

Resum

En aquesta Tesi Doctoral s'han desenvolupat diverses rutes catalítiques per a l'obtenció de productes químics d'alt valor afegit i d'interés per a la indústria alimentària, farmacèutica i petroquímica del plàstic, baix els principis de la *Química Verda* i mitjançant catalitzadors heterogenis químics i enzimàtics. En concret, s'ha desenvolupat la hidròlisi enzimàtica de la naringina (un flavonoide àmpliament present en els residus cítrics) per a l'obtenció dels flavonoides prunina i naringenina, que presenten aplicació farmacològica o alimentària. Per tant, s'ha purificat de manera simple i només en un pas la naringinasa comercial del fong *Penicillium decumbens* i s'ha obtingut un enzim purificat que permet l'obtenció selectiva del flavonoide cítric prunina. Aquestes enzims, el comercial i el purificat, s'han immobilitzat covalentment sobre un suport orgànic (òxid de grafè) i una zeolita bidimensional (ITQ-2) modificada amb grups aldehyd en la seva superfície. S'han caracteritzat els derivats enzimàtics obtinguts mostrant una alta estabilitat tèrmica i una major afinitat pel substrat que l'enzim lliure. Els derivats enzimàtics s'han implementat amb èxit en la hidròlisi de la naringina i s'han obtingut altes conversions i selectivitats. A més, la naringinasa immobilitzada sobre la zeolita ITQ-2 s'ha aplicat al tractament de suc d'aranja per a reduir el seu sabor amarg (en part degut a la presència de naringina) mitjançant un procés en reactor continu de llit fix. S'ha mostrat que es pot mantenir durant almenys 300 h l'activitat catalítica de l'enzim immobilitzat, obtenint-se altes quantitats de sucres alliberats, la conseqüent pèrdua del sabor amarg i, a més, augmentant la capacitat antioxidant del suc d'aranja.

S'ha desenvolupat un procés quimioenzimàtic per a l'obtenció d'alcohols quirals amb aplicació farmacològica, mitjançant un procés en continu i en dos passos (oxidació-reducció). En un primer pas, s'ha dut a terme l'oxidació de Oppenauer de l'alcohol racèmic utilitzant la zeolita Zr-Beta i, acetona com a acceptor d'hidrurs, obtenint-se la corresponent cetona proquiral i isopropanol com subproducte. En un segon pas, s'ha realitzat la reducció enantioselectiva de la cetona proquiral utilitzant l'enzim alcohol deshidrogenasa (ADH) immobilitzada electrostàticament sobre la zeolita ITQ-2 i el isopropanol produït en el primer pas com a regenerador del cofactor enzimàtic, obtenint-se alts rendiments i enantioselectivitats als alcohols quirals (R o S). S'ha mostrat que tots dos sistemes catalítics són altament actius, selectius i estables, així, es possible mantenir durant almenys 100 h rendiments majors del 90 % en reactors continus de llit fix per separat. Finalment, s'han combinat totes dues etapes en continu que s'han mantingut operatives durant almenys 40 h, obtenint-se rendiments a l'alcohol quiral majors del 90 %.

S'ha desenvolupat un procés quimioenzimàtic en continu i en dues etapes per a l'obtenció de dièsters del 2,5-bis(hidroximetil)furà (BHMF) a partir del 5-hidroximetilfurfural (HMF), útils com a plastificants en la indústria de polímers. La primera etapa consisteix en la reducció quimioselectiva del HMF utilitzant un catalitzador basat en nanopartícules de cobalt recobertes de carboni, obtenint-se alts rendiments i selectivitats al BHMF. En la segona etapa, s'ha esterificat/transesterificat el BHMF, utilitzant l'enzim

lipasa immobilitzada (Novozym 435). S'ha dut a terme l'optimització de totes dues etapes per separat (temperatura, pressió d'hidrogen, dissolvent, compost dador de grups acil, etc.) en reactors discontinus i continus de llit fix. S'ha mostrat que el dissolvent òptim del primer pas és el metanol, amb el qual s'han obtingut alts rendiments i selectivitats a BHMF aproximadament 90 %. A més, s'ha mostrat que el dissolvent utilitzat i el compost dador de grups acil influeixen en la desactivació enzimàtica. La optimització del disolvent i el compost dador de grups acil han permet obtindre rendiments d'aproximadament el 90 % de dièsters en el procés quimioenzimàtic global, mantenint-se l'activitat i selectivitat del procés en continu durant almenys 60 h.