33,439	111,5
Epòxid d'oli de gira-sol	28,056	93,5
Epòxid d'oli de blat de moro	21,270	70,9
Epòxid d'oli d'oliva	34,575	115,3
Epòxid d'oli de palma	27,190	90,6

A la vista dels resultats, l'epòxid d'oli d'oliva i de soja són els que presenta el rendiment més elevat. Els epòxids d'oli de gira-sol i de palma amb valors no mol llunyans als dos primers també mostren resultat molt bons, el que ens indica que els reactius quasi s'han consumit completament. Finalment l'epòxid de llinosa i blat de moro, tot i tenir els rendiments més baixos, aquest s'aproximen al 70%.

En efecte, podem assegurar que les diferents reaccions d'epoxidació s'han dut a terme amb èxit.

3.4. Caracterització productes epoxidats

Els olis epoxidats obtinguts mostren aspectes diferents segons la matèria prima de la qual procedeixen (Figura 29). A temperatura ambient l'epòxid de palma, gira-sol i oliva són sòlids i de color blanc. En canvi, l'epòxid de llinosa, soja i blat de moro són líquids d'aspecte viscosos d'un color groguenc o incolor. Per tal de caracteritzar-los estructuralment s'han analitzat tots ells mitjançant tècniques espectroscòpiques.



Figura 29. *Olis epoxidats obtinguts*

3.4.1. Epòxid equivalent

En quant a la caracterització dels productes obtinguts inicialment s'ha quantificat el pes d'epòxid equivalent mitjançant el procediment descrit en l'apartat 2.4.3. De la mateixa manera que s'ha procedit en la determinació de l'índex de iode, aquí també s'ha analitzat per duplicat cada producte i s'ha realitzat un estudi de variància t-student amb una $\alpha=0,05$.

Per facilitar la interpretació dels resultats obtinguts s'ha indicat, en la taula 7, l'índex d'epòxid que es defineix com el nombre de grups epoxi en 100 g de resina i que es calcula fàcilment dividint 100 pel EEW.

Taula 7. *Resultats obtinguts en la determinació de l'epòxid equivalent*

Oli epoxidat	EEW	Índex d'epòxid
Llinosa	240 ± 87	0,416
Soja	317 ± 81	0,315
Gira-sol	404 ± 55	0,247
Blat de moro	319 ± 30	0,313
Oliva	467 ± 62	0,214
Palma	705 ± 13	0,142

Dels resultats obtinguts, i com és lògic, a mesura que augmenta el pes d'epòxid equivalent, descendeix l'índex d'epòxid, això ens indica que disminueix la funcionalitat al ser menor el nombre d'equivalents epòxids per 100 g de resina, traduït a una menor reactivitat.

L'epòxid de llinosa i el de palma presenten, respectivament, el major i el menor nombre d'equivalents epòxids, que en relació amb els valors obtinguts en l'índex de iode, ens indiquen que els resultats obtinguts són correctes. Altrament, el valor obtingut en l'epòxid de gira-sol, que en referència a la caracterització prèvia de oli, semblava que hagués de donar un valor similar al del epòxids de soja i blat de moro, tots dos al voltant de 0,3 grups epòxids en 100 g de resina, mostren la possibilitat d'una reacció d'epoxidació parcial o fins i tot, la degradació d'algun anell oxirà.

3.4.2. Espectroscòpia Infraroja (IR)

Novament, per caracteritzar el producte obtingut i determinar si aquest s'ha epoxidat correctament s'ha procedit a realitzar una espectroscòpia infraroja. Aquí hem comparat els espectres dels diferents olis nombrats anteriorment amb els del producte obtingut de la reacció d'epoxidació. A continuació es mostren els diferents espectres (figures 30-35).

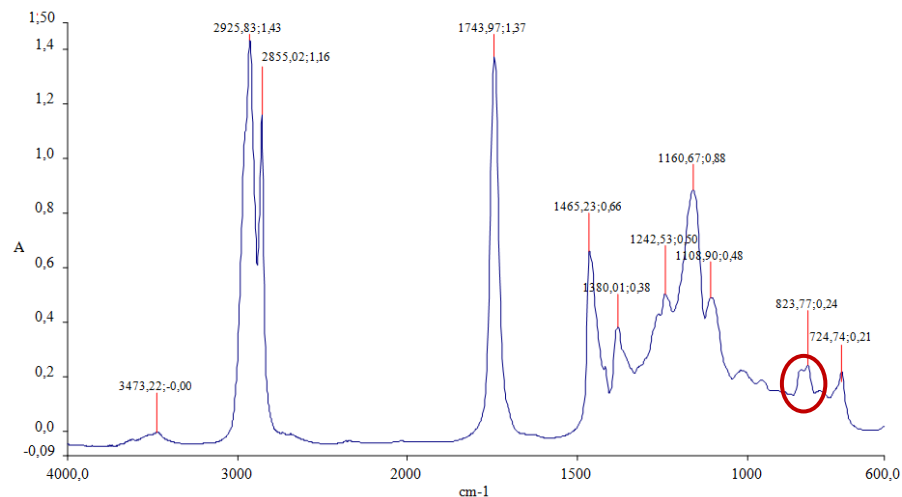


Figura 30. Espectre IR epòxid d'oli de soja

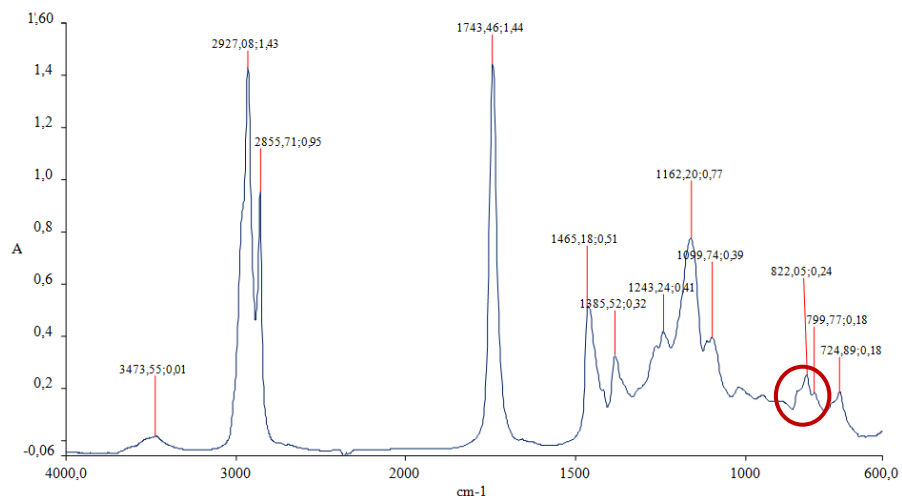


Figura 31. Espectre IR epòxid d'oli de llinosa

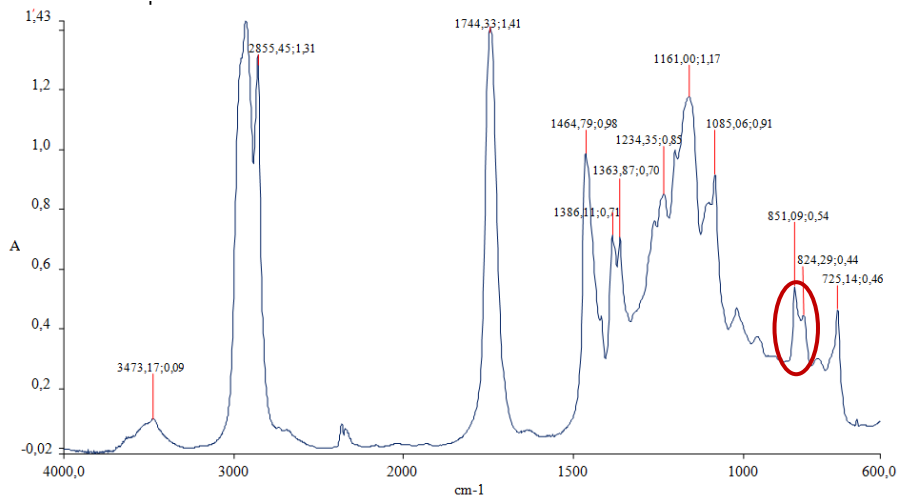


Figura 32. Espectre IR epòxid d'oli de blat de moro

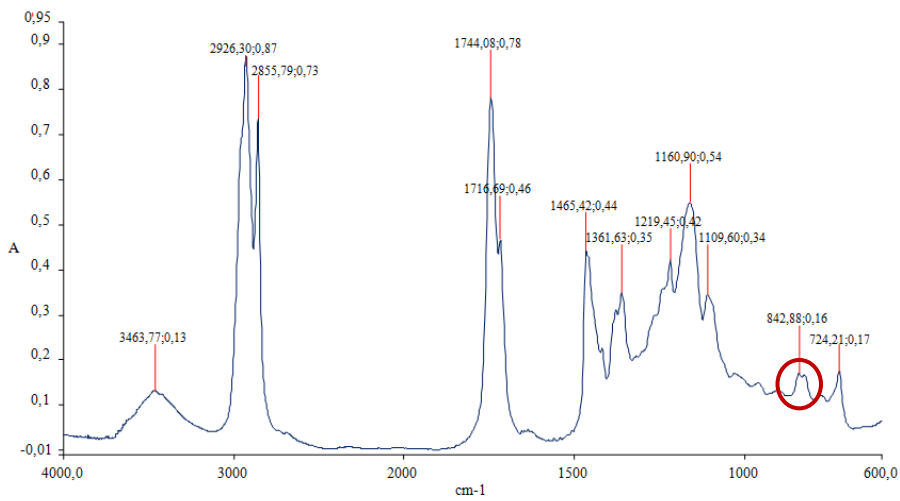


Figura 33. Espectre IR epòxid d'oli de gira-sol

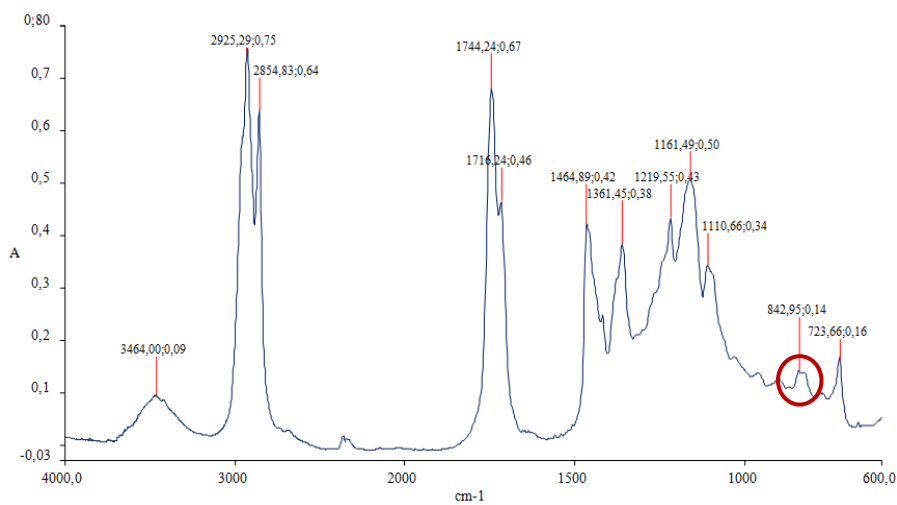


Figura 34. Espectre IR epòxid d'oli d'oliva

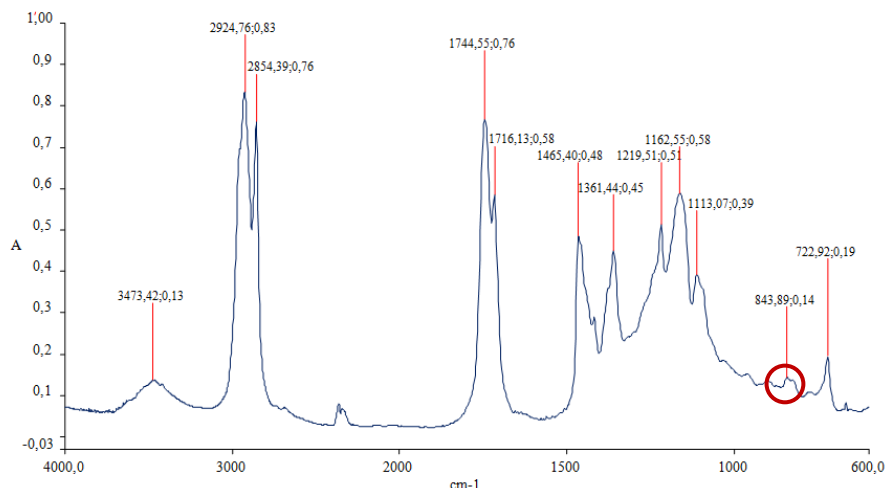


Figura 35. Espectre IR epòxid de palma

En primer lloc, en tots els espectres es té una banda de petita intensitat al voltant de 3400 cm^{-1} , corresponent a l'estirament de l'enllaç O-H, el que ens indica una possible hidròlisi parcial de l'epòxid obtingut. La absència d'una banda a aproximadament 3009 cm^{-1} i una altra de dèbil a 1680 cm^{-1} , corresponents als enllaços C=C tipus alquè, mostren la desaparició d'aquests. Per altra banda, la presència de dos bandes de mitjana intensitat entre 770 i 850 cm^{-1} corresponents als enllaços del grup oxirà indiquen que la reacció s'ha dut a terme correctament i s'ha obtingut epòxid.

Ara bé, observant detingudament els diferents espectres podem notar que en l'epòxid de gira-sol la banda dèbil a 1680 cm^{-1} sembla ser que no ha desaparegut totalment, això confirmaria la presència de dobles enllaços olefínics en l'epòxid tal i com s'ha intuït en l'apartat anterior. A més a més, els epòxids de blat de moro, oliva i palma presenten una senyal al voltant de 2300 cm^{-1} corresponents al CO_2 que no s'han eliminat amb la correcció de l'espectre de fons realitzat abans de llegir la mostra.

3.4.3. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)

Els anàlisis anteriors confirmen la presència d'epòxid en els productes obtinguts, cosa que ens indica que les reacció s'han dut a terme correctament. Així doncs, per concloure i corroborar els estudis anterior, s'ha realitzat l'espectre RMN del protó (^1H) i carboni (^{13}C). A continuació, les figures 36 i 37 mostren els espectres de l'epòxid d'oliva; la resta es troben en l'annex C.3.

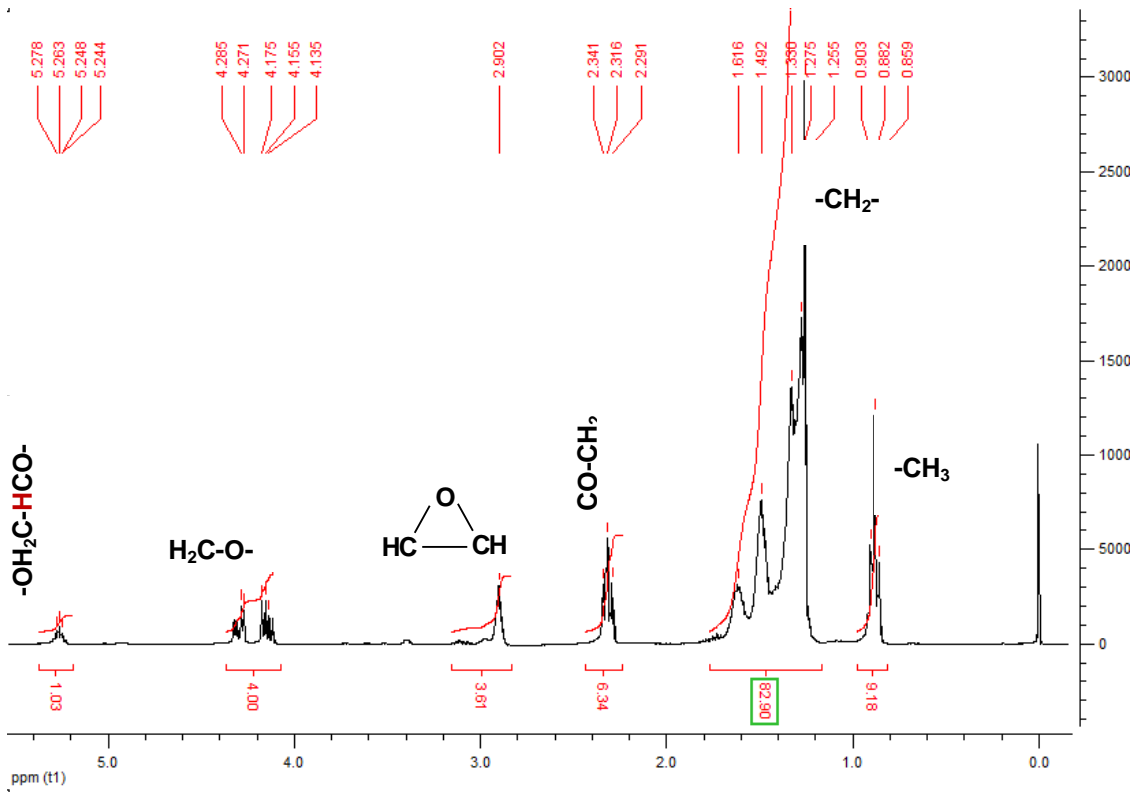


Figura 36. Espectre RMN ¹H epòxid d'oli d'oliva

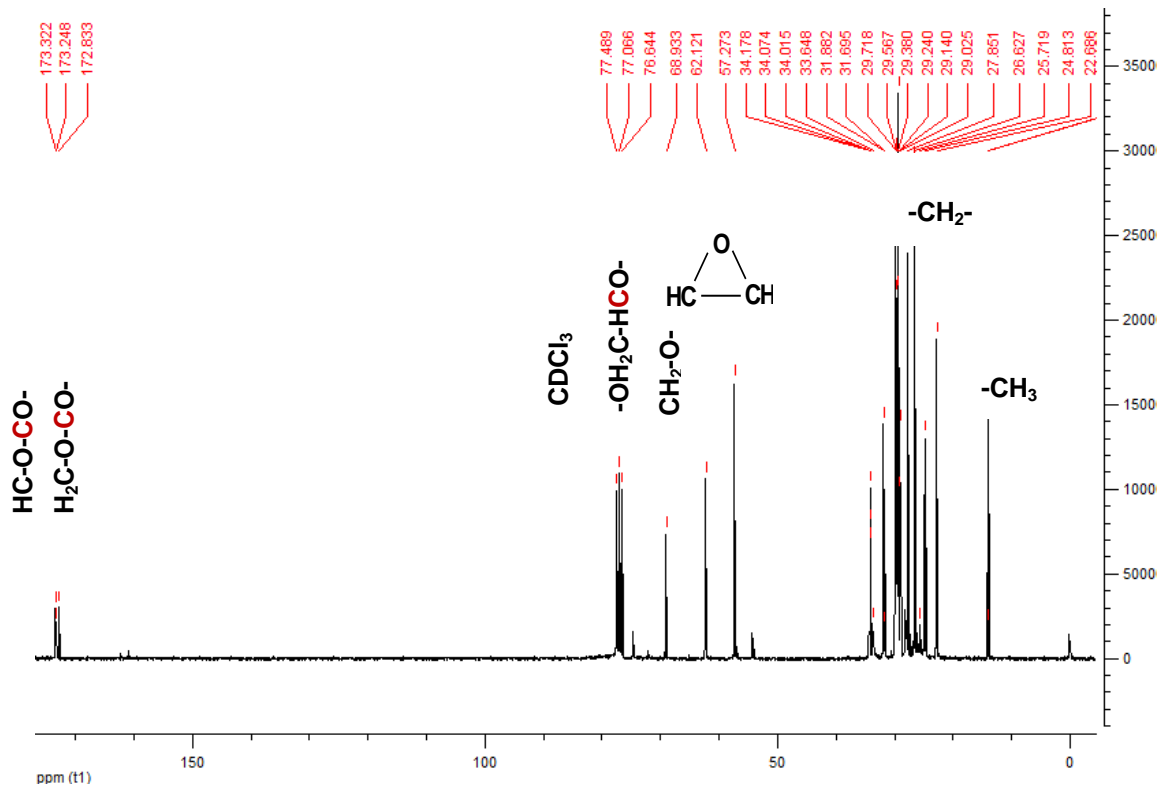
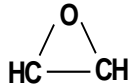
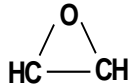
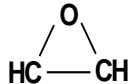
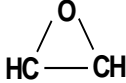
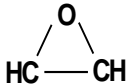
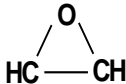


Figura 37. Espectre RMN ¹³C epòxid d'oli d'oliva

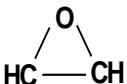
Procedint igual que en la caracterització RMN dels olis, a les taules 8 i 9 s'han resumit les dades més rellevants extretes dels diferents espectres.

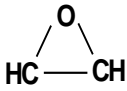
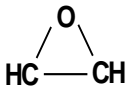
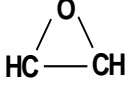
Taula 8. Resum dels resultats obtinguts en l'espectre RMN ^1H dels diferents epòxids

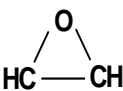
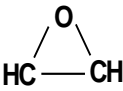
	δ (ppm)	Multiplicitat	nH	Grup funcional
Epòxid d'oli de llinosa	0,882	t	10	-CH ₃
	1,063			
	1,256	m	61	-CH ₂ -
	2,047	m	1	=CH-CH ₂
	2,318	m	8	CO-CH ₂
	2,897-3,212	m	10	
	4,136-4,286	dd	4	H ₂ C-O-
	5,268 5,604	m	3	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O- -CH=
Epòxid d'oli de soja	0,890	t	10	-CH ₃
	1,255	m	69	-CH ₂ -
	2,034	m	1	=CH-CH ₂
	2,056			
	2,316	m	7	CO-CH ₂
	2,897-3,213	m	8	
	4,115-4,324	dd	4	H ₂ C-O-
	5,262 5,510	m	2	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O- -CH=
Epòxid d'oli de Gira-sol	0,897	t	9	-CH ₃
	1,269	m	77	-CH ₂ -
	2,330	m	6	CO-CH ₂
	2,912-3,140	m	6	
	4,129-4,339	dd	4	H ₂ C-O-
	5,277	m	1	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-

Epòxid d'oli de blat de moro	0,889	t	11	-CH ₃
	1,262	m	80	-CH ₂ -
	2,323	m	6	CO-CH ₂
	2,903-3,220	m	9	
	4,141-4,292	dd	4	H ₂ C-O-
5,268	m	1	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-	
Epòxid d'oli d'Oliva	0,882	t	9	-CH ₃
	1,255	m	83	-CH ₂ -
	2,316	m	6	-CO-CH ₂
	2,902	m	4	
	4,135-4,285	dd	4	H ₂ C-O-
5,263	m	1	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-	
Epòxid d'oli de palma	0,880	t	9	-CH ₃
	1,257	m	68	-CH ₂ -
	2,313	m	5	-CO-CH ₂
	2,904	m	1	
	4,117-4,327	dd	4	H ₂ C-O-
	5,094	-	3	-
5,263	m	1	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-	

Taula 9. Resum del resultats obtinguts en l'espectre RMN ¹³C dels diferents epòxids

	δ (ppm)	Grup funcional
Epòxid d'oli de llinosa	10,6	
	14,1	-CH ₃
	24,8-33,9	-CH ₂ -
	54,2-57,2	
	62,1	CH ₂ -O-

	68,9 122,9-134,5 (9 senyals) 172,8 173,2	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O- -C=C- H ₂ C-O-CO- HC-O-CO-
Epòxid d'oli de soja	13,9	-CH ₃
	14,1	-CH ₂ -
	22,6-34,1	-CH ₂ -
	54,2-57,2	
	62,1	CH ₂ -O-
	68,9	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	123,8-132,7 172,8 173,2	-C=C- H ₂ C-O-CO- HC-O-CO-
Epòxid d'oli de Gira-sol	14,1	-CH ₃
	22,7-34,2	-CH ₂ -
	54,2-57,2	
	62,1	CH ₂ -O-
	68,	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	172,8 173,2	H ₂ C-O-CO- HC-O-CO-
Epòxid d'oli blat de moro	13,9	-CH ₃
	22,6-34,1	-CH ₂ -
	54,2-57,2	
	62,09	CH ₂ -O-
	68,9	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	172,8	H ₂ C-O-CO-
	173,2	HC-O-CO-
	14,1 22,7-34,2	-CH ₃ -CH ₂ -

Epòxid d'oli d'Oliva	57,3	
	62,1	CH ₂ -O-
	68,9	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	172,8	H ₂ C-O-CO-
	173,2	HC-O-CO-
Epòxid d'oli de palma	14,1	-CH ₃
	22,7-34,1	-CH ₂ -
	54,2-57,3	
	62,1	CH ₂ -O-
	68,9	-OH ₂ C-HCO-CH ₂ O-
	172,8	H ₂ C-O-CO-
	173,3	HC-O-CO-

L'anàlisi espectroscòpic RMN del protó (¹H) i carboni (¹³C) dels productes epoxidats mostren diferències respecte als resultat obtinguts inicialment en la caracterització de la matèria prima.

En tots els espectres, i tal i com resumeixen les taules 8 i 9, s'observa l'aparició d'una nova senyal d'intensitat mitja. L'espectre del protó, entre 2,9 i 3,2 ppm, mostra l'aparició d'un multiplet corresponent als protons dels carbonis que formen el grup oxirà. En l'espectre RMN de ¹³C s'aprecia la desaparició o disminució significativa dels carbonis corresponents als dobles enllaços (-C=C-) al voltant del 130 ppm i per altra banda, mostra la senyal corresponent als carbonis de l'anell oxirà entre 54 i 57 ppm. Això ens demostra la presència del epòxid en tots els productes obtinguts.

Ara bé, no tots els productes obtinguts s'han epoxidat de la mateixa forma. L'epòxid d'oli de llinosa i de soja mostren clarament la presència de carbonis associats al doble enllaç en ambdós espectres, dada que es ratifica amb els valors obtinguts de la integració del pics en l'espectre de l'oli i de l'epòxid. En el cas de l'oli de llinosa, inicialment, s'ha obtingut 13 àtoms d'hidrogen que pertanyen al grup vinílic ara però, en el producte epoxidat, s'observen 10 àtoms d'hidrogen corresponents als àtom d'hidrogen present al grup oxirà més 2 àtoms corresponents al doble enllaç. Pel que fa l'oli de soja, l'espectre previ ens assigna 9 àtoms d'hidrogen enllaçats a carbonis insaturat que un cop epoxidat, apareixen com 8 àtoms d'hidrogen pertanyents al hidrogen de l'anell oxirà i 1 àtom que correspon al doble enllaç. Per tant, podem afirmar que tot i l'obtenció d'una quantitat important d'epòxid en tots dos productes, tots dos epòxids presenten insaturacions en la seva estructura que anteriorment

no havíem apreciat.

L'epòxid de gira-sol i el d'oliva no presenten cap banda indicativa de grups vinílics en la seva estructura cosa que ens indica la no presència d'aquests. No obstant, si ens fixem amb els valors obtinguts de la integració dels pics ambdós epòxids presenten un àtom d'hidrogen menys que l'àtom d'hidrogen corresponent al doble enllaç present en l'oli. Això denota una possible hidròlisis de l'epòxid com ja s'esmentava en l'espectroscòpia infraroja.

A diferència de la resta, la reacció d'epoxidació de l'oli de blat de moro sembla ser que s'hagi completat amb èxit. L'absència de bandes corresponents al grup vinílic i l'obtenció del mateix nombre d'àtoms d'hidrogen en la integració dels dos pics ho denoten.

Finalment, la integració dels pics de l'epòxid de palma presenta un hidrogen corresponent als grups epòxid a diferència dels quatre protons obtinguts de la integració del doble enllaç de l'oli epoxidat. Si examinem els dos espectres RMN obtinguts, cap dels dos presenta bandes representatives de grups vinílic és per això que podem afirmar una possible degradació de l'anell oxirà. Aquest fet es reflecteix en l'aparició d'un pic d'intensitat mitja a 5,094 que podria correspondre al protó de l'enllaç OH, indicatiu d'una hidròlisis de l'epòxid. Tot i la suposició, no s'ha pogut assignar exactament a cap grup funcional ja es desconeix la composició de l'oli epoxidat o la possible presència d'additius.

3.5. Epoxidació oleat de metil

Un cop comprovat l'obtenció d'epòxid a partir dels diferents olis i condicions de reacció escollides és va decidir tractar de la mateixa manera un ester d'àcid gras com és l'oleat de metil.

A diferència dels olis estudiats l'estructura de l'oleat de metil és coneguda, aquesta conté una cadena carbonada amb una única insaturació unida a un ester. És per aquesta raó, que aquí no s'ha dut a terme la caracterització de la matèria prima ja que els seus espectres es poden trobar fàcilment. Aquest s'han extret del Spectral Database of Organic Compounds i es poden consultar en l'annex E.

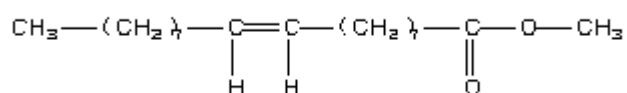


Figura 38. Estructura oleat de metil

Un cop obtingut el producte epoxidat s'han dut a terme les mateixes determinacions i procedint de la mateixa manera que d'un oli es tractes.

El rendiment aparent de la reacció ha estat del 87,8%, valor molt bo i pròxim als estudiats anteriorment. Pel que fa al valor del pes d'epòxid equivalent s'ha obtingut $442 \pm 63\text{g equiv}^{-1}$, valor molt pròxim al de l'epòxid d'oli d'oliva.

A continuació les figures 39-41 mostren els diferents espectres obtinguts del producte epoxidat.

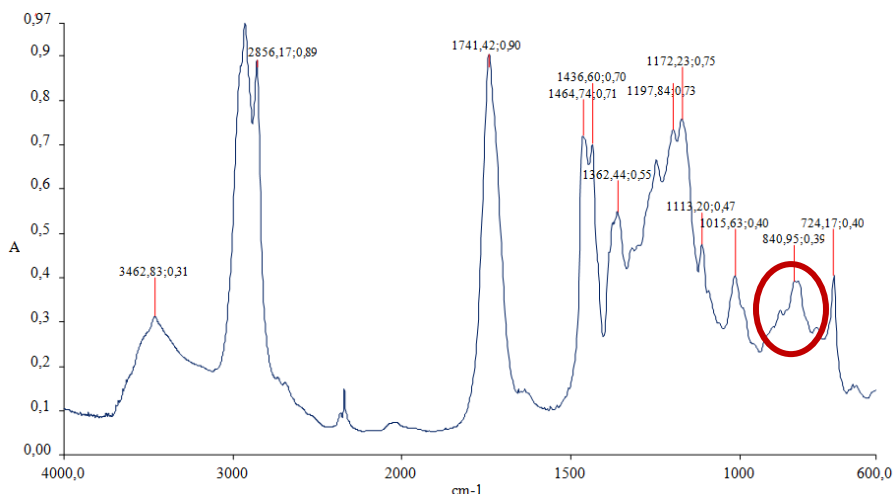


Figura 39. Espectre IR epòxid oleat de metil

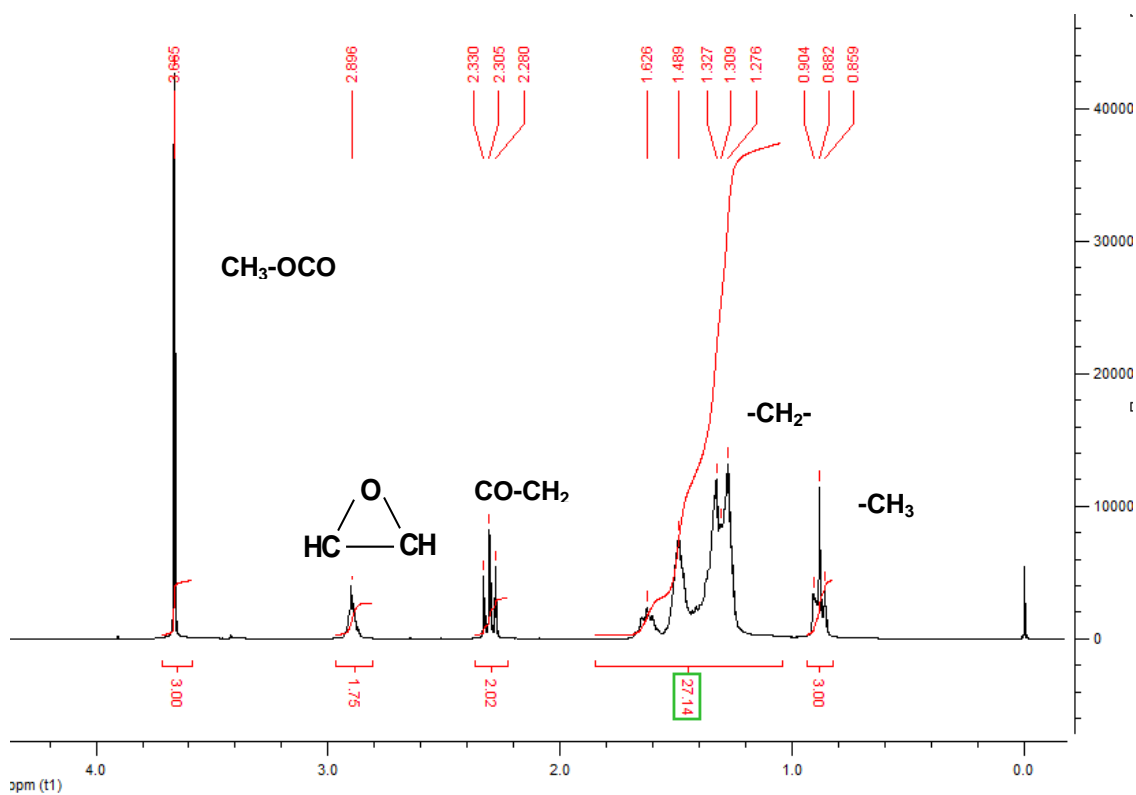


Figura 40. Espectre RMN ¹H oleat de metil

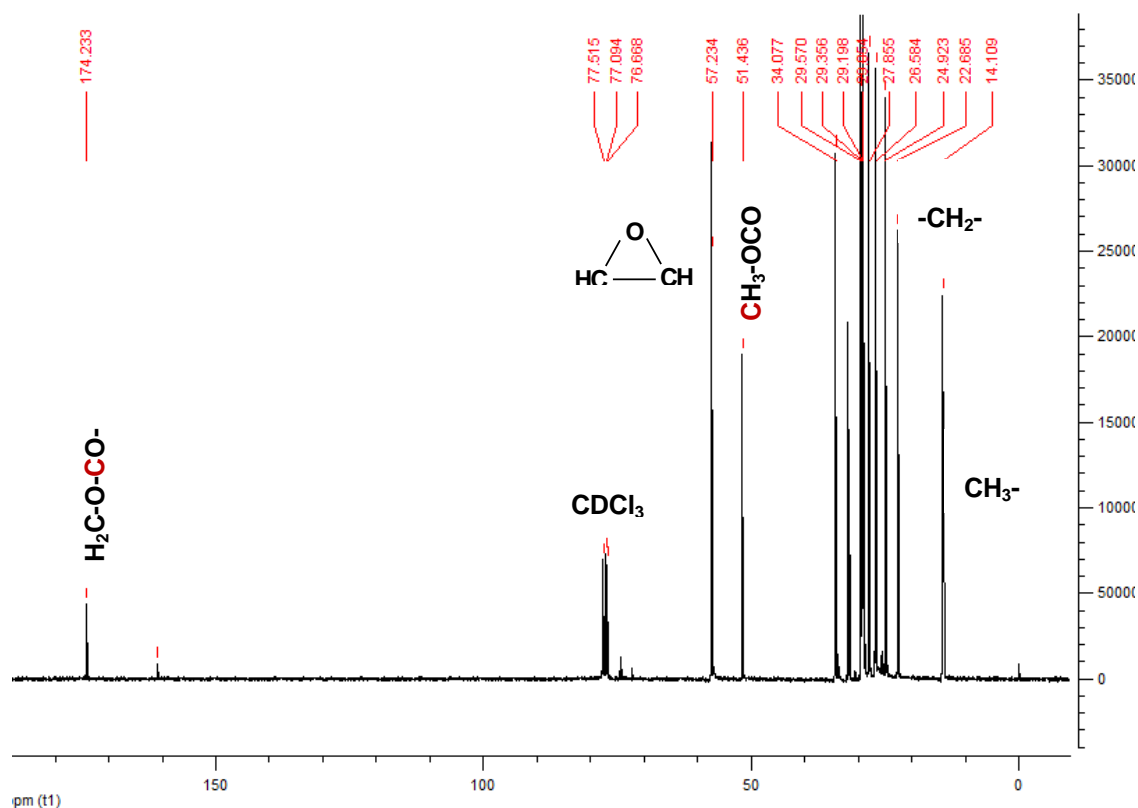


Figura 41. Espectre RMN ¹³C epòxid d'oli d'oleat de metil

A la vista dels resultats obtinguts podem afirmar que la reacció d'epoxidació de l'oleat de metil s'ha completat amb èxit ja que n'és evident la presència de grups epòxid. A l'espectre IR s'observa una senyal a 840 cm⁻¹ que correspon al grup epòxid, la qual no apareixia en l'espectre de la mostra tractada. A més, a 3462 cm⁻¹ tenim una senyal aguda que pertany al grup -OH, indicatiu d'un possible hidròlisis. Pel que fa als espectres RMN, tots dos demostren la no presència del grup vinílic en el producte degut a la desaparició de les senyals entre 5,1 i 5,6 ppm en l'espectre del protó i al voltant de 130 ppm en l'espectre del carboni. Altrament l'aparició de dos noves senyals al voltant de 2,8 ppm en l'espectre del protó i a 57 ppm en el del carboni pertanyents a l'anell oxirà confirmen les hipòtesis anterior. El valor obtingut de la integració de la senyal pertanyent al anell oxirà mostra dos àtoms d'hidrogen, valor raonable en referència al nombre d'insaturacions que presenta l'oleat de metil. D'altra banda, els espectres RMN obtinguts no confirmen la suposició d'una possible hidròlisis del epòxid.

4. Estudi econòmic

En el present apartat s'estimarà el cost econòmic del projecte tenint en compte els costos de reactius, despeses de material i aparells utilitzats, consum elèctric i d'aigua i personal implicat.

4.1. Cost dels reactius

En el cost de reactiu (taula10) es detallen les quantitats, els proveïdors i el cost dels reactius utilitzats en el projecte.

Taula 10. Desglossament de costos de reactius utilitzats

Nom producte	Nom proveïdor	Preu unitari	Quantitat utilitzada	Preu total (€)
Oli de llinosa	Natursoy	4,50 €/kg	60,24 g	0,27
Oli de soja	Biolasi	0,705 €/kg	60,24 g	0,04
Oli d'oliva	Carbonell	2,704 €/kg	60,24 g	0,16
Oli de blat de moro	Asua	1,157 €/kg	60,24 g	0,07
Oli de gira-sol	Dia %	0,880 €/kg	60,24 g	0,05
Oli de palma	Deganim	0,803€/kg	60,24 g	0,05
Tiosulfat sòdic	Panreac	26,45 €/1000g	2,73 g	0,07
Iodur de potassi 10% p/v	Panreac	112,70 €/500g	28 g	6,31
Reactiu de Hanus 0,1M	Panreac	73,05 €/1000ml	140 ml	10,28
Tetraclorur de carboni	Panreac	136,50 €/2,5L	60 ml	3,28
Almidó 1% p/v	Panreac	15,11 €/250ml	14 ml	0,85
Peròxid d'hidrogen 30% p/v	Merck Millipore	4,80 €/500ml	420 ml	4,03
Àcid fòrmic 98% p/p	Panreac	49,26 €/1000ml	42 ml	2,07
Àcid acètic glacial	Panreac	32,35 €/1000ml	120 ml	3,88
Violeta cristall 0,5% en àcid acètic	Panreac	16,50 €/100ml	16 ml	2,64
Clorobenzè	Panreac	79,64 €/1000ml	320 ml	25,48
			Total	59,53 €

El bicarbonat sòdic, terbutil-metil-eter i el carbonat sòdic anhidre no es veuen reflectits en el cost dels reactius ja que la quantitat utilitzada és tant petita que el seu cost es pot menysprear.

4.2. Cost per amortització del material i equipament

A continuació es presenta el cost per amortització dels aparells i materials utilitzats durant el projecte (taula 11). El valor amortitzable del material divers és una aproximació general de la suma dels costos de tot el material necessari emprat en les diferents determinacions.

Taula 11. Desglossament costos d'amortització de material i equipament

Equip	Valor amortitzable (€)	Vida útil (anys)	Temps d'utilització (dies)	Amortització (€)
Balança analítica	1300	10	30	10,68
Placa calefactora amb agitació magnètica (x2)	1500	10	30	24,66
Material divers laboratori	300	5	30	4,93
			Total	40,27€

4.3. Cost d'assaigs externes

El cost de les tècniques analítiques utilitzades, espectroscòpia infraroja i la de ressonància magnètica tant del protó com del carboni, es resumeix a continuació (taula 12).

Taula 12. Desglossament costos dels espectre IR i RMN

Assaig	Cost (€/prova)	Nº de proves	Preu total (€)
IR	25	14	350
RMN ¹ H	80	14	1120
RMN ¹³ C	80	14	1120
		Total	2590€

4.4. Cost del personal

El cost del personal és el cost de dedicació que li suposa a les persones implicades en el projecte. En aquest cas l'enginyer químic que realitza el projecte i el doctor en enginyeria química que el supervisa, dirigeix i tutortiza. En la taula 13 se'n detallen les hores invertides en el projecte i el salari mínim brut.

Taula 13. Desglossament cost de personal

	Nº hores per persona	Sou (€/persona·h)	Sou total (€)
Projectista	600	15	9000
Tutor	100	25	2500
		Total	11500 €

4.5. Cost d'aigua i electricitat

La realització del projecte en el laboratori també ha significat una despesa d'aigua i electricitat. A la taula 14 es detalla el cost de l'electricitat i l'aigua consumida durant els dies d'experimentació.

Taula 14. Desglossament cost d'aigua i electricitat

	Potència Màxima (W)	Temps (h)	Consum	Preu	Cost (€)
Placa calefactora amb agitació	1020	144	146,88 kW·h	0,132 €/KW·h	19,39
Electricitat general			350 KW·h	0,132 €/KW·h	46,2
Neteja de material			400 L	2,759 €/m ³	1,10
			Total		66,69€

El terme electricitat generals fa referència al consum elèctric generat pels aparells d'ús ordinari, balances, calefacció, ordinador, llum, etc. El càlcul s'ha realitzat suposant un consum de 0,1kW/m², en un espai de 30 m².

$$\frac{0,1 \text{ kW}}{\text{m}^2} \cdot 35 \text{ m}^2 \cdot 25 \text{ dies} \cdot \frac{4 \text{ h}}{1 \text{ dia}} = 350 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

4.6. Cost total

A partir dels apartats anteriors, el cost total s'ha calculat com la suma de tots els cost associats; costos de reactius, amortització de material i equips, proves externes, personal i electricitat i l'aigua.

Taula 15. Cost total projecte

Tipus de despesa	Cost (€)
Cost reactius	59,53
Cost amortitzacions	40,27
Cost d'assaigs externes	2590
Cost personal	11500
Cost aigua i electricitat	66,69
Total	14256,49

Tenint en compte l'impost de valor afegit (IVA) que és del 21%, el cost total d'aquest projecte ha estat de **17250,35€**.

5. Impacte Mediambiental

En el projecte desenvolupat, s'ha generat una quantitat molt petita de residus però alguns d'ells són perjudicials per al medi ambient. La consciència sobre l'impacte mediambiental de qualsevol projecte és de gran importància i és per aquest motiu que s'ha prestat especial cura en la classificació, deposició i/o recuperació dels diferents residus generats i la seva entrega a un tractador extern per via dels tècnics de laboratori del Departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB.

Dels diferents tipus de residus generats s'hi esmenta la seva procedència i classificació a la taula següent (taula 16).

Taula 16. Residus generats en la realització el projecte

Residu	Procedència	Classificació
Restes de la valoració de l'índex de iode	Determinació índex de iode	Productes orgànics halogenats
Restes de clorobenzè	Determinació índex de iode	Productes orgànics halogenats
Epòxid degradat	Síntesi epòxids	Productes orgànics no halogenats
Àcid bromhídric en àcid acètic	Determinació epòxid equivalent	Dissolucions àcides
Àcid fòrmic residual	Síntesi epòxids	Dissolucions àcides
Restes de peròxid	Síntesi epòxids	Destrucció amb iodur i classificar-ho com a dissolucions aquoses sense metalls pesants
Restes valoració epòxid equivalent	Determinació epòxid equivalent	Dissolucions àcides
Àcid acètic residual	Determinació epòxid equivalent	Dissolucions àcides
Restes d'olis i olis epoxidats	Totes les determinacions	Productes orgànics no halogenats
Material de vidre contaminat	Totes les determinacions	Contenedor vidre

Un altre punt important en l'impacte ambiental d'un projecte és la despesa ambiental generada. És per això que també s'han avaluat les emissions de CO₂ a l'atmosfera a partir del consum elèctric calculat prèviament. L'Oficina Catalana del Canvi Climàtic a cada kW·h de consum elèctric la generació de 267 g CO₂.

$$350kW \cdot h \cdot \frac{0,267kg CO_2}{1kW \cdot h} = 93,45 g CO_2$$

Les emissions de CO₂ generades en la realització del projecte són de **93,45 g**.

5.1.1. Mesures de prevenció, salut i seguretat al laboratori

Per tal d'evitar riscos al laboratori, s'ha treballa amb els següents equips de protecció personal: bata, guants i ulleres. D'aquesta manera s'evita l'exposició a esquitxos de substàncies químiques. A més a més, tots els assaigs i experiments s'han dut a terme dins d'una campana extractora, per minimitzar l'impacte sobre les persones.

6. Planificació

Tasques	Duració temporal (setmanes)																																		
	2014							2015																											
	Desembre	Gener							Febrer				Març				Abril				Maig				Juny				Juliol						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31					
Elecció tema TFG	█																																		
Registre TFG	█																																		
Recull bibliogràfic general		█																																	
Matrícula																																			
Inici projecte																																			
Experimentació																																			
Caracterització mostres																																			
Ànàlisis dels resultats obtinguts																																			
Redacció memòria																																			
Revisió memòria																																			
Lliurament TFG																																			
Defensa TFG																																			

Figura 42. Diagrama de Gant del temps dedicat en la realització del projecte

Conclusions

L'objectiu principal del projecte era la síntesis, avaluació i caracterització d'olis epoxidats, per tal de ser utilitzats en reaccions de polimerització. Ara un cop finalitzat el projecte, podem afirmar que hem complert els objectius establerts.

Dels diferents olis candidats s'han utilitzat aquells que complien amb els criteris establerts; oli de llinosa, soja, gira-sol, blat de moro, oliva i palma. La seva caracterització ens ha permès determinar-ne els grups funcionals present en la seva estructura així com també el grau d'insaturació de cada un, situant l'oli de llinosa al cap davant amb un índex de iode de 134 g I₂/100 g oli.

El mètode d'epoxidació i condicions utilitzades són factibles però és necessari un alt control de la temperatura i el temps de reacció per tal de que l'epoxidació es dugui a terme correctament. En general, els nostres resultats mostren una reacció d'epoxidació d'èxit ja que el rendiment aparent dels diferents epòxid obtinguts és elevat i molt pròxim al 100%, això contempla una alta proporció de carboni insaturat convertida a epòxids.

Les tècniques espectroscòpiques utilitzades, infraroja i la ressonància magnètica nuclear del protó i carboni 13, han sigut clau per la caracterització estructural dels productes obtinguts i confirmar l'aparició i desaparició, respectivament, de grup epòxid i el doble enllaç C=C. Gràcies a aquestes podem assegurar la presència d'epòxid en tots els productes i que amb les condicions d'epoxidació seleccionades s'ha aconseguint una epoxidació completa o gairebé completa en els epòxids de blat de moro, oliva i gira-sol, l'epoxidació parcial dels epòxids de llinosa i soja i la degradació de l'anell oxirà en l'epòxid de palma. Resultats força raonables si tenim en compte el grau d'insaturació de cada un d'ells. Aquest fet es podria haver evita escollint per cada una dels olis unes condicions de reacció diferents però en aquest no era l'objectiu del projecte i tampoc teníem el temps suficient per dur a terme aquest estudi. Tanmateix, també podem concloure que tot i la seva epoxidació parcial l'epòxid d'oli de llinosa és el que presenta un major nombre de grups epòxid amb un índex d'epòxid de 0,416 nombre de grups epòxid en 100 g de resina.

L'epoxidació de l'oleat de metil amb un rendiment aparent del 87,8% també mostra presència d'epòxid i una reactivitat similar a la de l'epòxid d'oli d'oliva.

Finalment, afegir que ens hagués agradat informar o fins i tot mostrar polímers sintetitzats a partir dels productes obtinguts ja que una de les motivacions per les quals s'ha realitzat el projecte. A dia d'avui, i a causa del temps que actualment es dedica a un projecte de grau, la nostra companya de doctorat ha estat treballant en les reaccions de polimerització però encara no ha obtingut resultats positius.

Agraïments

En primer lloc, agrair al meu tutor Dr. Jordi Bou Serra per donar-me la oportunitat de realitzar aquest projecte, la seva comprensió, paciència i hores dedicades.

També donar les gràcies al Dr. Jose Ignacio Iribarren Laco per explicar-me i facilitar-me tota la informació i material necessari en una de les determinacions realitzades en el projecte.

Finalment, als meus pares, germanes i família en general per la confiança dipositada en mi, la qual m'ha ajudat a no baixar el braços per poder abastar tot el projecte i el repte que això suposava per a mi.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] S. Sankaranarayanan and K. Srinivasan, "Carbon dioxide - A potential raw material for the production of fuel, fuel additives and bio-derived chemicals," *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.*, vol. 51, pp. 1252–1262, 2012.
- [2] D. K. Schneider, "Three atoms for a clean future," *Bayer AG, Commun. Leverkusen*, 2012.
- [3] S. F. Ukuoka, M. T. Ojo, H. H. Achiya, M. a Minaka, and K. H. Asegawa, "Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for Polycarbonate Production from CO₂ without Using Phosgene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 39, no. 2, pp. 91–114, 2007.
- [4] D. Darensbourg, "Salen Metal Complexes as Catalysts for the Synthesis of Polycarbonates from Cyclic Ethers and Carbon Dioxide," *Dep. Chem. Texas A&M Univ.*, vol. 245, pp. 1–27, 2012.
- [5] J. . Matzger, M. A. . Meier, and U. . Schubert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science," 2009.
- [6] F. . Güner and A. . E. Y.Yagci, "Polymers from trygliceride oils," *Prog. Polym. Sci.*, pp. 633–670, 2006.
- [7] L. . Cocks, *Laboratory handbook for oil and fat analysts*, Academic p. Londres, Reino Unido, 1973.
- [8] "BOTANICA-ONLINE." [Online]. Available: <http://www.botanical-online.com/>. [Accessed: 16-Apr-2015].
- [9] R. Thornton Morrison and R. Neilson Boyd, *Química Orgánica*, Addison-We. Wilginton, Delaware, E.U.A, 1990.
- [10] B. Rangarajan, "Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of sybean oil.," *J. Am. oils Chem.*, pp. 1161–1169, 1995.
- [11] A. Gerabase, "Epoxidation of soybean oil by the methyltioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ catalytic biophasic system.," *J. Am. oils Chem.*, pp. 179–181.
- [12] L. A. Boyac´ and Á. A. Beltrán, "Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado in situ mediante catálisis homogénea.," *Ing. e Investig.*, 2009.
- [13] "Ciencia i tecnología de los materiales poliméricos," *Inst. las ciencias i Tecnol. polímeros*, vol. II, no. Madrid,España, 2004.
- [14] K. Hill, *Fats and oils as oleochemical raw materials.*, Pure and A. 2000, pp. 1255–1264.

- [15] E. Armelin, A. Cadenato, A. Farran, Mo. García Álvarez, and M. Martínez Martínez, "Espectroscopía de infrarrojo," *ETSEIB, UPC*. [Online]. Available: <http://www.eq.upc.edu/estudios/material-docente/recursos/espectroscopia-de-infrarojo>. [Accessed: 10-Mar-2015].
- [16] A. Vidal Minobis, L. Montoro Moreno, and J. Camps Soler, "Estudi de tècniques espectroscòpiques d'anàlisi químic.," *Esc. politècnica Super. UdG*, 2013.
- [17] "Espectrometría infrarroja." [Online]. Available: http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja. [Accessed: 10-Mar-2015].
- [18] "Espectrometría de resonancia magnética nuclear." [Online]. Available: http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_resonancia_magntica_nuclear. [Accessed: 10-Mar-2015].
- [19] "Tema 10. espectroscopia de resonancia magnética nuclear.," *Fundamentos química orgánica*.
- [20] "Practica N^o6. Determinación del índice de yodo en aceites i pinturas al aceite," *ETSEIB, UPC*.
- [21] J. G. Dorsey, G. F. Dorsey, a. C. Rutenberg, and L. a. Green, "Determination of the epoxide equivalent weight of glycidyl ethers by proton magnetic resonance spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 49, no. Figure 1, pp. 1144–1145, 1977.
- [22] D. Ratna, "Epoxy Resins," *Handb. Thermoset Resins*, pp. 155–174, 2009.

Bibliografia complementària

A.E. Bailey, "Aceites y grasas industriales," Reverté. Buenos Aires, Argentina, 2001.

B.M. Abdullah, J. Salimon, "Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: catalysts, methods and advantatges", Faculty of science and technology of Malaysia. 2010.

B. de Guillebon, "Bioplásticos", Remar. Setembre 2011.

FAOSTAT: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QD/S> [últim accés: 16-Abr-2015]

G. Vlahov, "Application of RMN to the study of olive oils". Istituto Sperimentale per la Elaiotecnica, Pescara, Italia, 1999.

M.A.R. Meier, J.O.Metzer, O.S. Schbert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science", Chemical Society Review, 2007.

OFICINA CATALANA PEL CANVI CLIMÀTIC: <http://canviclimatic.gencat.cat/ca/> [últim



accés: 25-Jun-2015]

OLIMERCA. “Referencias de precios de aceites de oliva, aceites vegetals y derivados”.
<http://www.olimerca.com/precios> [últim accés: 8-Feb-2015]

Panreac Applichem Productes: <http://www.panreac.es> [últim accés: 18-Jun-2015].

SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi [últim accés: 20-Jun-2015].

T. Saurabh, M. Patraik, S.L. Bhagt, V.C. Reng, “Epoxidation of vegetalbe oils: a review”,
Departament of chemical Engineering collage of engineering and technology, Maharashtra
state, India.