



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO
DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)



TESIS DE MÁSTER

QUÍMICA SOSTENIBLE

PREPARACIÓN DE SURFACTANTES A PARTIR
DE MOLÉCULAS PLATAFORMA DERIVADAS DE
LA BIOMASA, EN PRESENCIA DE
CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Valencia, Junio 2017

Realizada por:

Laura Stefanini

Directoras de Tesis:

Dra. María José Climent Olmedo

Dña. Andrea García Ortiz

Agradecimientos

Al Instituto de Tecnología Química (ITQ) por la oportunidad de desarrollar este trabajo.

A mis directoras de la Tesis Final de Máster, la Dra. María José Climent Olmedo y Dña. Andrea García Ortiz, y a la Dra. Sara Iborra Chornet por ayudarme y aconsejarme durante el desarrollo de este trabajo de investigación, además de despertar en mí el entusiasmo por la investigación.

Quiero agradecer también el apoyo de mis compañeros y amigos, y el apoyo incondicional de mi familia.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Desarrollo Sostenible	1
1.2 Química Verde	1
1.3 Química Fina	4
1.4 Catálisis Heterogénea	6
1.4.1 Zeolitas	7
1.4.1.1 Clasificación de las zeolitas	9
1.4.1.2 Naturaleza de los centros ácidos	12
1.4.1.3 Relación Si/Al	13
1.4.1.4 Zeolita Beta	14
1.5 Procesos Multietapa	16
1.6 Biomasa	17
1.6.1 5-Hidroximetilfurfural	19
1.6.2 Glicerol	21
1.7 Surfactantes	23
1.7.1 Determinación de la capacidad tensoactiva: valor HLB	25
1.7.2 Biodegradabilidad de los surfactantes	28
2. OBJETIVOS	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1 Reacción de Eterificación	31
3.2 Reacción de Acetalización	32
3.3 Proceso Multietapa	38
3.3.1 Proceso multietapa utilizando diferentes alcoholes grasos	41
3.4 Capacidad de los gliceril acetales de 5-alcoximetilfurfural como moléculas surfactantes	46
4. PARTE EXPERIMENTAL	49

II

4.1 Materiales y Métodos _____	49
4.1.1 Resonancia magnética nuclear (RMN) _____	49
4.1.2 Espectroscopía infrarroja (IR) _____	50
4.1.3 Cromatografía de gases _____	51
4.1.3.1 Cálculo del balance molar _____	52
4.1.4 Espectrometría de masa (CG-MS) _____	53
4.2 Preparación de los Catalizadores _____	53
4.3 Reacción de eterificación del HMF con <i>n</i> -octanol _____	53
4.4 Reacción de acetalización del éter 5-(octiloximetil)-2-furfural con glicerina _____	54
4.5 Reacción multietapa para la obtención de los gliceril acetales 5- (alquinoximetil)-2-furfural _____	55
4.6 Purificación de los Productos _____	56
4.7 Datos espectroscópicos de los compuestos implicados _____	56
5. CONCLUSIONES _____	61
6. BIBLIOGRAFÍA _____	63
7. ANEXOS _____	71

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Desarrollo Sostenible

El concepto de Desarrollo Sostenible también denominado informe de Brundtland^[1], fue introducido por la Comisión Mundial para el Medio Ambiente y Desarrollo (World Commission on Environment and Development) en 1987, y fue definido como "aquel que satisface las necesidades esenciales de la generación presente sin comprometer la capacidad de satisfacer las necesidades de las generaciones futuras". Posteriormente, se aprobó la Ley de Prevención de la Contaminación (Pollution Prevention Act, 1990) en Estados Unidos, con el fin de señalar unas normas de conducta en materia de prevención o reducción de la contaminación, siendo su objetivo principal la salud humana y la protección del medio ambiente.

1.2 Química Verde

La "Química Verde" es una nueva y revolucionaria forma de enfocar la síntesis de nuevas sustancias químicas,^[2-7] que tiene como objetivo realizar una química más amigable con la salud y el medio ambiente. La idea básica consiste en introducir en la fase de diseño y desarrollo de nuevos productos o materiales, previsiones sobre su potencial impacto en la salud y el medio ambiente y desarrollar alternativas que minimicen dicho impacto.^[8]

El simple hecho de tener en consideración el posible impacto que puede implicar una nueva sustancia, ya sea a nivel ambiental o humano, supone una diferencia clave con respecto a la química convencional. Este nuevo enfoque de la química, desde la misma fase de diseño y desarrollo de las nuevas sustancias se tiene en cuenta el potencial impacto que representan los métodos tradicionales para ofrecer alternativas más saludables y/o sustentables.

Las alternativas buscan eliminar esos efectos perjudiciales o minimizarlos, con lo que su aportación abre una ventana a la esperanza, en este mundo, colonizado por la química como agente polucionador que además amenaza la salud de las personas y/o de los animales desde los lugares más cotidianos y al mismo tiempo insospechados.

No obstante, como explica Kenneth Doxsee, investigador de la Universidad de Oregon, en Estados Unidos, la química orgánica también ayuda a prevenir la contaminación mediante soluciones científicas que tienen un sin fin de aplicaciones.

El concepto de la Química Verde fue introducido por Anastas en 1991 y desde entonces, se ha convertido en la guía principal para el desarrollo de procesos químicos en todos los sectores de la industria. En general, se compone de 12 principios^[9], formulados originariamente por Anastas y Warner^[10] que se deben adaptar cuando un proceso está siendo desarrollado o actualizado, con el fin de asegurar la sostenibilidad y minimizar en la medida de lo posible el impacto ambiental.

Los doce principios de la Química Verde se resumen a continuación:

1. **Prevención:** Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de eliminarlo una vez que se haya formado.
2. **Economía atómica:** Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.
3. **Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida:** Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. **Generar productos eficaces pero no tóxicos:** Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
5. **Reducir el uso de sustancias auxiliares:** Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos

para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

6. **Disminuir el consumo energético:** Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
7. **Utilización de materias primas renovables:** La materia prima a de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. **Evitar la derivatización innecesaria:** Se evitará, en lo posible, la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
9. **Generar productos biodegradables:** Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
10. **Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real:** Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
11. **Minimizar el potencial de accidentes químicos:** Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.
12. **Empleo de métodos catalíticos:** Se emplearán catalizadores eficientes, selectivos y reutilizables en la medida de lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

En resumen, el desarrollo de procesos bajo los principios de la Química Verde conlleva a una reducción de los productos de desecho, del tratamiento de éstos así como de su almacenamiento y por tanto, una reducción de gastos. También evitando el uso de disolventes o reactivos intermedios además de aumentar la eficiencia de los procesos, los hace menos costosos económicamente. Por otra

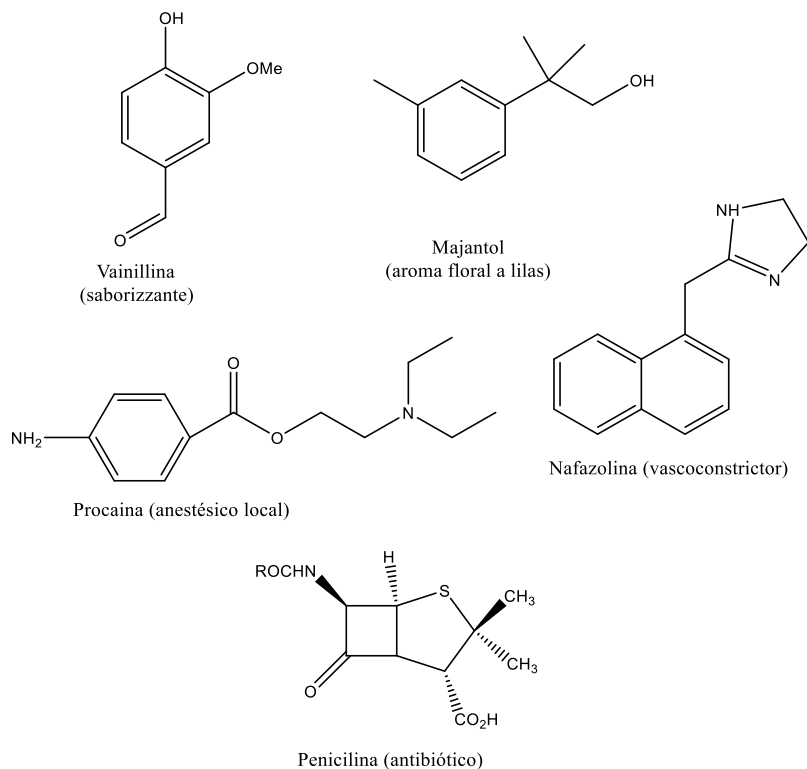
parte, el empleo de catalizadores ofrece una disminución de la energía necesaria para llevar a cabo el proceso, lo cual supone una reducción de coste de los procesos industriales.

1.3 Química Fina

La “Química Fina” se define como una parte de la Química dirigida hacia la obtención de productos con volúmenes de producción limitados y con un alto valor añadido, debido a su gran complejidad estructural y a los procesos sintéticos que los originan.^[11,12]

Desde 1980, muchas industrias químicas han orientado su investigación hacia la preparación de productos más especializados con alto valor añadido: compuestos orgánicos con estructuras complejas, polifuncionales, que pueden contener heteroátomos (O, S, N, P etc.), y que se producen en volúmenes limitados 20-400 Tm/año. Algunos ejemplos de productos y sus usos se presentan en el Esquema 1.

Esquema 1: Ejemplo de productos de Química Fina



Los productos de Química Fina pueden englobarse en diferentes sectores de la industria química, como por ejemplo en:

- Pinturas
- Aromas, perfumes e ingredientes para cosméticos
- Antioxidantes e inhibidores de la corrosión
- Pesticidas
- Colorantes y pigmentos
- Tensoactivos
- Fármacos
- Intermedios y productos de reacción
- Aditivos alimentarios

El alto valor añadido es debido, principalmente, a la síntesis compleja de este tipo de productos, por la coexistencia de varios grupos funcionales, y por la necesidad de obtener productos con alta quimio-, regio-, e incluso estereoselectividades. Como consecuencia, la selectividad de cada etapa y la selectividad final de un producto son determinantes. Por lo general, y dado los altos puntos de ebullición y la limitada estabilidad térmica de este tipo de compuestos, se prefieren, para su síntesis, reacciones en fase líquida y a temperaturas moderadas. Por otro lado, y a diferencia de los productos a gran escala que utilizan procesos en continuo, los procesos de Química Fina suelen ser discontinuos (reactores en “batch”) y con carácter multioperacional.

Sin embargo, la elevada pureza requerida y los numerosos pasos sintéticos, conllevan también a la generación de una cantidad significativa de productos secundarios y a un elevado valor del factor E, que representa la cantidad de subproductos generado (en kg) por kg de producto deseado.^[13,14] En la Tabla 1 se presentan valores del Factor E de algunos sectores industriales.

Tabla 1: Factor E por diferentes sectores industriales

Sector Industrial	Producción anual (t)	Factor E (kg desecho/kg producto)
Refino del petróleo	10^6 - 10^8	<0.1
Productos químicos de base	10^4 - 10^6	<1-5
Química fina	10^2 - 10^4	5-50
Industria farmacéutica	10 - 10^3	25-100

1.4 Catálisis Heterogénea

La catálisis es una de las herramientas fundamentales de la Química Sostenible. Un catalizador se define como la sustancia capaz de aumentar la velocidad de reacción sin ser consumida durante el proceso. Su empleo no solo aumenta la velocidad de una reacción y permite que ésta se pueda llevar a cabo con un menor aporte energético, (Figura 1) sino que además otro aspecto muy importante es que el catalizador puede aumentar la selectividad al producto deseado, disminuyendo así, la generación de subproductos y por lo tanto, el valor del factor E, lo que se traduce, en definitiva, en un gran beneficio medioambiental y económico.^[15]

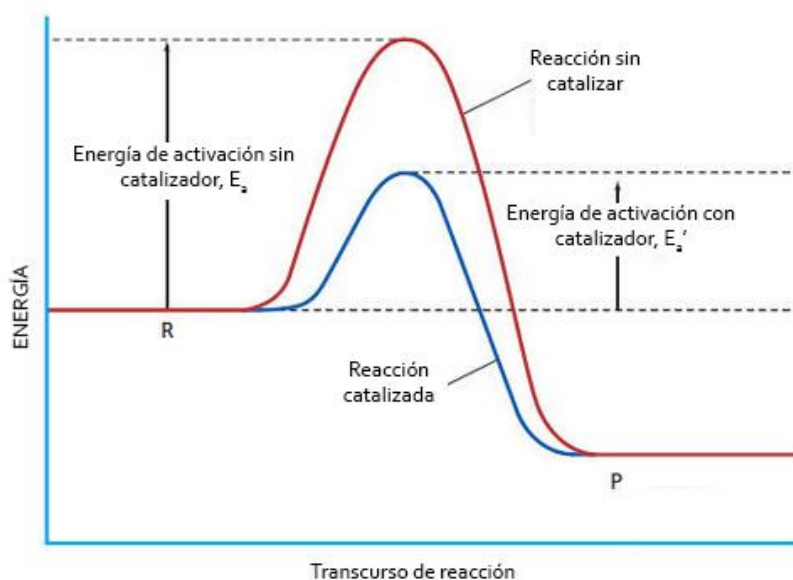


Figura 1: Energía de activación de una reacción frente al tiempo, con y sin catalizador

En efecto, en las últimas décadas han aumentado mucho las regulaciones medioambientales y con ello la necesidad de planteamientos alternativos en las distintas tecnologías industriales, como por ejemplo el desarrollo de nuevos catalizadores, más eficientes y más selectivos.^[13]

Aproximadamente el 95% de los catalizadores heterogéneos empleados en la industria se utilizan en procesos petroquímicos o de refinería y solo un 3-5% en la industria de la Química Fina.^[16]

Aunque en general, la actividad y el uso de los catalizadores homogéneos son mayores que la de los catalizadores heterogéneos, la utilización de estos

catalizadores sólidos presenta un mayor interés dentro de la industria química y de la Química Verde debido a un gran número de ventajas; como:

- Manejo cómodo y seguro, sin problemas de corrosión de los equipos.
- Separación sencilla, recuperación del catalizador siendo posible su reuso o su regeneración.
- Ausencia de vertidos contaminantes.
- Posibilidad de diseñar un catalizador “a medida” en función de las necesidades de una reacción concreta (control del número de centros activos, distribución de su fuerza ácida o básica y selectividad de forma, y propiedades de adsorción).
- Posibilidad de diseñar catalizadores multifuncionales que permitan que el mismo catalizador pueda llevar a cabo diferentes etapas en un mismo sistema de reacción bajo las mismas condiciones de reacción (procesos multietapa), disminuyendo así el tiempo de funcionamiento y la cantidad de residuos producidos ya que se evita el aislamiento y la purificación de los compuestos intermedios.

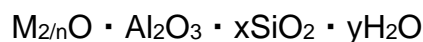
Por todo ello, en los últimos años se viene trabajando intensamente en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos que permitan su utilización en procesos de Química Fina con elevada selectividad.^[17-19]

A continuación se presentan los catalizadores de interés para la realización del presente trabajo.

1.4.1 Zeolitas

Las zeolitas se definen como aluminosilicatos cristalinos microporosos con canales y cavidades de dimensiones moleculares.^[20] La estructura primaria está construida por una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- unidos entre sí compartiendo los vértices a través de átomos de oxígeno.

La composición química de las zeolitas se puede representar de una manera general con la fórmula:



siendo M uno o varios cationes de compensación de carga con valencia n, $x > 2$ e $y > 1$.

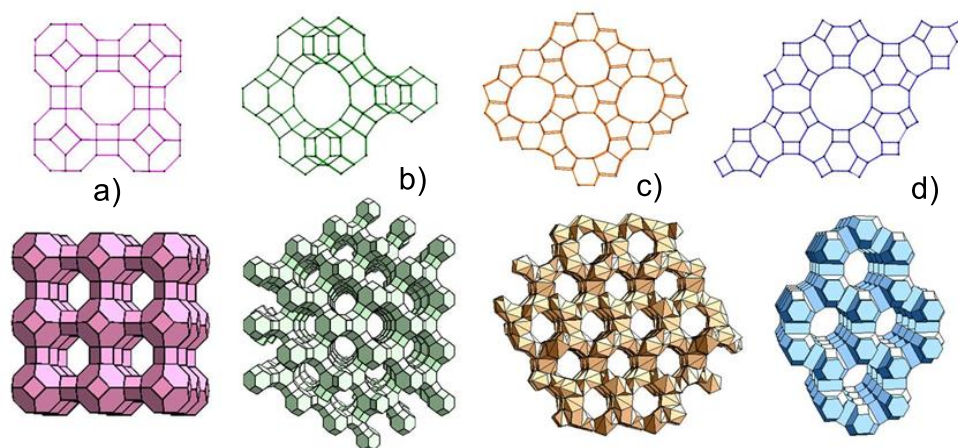


Figura 2: Ejemplos de estructuras zeolíticas: a) zeolita A, b) zeolita Y, c) zeolita L y d) ZSM-5

Como se ha comentado, la creciente preocupación medioambiental y la promoción de los procesos verdes, están forzando la sustitución de los catalizadores homogéneos tradicionales por otros de naturaleza sólida. En este sentido, catalizadores heterogéneos, como las zeolitas, pueden ser considerados como catalizadores verdaderamente verdes, debido a su naturaleza benigna desde un punto de vista medioambiental.

Sin embargo, el uso de zeolitas para procesos catalíticos está poco desarrollado, en términos generales se puede decir que, solo el 20% del consumo de zeolitas se utilizan en procesos catalíticos, mientras que el 70% se utilizan en la industria de los detergentes y el resto, 10%, como adsorbentes.^[21] A pesar de estos datos de consumo, las aplicaciones catalíticas son, en términos de valor de mercado, las más importantes. De hecho, solo la industria del craqueo catalítico ya representa más de un 95%.^[22]

Las zeolitas poseen ciertas peculiaridades que las hacen materiales únicos en su utilización como catalizadores. Las principales propiedades de estos sólidos están relacionadas con su topología, morfología, y composición química, lo que proporciona como resultado una elevada área superficial, alta capacidad de adsorción, y la posible modulación de las propiedades químicas de los centros activos mientras que, la presencia de campos eléctricos fuertes y efectos de confinamiento en el interior de los poros puede conducir a la preactivación de los reactivos.^[23]

En catálisis ácida resultan ser especialmente interesantes, ya que ofrecen la posibilidad de controlar su composición química y, por lo tanto, su acidez y sus

propiedades de adsorción. Otra característica de interés es la elevada estabilidad termal e hidrotérmica que presentan.^[24]

Además, sus canales microporosos, con dimensiones en el rango de muchas de las moléculas, proporcionan a las zeolitas selectividad de forma hacia reactivos, productos o estados de transición, lo que les permite actuar como verdaderos tamices moleculares.^[25]

Para obtener catalizadores zeolíticos adecuados con propiedades ácidas, bifuncionales o básicas, el material inicial debe ser modificado y diseñado para la reacción prevista.

En el caso de las zeolitas ácidas, es importante distinguir entre los siguientes parámetros:

- La naturaleza química de los centros ácidos en una zeolita, esto es, los centros de tipo Brønsted y Lewis.
- La concentración o densidad de estos centros.
- La fortaleza y distribución de los centros ácidos.
- La accesibilidad de los centros, pudiendo estar localizados en la superficie externa, dentro de los microporos y en las cavidades de la red de la zeolita.

1.4.1.1 Clasificación de las zeolitas

La IZA (International Zeolite Association)^[26] es el organismo encargado de asignar un código de tres letras a todas las estructuras zeolíticas que se van descubriendo.

Para describir tales estructuras se recurre a las unidades de construcción secundarias (Secondary Building Units, SBU)^[27] que son las agrupaciones de tetraedros más pequeñas con las que se puede construir todas y cada una de las diferentes estructuras.

Las zeolitas se pueden clasificar según el número de átomos de oxígeno puente, creando la siguiente división:

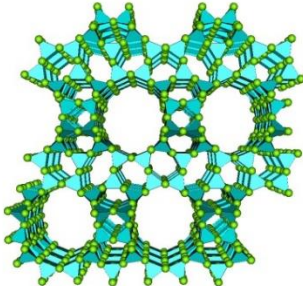
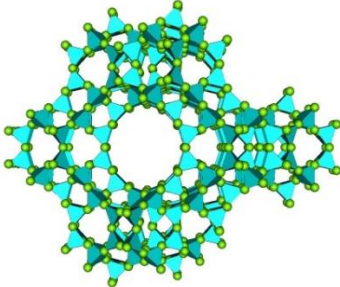
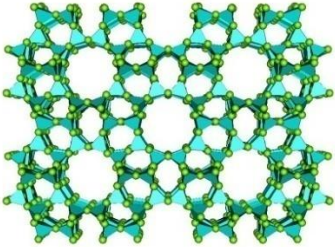
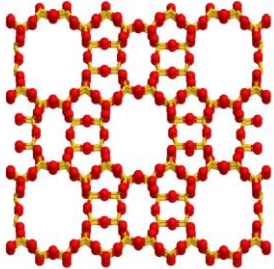
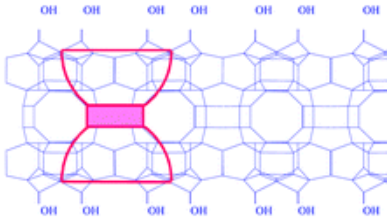
- **Zeolitas de poro pequeño** (4 Å): compuestas por 8 tetraedros, como por ejemplo la ferrierita.

- **Zeolitas de poro medio** (5-5.5 Å): formada por ventanas de anillos de 10 miembros. La MCM-22 y la ZSM-5 forman parte de este grupo.
- **Zeolitas de poro grande** (7-8 Å): con anillos de 12 miembros. En este grupo encontramos ejemplos tales como la Mordenita, la zeolita Beta, y la Y.
- **Zeolitas de poro extra-grande:** de anillos de 14-18 miembros. Como la ITQ-54.

Únicamente, las zeolitas de poro medio o superior permiten la incorporación de moléculas orgánicas con interés en procesos de Química Fina y en la Tabla 2 se presentan algunas de éstas.

Otra manera de clasificar las zeolitas sería atendiendo a la dimensionalidad de los canales, es decir, si los canales se disponen en una, dos o tres dimensiones del espacio.

Tabla 2: Clasificación de algunas zeolitas según el tamaño de los poros

Zeolita(IZA)	Estructura	Tamaño de poro	Sistema de canales
Beta (BEA)		Grande 6.6x6.7 Å [100] (12 MR) 5.6x5.6 Å [001] (12 MR)	Tridireccional
Y (FAU)		Grande 7.4x7.4 Å [111] (12MR) Con supercajas de 12 Å	Tridireccional
ZSM-5 (MFI)		Medio 5.6x5.3 Å [010] (10 MR) 5.1x5.5 Å [100] (10 MR)	Bidireccional
Mordenita (MOR)		Grande 6.5x7.0 Å [001] (12 MR) 3.4 x 4.8 Å [001] (8 MR)	Monodireccional
ITQ-2 (MWW)		Grande 7.0x7.0 Å (12 MR)	Bidireccional (deslaminada)

1.4.1.2 Naturaleza de los centros ácidos

En las zeolitas de tipo aluminosilicato, la sustitución isomórfica de átomos de Si en la red por átomos de Al, genera una carga formal negativa (-1).

Esta carga negativa se compensa mediante cationes metálicos o protones (H^+) extra-red formando centros débiles de tipo Lewis o centros fuertes de tipo Brønsted, responsables de la actividad catalítica de estos materiales. En las zeolitas ácidas, el anión de compensación es un protón que se conecta a los oxígenos puente de los tetraedros coordinados de la red de átomos de Si y Al formando el puente, Al(OH)Si presentado en la Figura 3.

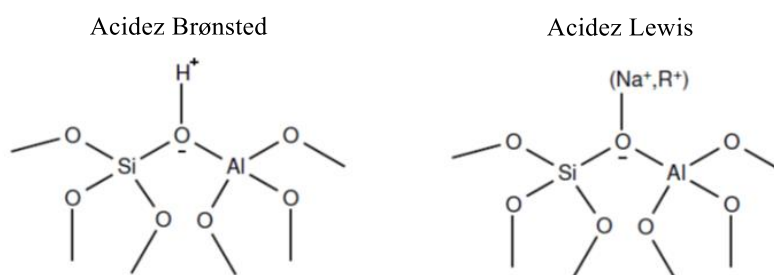


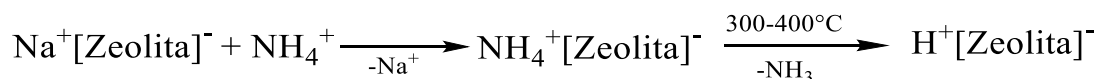
Figura 3: Centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis en una zeolita ácida

Los centros ácidos de tipo Brønsted son generados por los protones asociados y débilmente enlazados a las estructuras puente Al(OH)Si.

Para las zeolitas que están sustituidas por diferentes átomos metálicos (SiOHT, T = Al; Ga; Fe, etc.), éstos influyen en la fortaleza ácida de los protones puente, además de que el enlace Si-O-T, afecta a la carga parcial y a la fortaleza ácida.

El proceso de generación de centros ácidos de tipo Brønsted en las zeolitas se describe mediante el siguiente esquema: (Esquema 2)

Esquema 2: Generación de ácida de tipo Brønsted



La forma sódica de la zeolita se transforma mediante intercambio iónico a amónica, y finalmente por descomposición térmica del ion amonio y desorción de amoníaco, tiene lugar la formación del puente Al(OH)Si, dando luego a la zeolita con propiedades ácidas.

1.4.1.3 Relación Si/Al

En las zeolitas ácidas, el número total de centros ácidos está controlado por el número total de átomos de aluminio presentes en la red.^[28] La fortaleza ácida de cada centro depende de la composición de las sucesivas esferas de coordinación.^[29] Mediante cálculos teóricos se predice una variación en la densidad de carga del protón en función del número de Al en la segunda esfera y se deduce que la fortaleza ácida de un centro activo aumenta al disminuir el número de Al presentes en su segunda esfera de coordinación (NNN).^[30-32] Por lo tanto, la fortaleza ácida depende de la densidad de los centros y consecuentemente de la relación Si/Al. Además, dada una estructura de tipo zeolita, todos los centros ácidos deben ser equivalentes y exhiben la máxima acidez cuando los iones de Al están completamente aislados. La dependencia que existe entre la relación Si/Al y la distribución de fuerza ácida será que a medida que aumenta la cantidad de Al en la red, (menor relación Si/Al), se produce una disminución de la fortaleza de los centros ácidos aunque el número de estos aumenta como se muestra en la Figura 4.

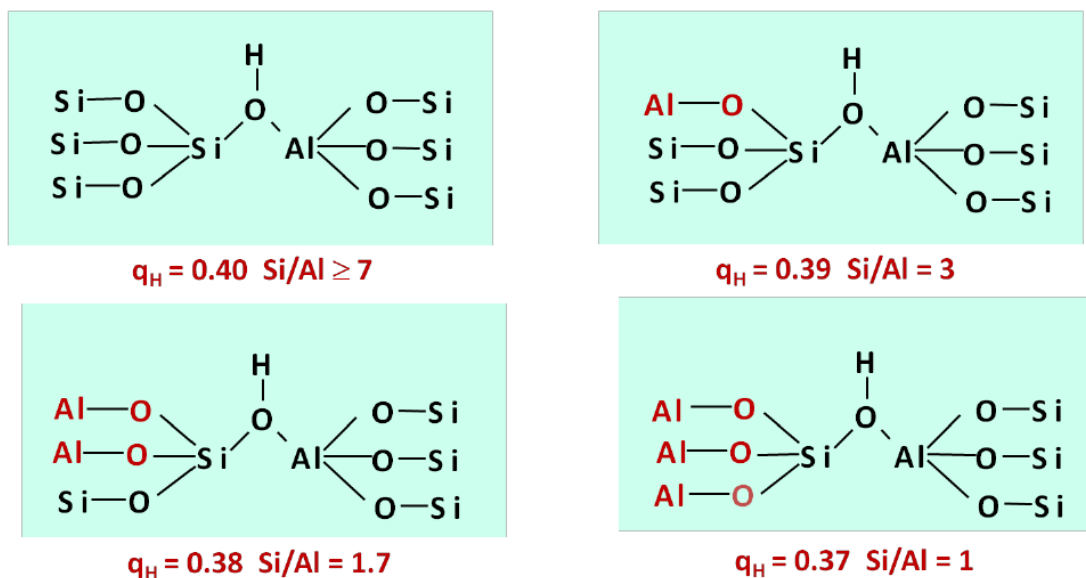


Figura 4: Fortaleza de los centros ácidos de tipo Brønsted

Además de la influencia de la relación Si/Al en las propiedades ácidas, las propiedades de adsorción (hidrofobicidad e hidrofiliidad) de la superficie del catalizador también depende del contenido de aluminio, lo cual afecta a la adsorción de moléculas polares o apolares en la zeolita ya que la densidad de

los átomos de Al en el interior de los microporos define una mayor o menor polaridad de los espacios interiores.^[33, 34] En general, la hidrofobicidad de estos materiales aumenta a medida que se incrementa la relación Si/Al.

La relación Si/Al puede ser determinada mediante la combinación de técnicas espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear en estado sólido para los núcleos ²⁹Si y ²⁷Al. Mientras que la medida de la acidez (Brønsted y Lewis) de las zeolitas se determina principalmente, mediante espectroscopía infrarroja de moléculas sonda como piridina.^[35] Esta combinación de técnicas da información acerca de la naturaleza, densidad, localización y entorno de los centros ácidos.

1.4.1.4 Zeolita Beta

La Zeolita Beta presenta una estructura tridireccional tipo BEA, como se muestra en la Figura 5, y tiene dos tipos de canales diferentes delimitados por anillos de 12 miembros que se cruzan entre sí^[36] Las dimensiones de los poros de una zeolita Beta son 6.6 x 6.7 Å, encontrándose los canales de mayor tamaño en una sola dimensión y los más pequeños en las otras dos dimensiones del espacio.^[37] La fórmula empírica de una zeolita Beta sin calcinar es:



donde x es al menos 1, y es mayor de 5 pero menor de 100, w es aproximadamente 4 y TEA representa al catión tetraetilamonio. La zeolita Beta se forma por cristalización de una mezcla de reacción que contiene a este ion (TEA). El catión tetraetilamonio es un ion orgánico cuya función es la de actuar como agente director de estructura en la síntesis. Ésta puede realizarse en un medio que contenga iones fluoruro (F^-) o en medios que contengan aniones hidroxilo (OH^-) como mineralizadores.^[38]

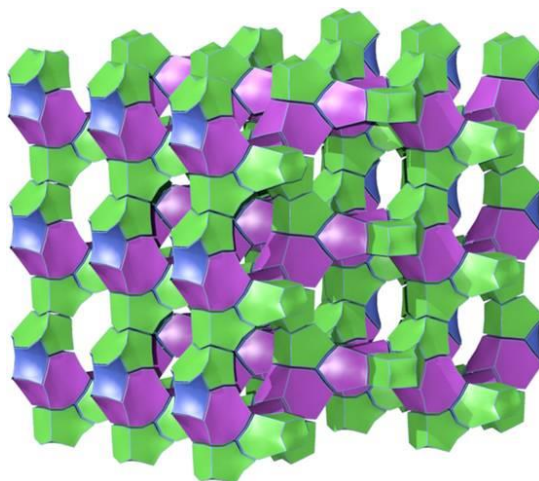


Figura 5: Estructura de la zeolita Beta

A diferencia de la zeolita Beta sintetizada en medio hidroxilo (Beta OH), en la síntesis en medio fluoruro se obtiene una zeolita Beta (Beta F) con un menor número de grupos silanoles (grupos $-\text{SiOH}$ superficiales) y, por lo tanto, menos defectos estructurales como se puede observar en el espectro RMN ^{29}Si en la Figura 6. De esto deriva también una diferencia en las propiedades de adsorción, la zeolita Beta fluorada presenta un carácter más hidrófobo. [39, 40]

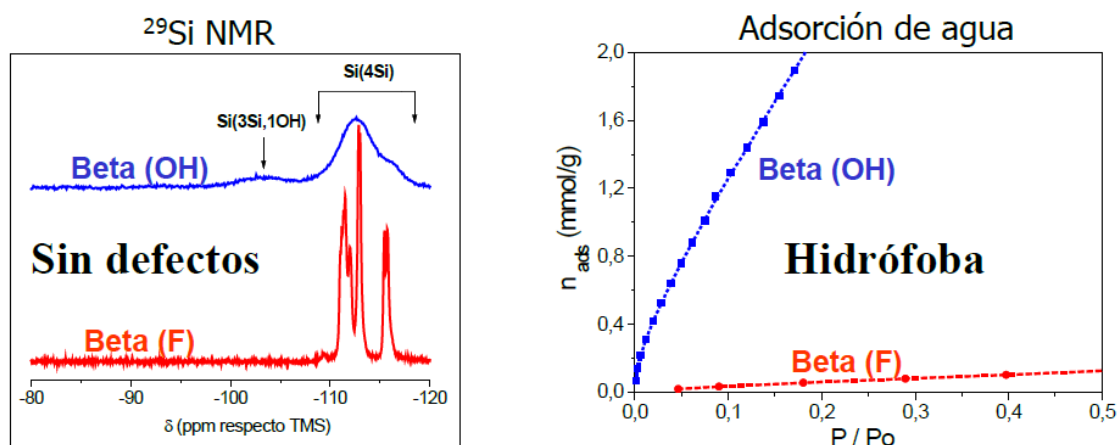


Figura 6: Caracterización de zeolita Beta sintetizada en medio fluoruro (Beta F) y hidroxilo (Beta OH)

Las propiedades de adsorción así como la acidez de la zeolita Beta F, han resultado ser óptimas para la preparación de compuestos de Química Fina, como por ejemplo la Fructona, (producto de interés en la industria de perfumes y saborizantes por su olor y sabor a manzana)^[41] y en obtención de surfactantes derivados del HMF.^[42]

Existe la posibilidad de sintetizar las zeolitas Beta en ausencia prácticamente de aluminio. De esta forma se obtienen materiales con una relación Si/Al extremadamente alta que puede alcanzar valores superiores a 150. La baja acidez que muestran estos materiales es debida a los grupos silanoles (-SiOH). Al finalizar la síntesis, las zeolitas Beta deben ser calcinadas a 580°C. Tras este proceso, las muestras obtenidas en medio F⁻ mantienen su cristalinidad mejor que las sintetizadas en medio básico. Esto se debe a que las muestras sintetizadas en medio F⁻ producen normalmente mayores tamaños de cristal, característica que ha sido atribuida al mayor poder mineralizador del anión F⁻ en comparación al OH⁻, causando una menor saturación y menores velocidades de nucleación.^[40]

1.5 Procesos Multietapa

Según la Química Verde es necesario desarrollar transformaciones químicas con la mayor selectividad posible y contribuir de esta manera a producir menos residuos. En este sentido, la incorporación de rutas sintéticas conocidas como procesos “multietapa” o “one pot” en las que de forma consecutiva se forman y se rompen varios enlaces sin necesidad de aislar los productos intermedios, satisface en gran parte esta necesidad.^[43]

Estas transformaciones secuenciales, no solo son estrategias elegantes de síntesis, sino que son sistemas ecoeficientes, que contribuyen a un ahorro significativo de recursos y energía, y con un resultado final de menor gasto económico.^[44]

De hecho, la cantidad de disolventes y eluyentes requerida en estos procesos se reduce considerablemente en comparación con los procesos por pasos, en los que hay que aislar y purificar los intermedios de síntesis en cada etapa de reacción. Además, suelen ser altamente estereoselectivas y se caracterizan frecuentemente por poderse llevar a cabo de forma muy simple.^[45]

El objetivo de una reacción “one pot” es generar moléculas complejas de un modo directo, en un solo paso, evitando el aislamiento y purificación de intermedios y por tanto haciendo el proceso más eficiente. La utilidad de estas reacciones viene determinada por tres factores:

- La eficiencia o economía en la formación de enlaces, algo que está en función del número de enlaces que pueden llegar a formarse en una única secuencia.
- La economía estructural, que se refleja en el aumento de la complejidad estructural que experimenta una molécula al finalizar esta transformación.
- La posibilidad o idoneidad para una aplicación general.

En los últimos años el desarrollo de estas reacciones en cascada se ha convertido en una importante área de investigación dentro de la química orgánica.^[46-50]

Para llevar a cabo este tipo de procesos multietapa, la utilización de catalizadores heterogéneos es fundamental, ya que estos se pueden diseñar en ocasiones a la medida de un determinado proceso con centros activos de diferente naturaleza, e incluso incompatibles (ácido-base), pudiendo entonces llevar a cabo diferentes tipos de reacciones en un único recipiente.^[51]

1.6 Biomasa

Como se ha indicado anteriormente, el séptimo principio de la Química Sostenible establece la sustitución de los recursos fósiles por el empleo de materias primas renovables para obtener productos químicos y combustibles. En consecuencia, durante los últimos años ha surgido un creciente interés en el uso de la biomasa como fuente renovable para la producción de productos químicos y biocombustibles. Dentro del sector energético, el uso de combustibles fósiles como materia prima puede ser sustituido por una gran variedad de fuentes renovables como la energía eólica, energía solar, energía hidráulica o biomasa. Sin embargo, la biomasa se presenta como la única alternativa renovable para la generación de productos químicos y de combustibles líquidos para el sector del transporte. En los Estados Unidos el 58% de la energía consumida proviene del petróleo, seguida de electricidad (20%), gas natural (16%), energías renovables (4%) y carbón (2%), la disminución de las reservas de petróleo, así como los problemas políticos y medioambientales asociados al consumo de productos fósiles están

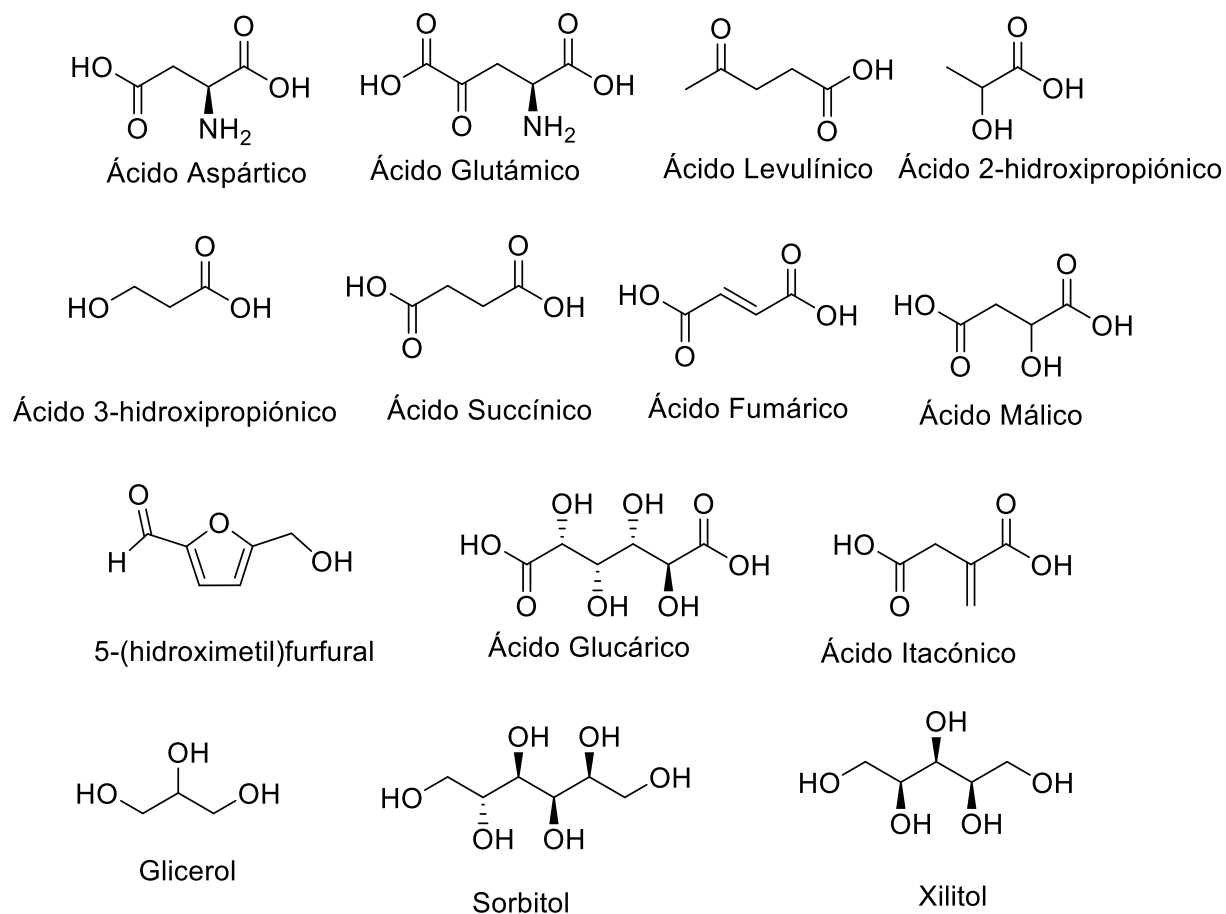
conduciendo a la búsqueda de nuevas fuentes de energía y de productos químicos, por ello el interés en las últimas décadas por la biomasa.^[52]

Por biomasa se entiende a la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos tanto de origen animal como vegetal, la silvicultura y los residuos industriales y municipales.

La biomasa vegetal es generada durante el proceso de fotosíntesis a partir de CO₂ del aire y H₂O empleando luz solar como fuente de energía. Las plantas producen hidratos de carbono y liberan O₂ a la atmósfera como subproducto. De este modo, la naturaleza produce ~200 billones de toneladas métricas de biomasa por año, empleada como materia prima renovable.^[53]

La biomasa lignocelulósica, es decir, aquella que proviene de residuos agrícolas, forestales etc. y que no compite con la alimentación (biomasa de cultivos) es el tipo de biomasa terrestre más abundante, es barata y de crecimiento rápido. Además la biomasa lignocelulósica está extendida prácticamente por todo el mundo, a diferencia del petróleo. Estructuralmente, es un material fibroso muy complejo que forma la estructura de las paredes celulares de las plantas y está constituido por tres componentes principales: los polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina.^[54-58] Los constituyentes de la biomasa lignocelulósica, celulosa y hemicelulosa, están compuestos por hidratos de carbono, mientras que la lignina contiene compuestos polifenólicos. Otra fracción derivada de la biomasa sería los aceites vegetales y grasas, los cuales están principalmente constituidos por triglicéridos (triésteres de ácidos grasos con glicerina) y constituyen también una importante fuente de biocombustibles y productos químicos.

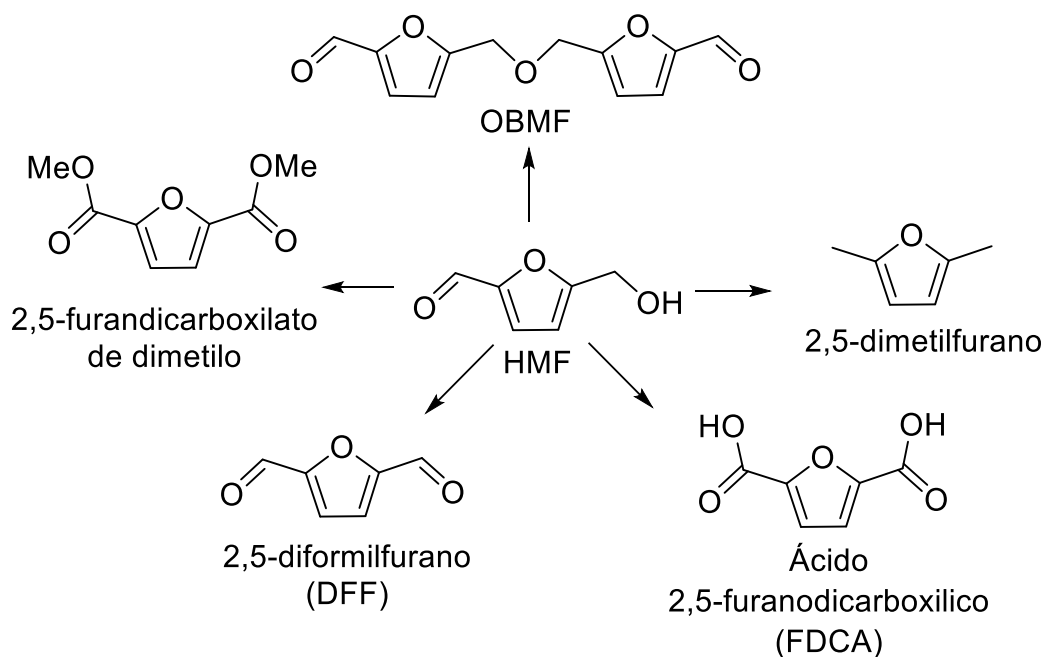
Las moléculas más interesantes para la transformación de biomasa lignocelulósica en productos químicos de mayor valor añadido reciben el nombre de “moléculas plataforma”. En el Esquema 3 se muestran las estructuras químicas de las moléculas plataformas más estudiadas.

Esquema 3: Estructuras químicas de las moléculas plataforma de gran interés

Todos estos compuestos consisten en moléculas altamente funcionalizadas por lo que su conversión en productos de mayor valor requiere un número de pasos sintéticos menor que cuando se parte de hidrocarburos, por lo que este tipo de moléculas poseen un mayor potencial como materia prima renovable para la producción de productos químicos.^[59-61]

1.6.1 5-Hidroximetilfurfural

El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es una molécula con un alto potencial de demanda industrial debido a su versatilidad, la cual determina su posibilidad de ser convertido en una gran variedad de derivados con múltiples aplicaciones, como por ejemplo productos farmacéuticos, antifúngicos, o precursores de polímeros.^[62,63]

Esquema 4: Transformaciones del HMF en productos de alto valor añadido.

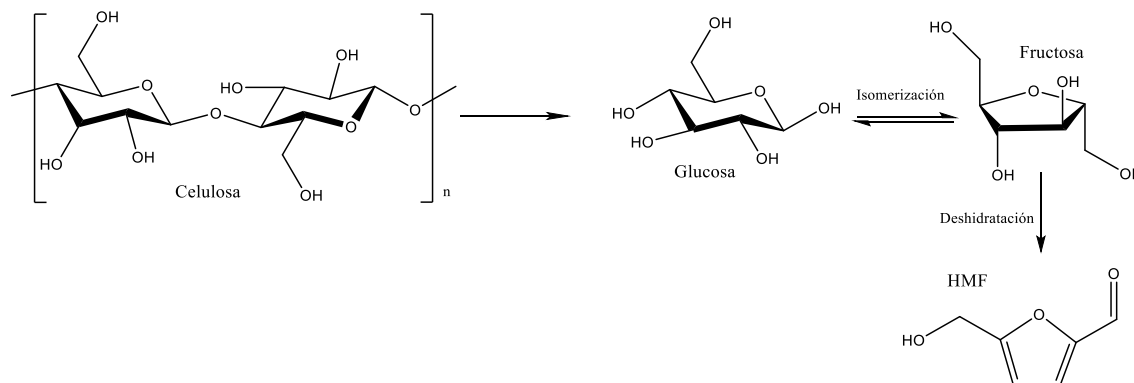
El HMF, así como otros derivados furánicos 2,5-disustituídos, (algunos de éstos se muestra en el Esquema 4) también presentan un gran potencial para el empleo como sustancias químicas intermedias y pueden ser usados para producir una amplia gama de productos, incluyendo polímeros, disolventes, surfactantes, productos farmacéuticos, agentes protectores de plantas y aditivos para biodiesel. Así por ejemplo el dimetilfurano que es una molécula con interesantes características como combustible.^[64-71]

En el Esquema 5 se presenta una de las principales vía de obtención del HMF: por deshidratación de hexosas (glucosa y fructosa) catalizada por ácidos. Sin embargo, el proceso de deshidratación de hexosas a HMF es mucho más eficiente si se parte de la fructosa que de la glucosa, debido a que el paso controlante de la velocidad de deshidratación de glucosa es la enolización del grupo aldehído y la glucosa enoliza en baja proporción. Así, la mayoría de los sistemas catalíticos (homogéneos y heterógeneos) descritos en bibliografía para la obtención de HMF parten de la deshidratación de fructosa. Sin embargo, la glucosa es mucho más abundante y asequible que la fructosa por lo que se prefiere como material de partida para la síntesis de HMF. Es por ello que existe un gran interés en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos, así por ejemplo basados en ácidos líquidos iónicos,^[72] o zeolitas,^[73] que sean

altamente efectivos, estables y reutilizables, y también en la investigación de diferentes disolventes^[74] para la producción de HMF a partir de glucosa.^[75]

Debido a la elevada potencialidad y funcionalidad de la molécula de HMF la investigación es muy activa y se van desarrollando otras vías sintéticas siempre más eficientes.

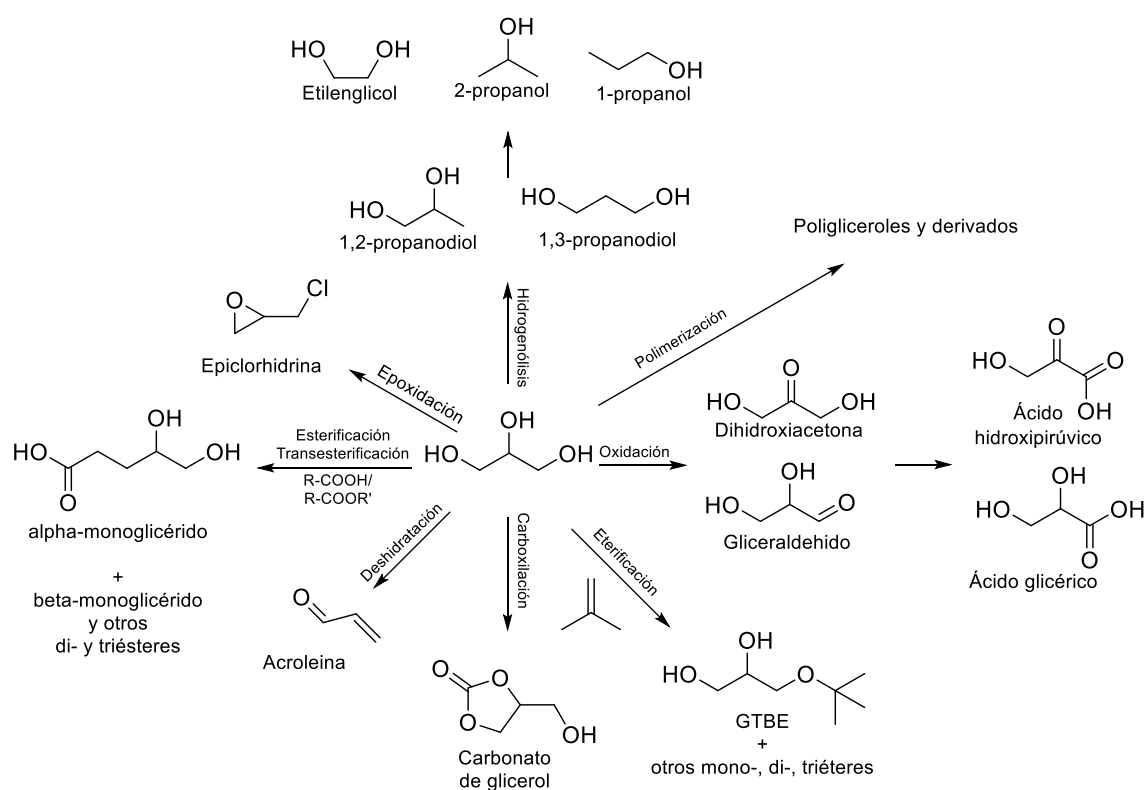
Esquema 5: Producción de HMF a partir de celulosa



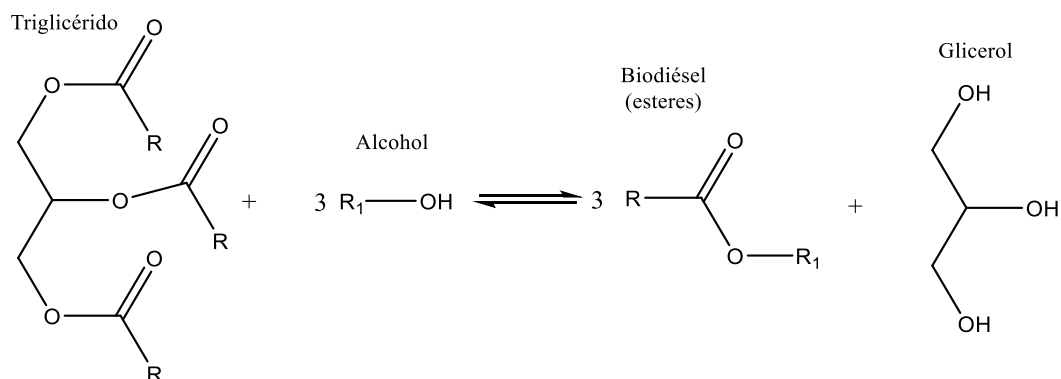
1.6.2 Glicerol

Se trata de una molécula plataforma de la biomasa que tiene una amplia variedad de usos y gran interés dentro de la industria química.^[76] Así por ejemplo se utiliza en la producción de resinas alcánicas, explosivos, poliésteres, poliéteres, surfactantes y como aditivo en medicamentos, cosméticos y tabaco.^[77]

Contiene tres grupos hidroxilo, responsables de su solubilidad en agua y de su naturaleza higroscópica, así como de su capacidad de formación de puentes de hidrógeno tanto intra como intermoleculares. Su gran reactividad se debe también a los grupos hidroxilo (-OH), que le permite participar en un gran número de reacciones químicas con la consiguiente obtención de multitud de derivados de interés industrial como es posible ver en el Esquema 6.^[78] Se puede encontrar de manera natural en forma de ésteres de ácidos grasos y también como producto intermedio en el metabolismo de diferentes organismos.^[79]

Esquema 6: Transformaciones del glicerol

En el esquema 7 se presenta la reacción de transesterificación de aceites vegetales (triglicéridos o triésteres de la glicerina) con metanol o etanol, en medio básico, para la obtención del biodiésel en el que se genera glicerol como subproducto. Debido al continuo incremento en la producción de biodiésel se están obteniendo grandes cantidades de glicerol.^[80] En consecuencia, el desarrollo de procesos capaces de valorizar el glicerol generado como subproducto es un área de investigación de creciente interés.^[81-83]

**Esquema 7: Reacción de transesterificación y obtención de glicerol**

1.7 Surfactantes

Se entiende por surfactante o tensoactivo a aquellas sustancias capaces de influir por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto de dos fases, es decir, disminuyen la tensión superficial (o la tensión interfacial) entre dos líquidos o bien entre un sólido y un líquido.

Son compuestos que se encuentran en una gran variedad de productos de uso cotidiano, principalmente empleados como detergentes y artículos de limpieza, sin embargo, también presenta aplicaciones en la industria alimenticia, cosmética, textil, en agricultura y recientemente en la fractura hidráulica (*fracking*). Desde principios del siglo XX su producción se ha incrementado considerablemente, se estima que su producción actual es de 15 millones Tm/año con un crecimiento anual del 4-5%.^[84.85]

Los surfactantes se caracterizan por presentar en su estructura una parte apolar (hidrofóbica) y una cabeza polar (hidrofílica), por lo que sus propiedades de disolución son radicalmente opuestas siendo soluble la cabeza en agua y otros medios polares mientras que, la parte hidrofóbica lo será en aceites y medios no polares. Por lo tanto, cuando se encuentran en el agua es en forma de micelas (Figura 7).

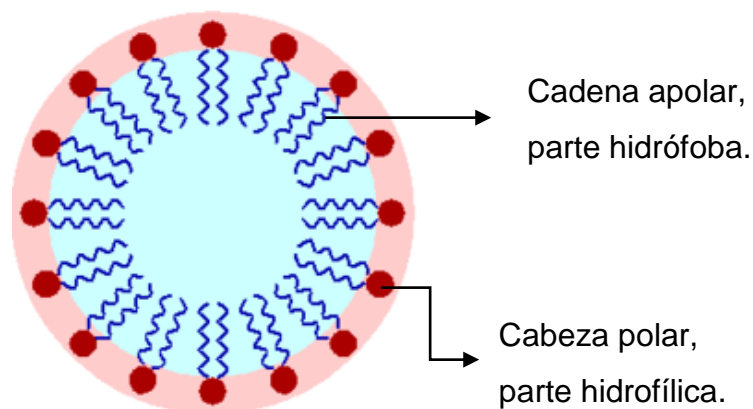
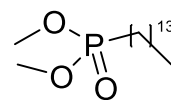
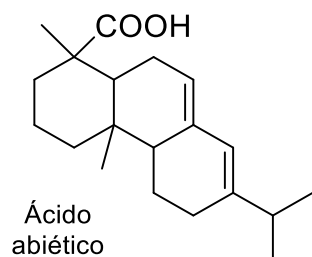
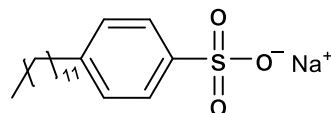


Figura 7: Estructura micelar de un surfactante disuelto en agua

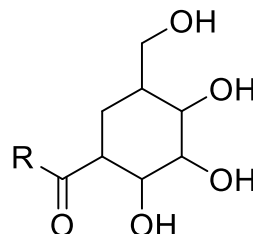
Según su estructura molecular y como se disocian en presencia de un electrolito los tensoactivos se clasifican como iónicos o no iónicos (neutros); a su vez, dependiendo de la naturaleza de la carga los iónicos se clasifican en aniónicos, catiónicos y anfóteros. En el Esquema 8 se muestran ejemplos de las estructuras químicas de algunos surfactantes.

Esquema 8: Ejemplos de diferentes surfactantes

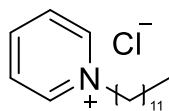
Dimetil éter del ácido tetradecil fosfónico



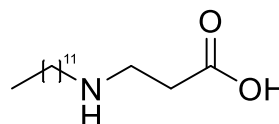
Dodecil benceno sulfonato de sodio



Monoéster de sorbitan



Cloruro de n-dodecil piridina



Dodecil betaína

- **Surfactantes aniónicos**

Los surfactantes aniónicos son compuestos que al disociarse en disoluciones acuosas dan lugar a un ion cargado negativamente. Éste suele tratarse de un grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), sulfato ($-\text{SO}_4^-$), sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) o fosfato ($-\text{O-PO}_3^{2-}$).

La importancia es debida a su empleo en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial, de hecho su producción a nivel industrial es la de mayor volumen.

- **Surfactantes catiónicos**

Los surfactantes catiónicos actúan de igual forma, sólo que en este caso, es el ión cargado positivamente el que es capaz de disminuir la tensión superficial. Estos compuestos tienen generalmente, una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de ácidos grasos o de un derivado petroquímico y un átomo de nitrógeno cargado positivamente. La mayoría están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarias o sales de alquilaminas. Son importantes en la industria por su eficiencia como bactericida, germicida,

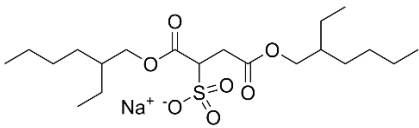
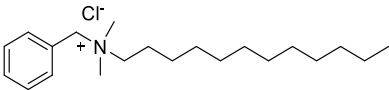
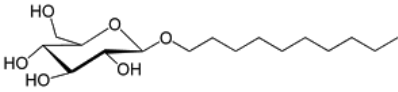
algicida, ya que eliminan o limitan el crecimiento de microorganismos. Un ejemplo de este tipo de surfactante lo constituye el cloruro de benzalconio.

- **Surfactantes no iónicos**

Los surfactantes no iónicos (o neutros) no pueden dissociarse en iones. Suelen presentar como parte polar una función éter (-O-) o un grupo hidróxilo (OH-) mientras que la parte apolar comúnmente es una cadena alifática. Suelen ser derivados polioxietilenados y polioxipropilenados, derivados de sorbitán y alcanolamidas grasas, etc.

Tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo, al no ionizarse en agua, no forman sales con iones metálicos y son, por lo tanto, igualmente efectivos en agua blanda o dura.

Tabla 3: Ejemplos de surfactantes comercializados

Surfactante	Estructura	Tipología	Aplicación industrial
Dioctil Sulfosuccinato sódico		Aniónico	Aditivo alimentario, laxante, emulsionante, dispersante y humectante
Cloruro de benzalconio		Catiónico	Desinfectante, fungicida y antibacteriano, antiséptico.
Decil glucósido		No iónico	Espumante empleado en cosmética

1.7.1 Determinación de la capacidad tensoactiva: valor HLB

Para determinar las propiedades de los surfactantes no iónicos se puede utilizar un parámetro, denominada HLB (del inglés "*Hydrophilic-Lipophilic Balance*"). Dicho parámetro fue introducido por Griffin en 1949^[86] que observó que existía una relación entre la naturaleza de un surfactante y sus propiedades como agente tensoactivo y emulsionante. La introducción del

concepto de HLB revolucionó los métodos de formulación de las emulsiones y el manejo de los surfactantes.

El método de Griffin para los tensoactivos no iónicos se obtiene según la siguiente ecuación:

$$HLB = 20 \frac{M_h}{M}$$

Donde M_h es la masa molecular de la parte hidrófila de la molécula, y M representa la masa molecular de toda la molécula.

El concepto HLB se basa en un método experimental que consiste en atribuir un cierto valor a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad de una emulsión. La naturaleza anfifílica de los surfactantes puede expresarse en términos de una escala empírica de valores HLB. Un valor de HLB alto (10 a 18) indica que una sustancia presenta un carácter hidrofílico y que es adecuada para formar las emulsiones oléo-acuosas (O/W) mientras que las sustancias con un HLB bajo (3 a 8) son lipófilas y son adecuadas para emulsiones acuosa-oleosas (W/O). Se han establecido diferentes fórmulas para calcular el HLB, a partir de la composición de los surfactantes, pero se pueden también determinar experimentalmente. El valor HLB óptimo para formar una emulsión depende en cierta medida de la naturaleza del sistema del que se trate.

En las Tabla 4 y 5 se presenta la posibilidad de diferenciar los tensoactivos en función de sus propiedades químico-físicas en base al valor HLB.

Tabla 4: Relación entre los valores de HLB y sus aplicaciones

VALORES HBL	APLICACIONES
3-6	Emulsión acuosa/oleosa (W/O)
7-9	Agentes humectantes
8-15	Emulsión oléo/acuosa (O/W)
13-15	Detergencia
15-18	Solubilizador

Una emulsión es un sistema disperso en el que las fases son líquidos no miscibles o parcialmente miscibles.

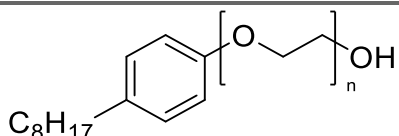
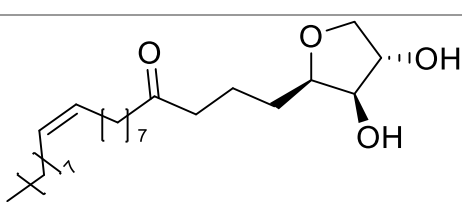
Si el “aceite” es la fase dispersa, la emulsión se denomina de aceite en agua (oléo-acuosa) O/W, presenta una textura cremosa y una mayor conductividad eléctrica. En el caso de que el medio acuoso sea la fase dispersa se trataría de una emulsión agua en aceite, (acuosa-oleosa), W/O.

En la Tabla 5 se muestran los valores de HLB relacionado con su capacidad dispersante y en la Tabla 6 ejemplos de emulgentes comerciales.

Tabla 5: Relación entre la capacidad de dispersión en el agua y los valores HLB

VALORES HLB	CAPACIDAD DE DISPERSIÓN EN AGUA
1-4	Nula
3-6	Pobre
6-8	Dispersión lechosa inestable
8-10	Dispersión lechosa estable
10-13	Dispersión translúcida
>13	Disolución clara

Tabla 6: Ejemplos de emulgentes comerciales acuoso-oleoso (W/O) y oléo-acuoso (O/W)

Nombre comercial	Estructura	Tipo	HLB
Igepal Ca-630		EMULSIFICANTE O/W	12.8
Span 80		EMULSIFICANTE W/O	4.3

1.7.2 Biodegradabilidad de los surfactantes

A pesar del gran número de aplicaciones y de las numerosas ventajas que presentan los surfactantes tanto en el ámbito industrial como económico y sanitario, y dado el elevado volumen de producción, desde un punto de vista ambiental, éstos pueden también ser considerados como contaminantes del medioambiente.

Como se ha comentado anteriormente el principio nueve de la Química Sostenible afirma que los productos químicos deben ser diseñados de manera que al final de su función se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente.

Esto hace que la biodegradabilidad de los surfactantes sea un factor a tener en cuenta en su preparación, sobre todo los que provienen del petróleo.

En investigaciones previas se ha demostrado que existen correlaciones entre el grado de biodegradabilidad de un surfactante y la longitud y estructura de cadena del surfactante (lineal o ramificada).^[87] Por ejemplo para los surfactantes no iónicos se ha demostrado que la biodegradación es más sencilla cuando la parte hidrofóbica de la molécula es lineal y que las moléculas que no tienen un anillo aromático en la parte hidrófoba presentan menor problemas de biodegradación.^[88]

Estrechamente relacionado con la biodegradabilidad es la toxicidad de un compuesto químico. Se puede comentar que la carga tiene un impacto fuerte en la toxicidad de un surfactante. En términos generales, los surfactantes catiónicos son los más tóxicos y han sido usados históricamente como antimicrobianos, mientras los aniónicos, neutros, iónicos y biosurfactantes se consideran como los menos tóxicos. Entre estos los surfactantes de las series Tween (Polioxietileno sorbitan) y Span han demostrado poseer baja toxicidad^[89] En fin, varios estudios han demostrado que el uso de materias primas renovables, además de reducir significativamente las emisiones de CO₂ asociada con el uso y la producción de surfactantes, aporta también mejoras en el grado de biodegradabilidad de los surfactantes ^[90-93]

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo consiste en la obtención de productos químicos de gran interés en la industria de la Química Fina, concretamente surfactantes derivados de moléculas plataforma derivadas de la biomasa (5-hidroximetilfurfural, glicerina y alcoholes grasos) utilizando catalizadores heterogéneos (zeolitas) con propiedades ácidas.

Como objetivos específicos se propone:

Diseñar un proceso multietapa para llevar a cabo la síntesis de nuevas moléculas con carácter surfactante no iónico, mediante el acoplamiento de dos etapas de reacción. La primera etapa es la eterificación del 5-hidroximetilfurfural con alcoholes grasos dando lugar a derivados 5-alcoximetil-2-furfural. La segunda etapa es la acetalización del grupo aldehído con glicerina. Ambas etapas se realizarán utilizando una zeolita Beta como catalizador ácido.

La etapa de eterificación ha sido previamente estudiada y optimizada por el grupo del ITQ utilizando la zeolita Beta comercial y zeolitas Beta hidrófobas sintetizadas en medio fluoruro. Por ello se procederá en primer lugar a optimizar la segunda etapa de la reacción, es decir la acetalización con glicerina utilizando la zeolita Beta como catalizador.

Para ello se tomará como reacción modelo la acetalización del 5-octiloximetilfurfural con glicerina y se estudiará la influencia de la relación Si/Al de la zeolita Beta.

Una vez, seleccionado el catalizador más adecuado se procederá a optimizar el proceso multietapa con objeto de maximizar los rendimientos al producto deseado.

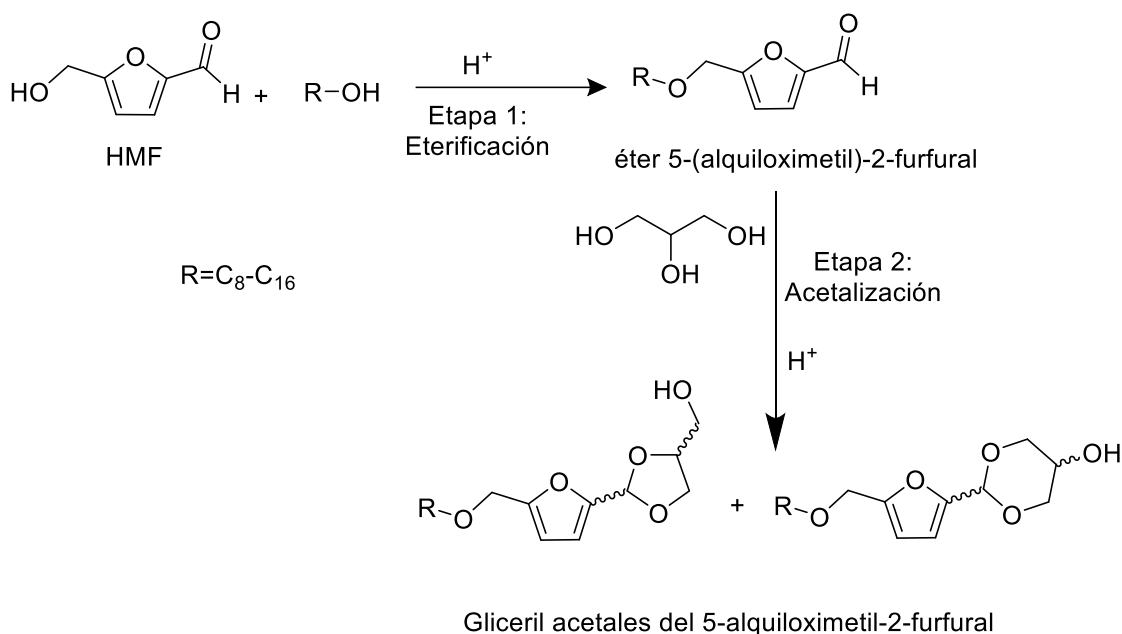
Se aplicará el proceso multietapa a la obtención de diferentes moléculas con carácter surfactante mediante la variación de la longitud de la cadena del alcohol graso. Se estudiará la influencia de la estructura del reactivo sobre la actividad y selectividad del catalizador.

Utilizando el concepto HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), se estimará la capacidad surfactante de los gliceril acetales derivados de 5-alkiloximetil furfural producidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la obtención de los gliceril acetales del 5-alkiloximetil-2-furfural, con potencial actividad como surfactantes no iónicos, se diseñó un proceso multietapa que implica un primer paso de eterificación del HMF con alcoholes grasos seguido de la acetalización con glicerol en presencia de zeolitas ácidas como catalizadores (Esquema 9):

Esquema 9: Proceso multietapa propuesto para la formación de los gliceril acetales del 5-(alkiloximetil)-2-furfural

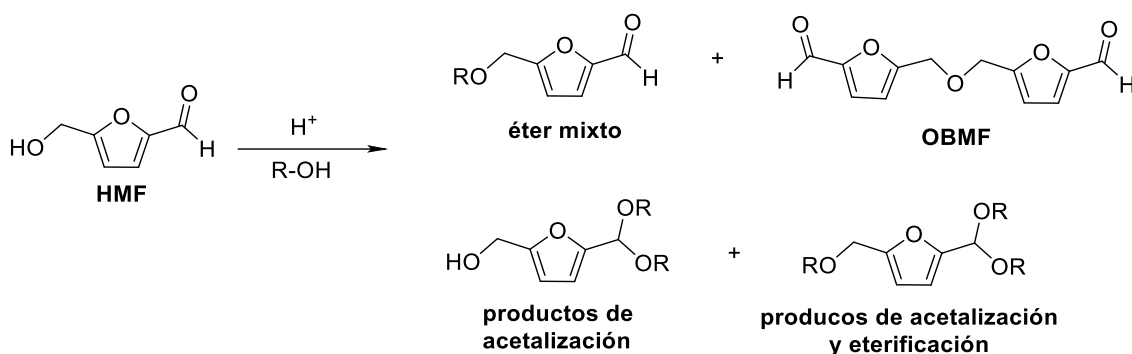


3.1 Reacción de Eterificación

La primera etapa de este proceso, es decir la reacción de eterificación del HMF con alcoholes grasos, no es una reacción sencilla ya que, el HMF es una molécula bifuncional altamente reactiva que contiene un grupo alcohol y un grupo aldehído, los cuales pueden reaccionar con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos dando lugar a éteres y acetales respectivamente (Esquema 10). Además, la eterificación del HMF consigo mismo da lugar al producto de autoeterificación, un éter simétrico 5,5'-(oxi-bis(metilen)bis-2-furfural (**OBMF**), como subproducto mayoritario, así como procesos de

polimerización del HMF, que son reacciones competitivas que también están favorecidas en presencia de catalizadores ácidos. El Esquema 10 representa la reactividad del HMF con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos.

Esquema 10: Productos que se pueden formar al reaccionar el HMF con un alcohol en presencia de un catalizador ácido



La etapa de eterificación de HMF con alcoholes grasos ha sido estudiada previamente por nuestro grupo,^[42,63] encontrándose que la zeolita tridireccional HBeta con una relación Si/Al= 12 (comercial), era un catalizador muy activo y selectivo para la obtención de derivados de 5-(alquinoximetil)-2-furfural y que un aumento de la hidrofobicidad de la zeolita Beta provocaba un incremento de la selectividad al éter asimétrico, limitando la autoeterificación del HMF, es decir al OBMF, debido a una adsorción preferencial del alcohol graso.

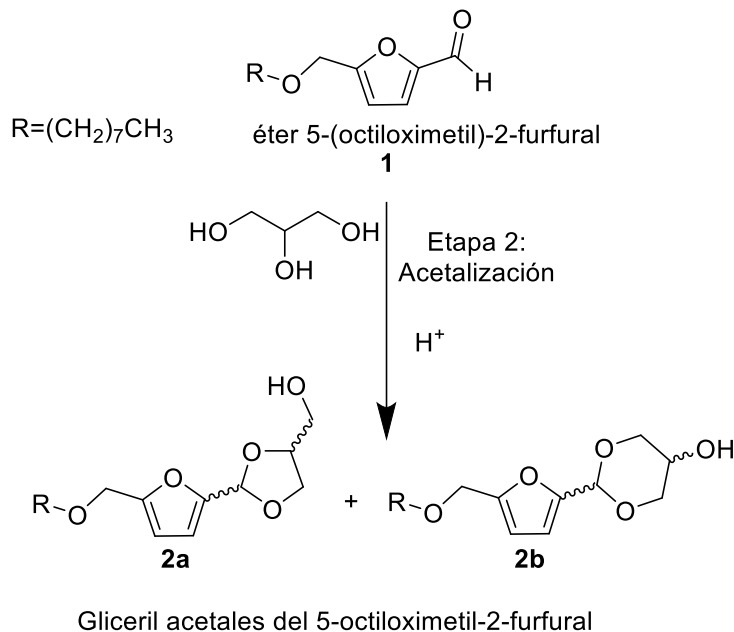
Por ello, se seleccionó la zeolita Beta como catalizador heterogéneo para llevar a cabo el proceso multietapa. Así, en primer lugar se estudió la segunda etapa del proceso multietapa independientemente, es decir la acetalización del éter 5-(alquinoximetil)-2-furfural con glicerina.

3.2 Reacción de Acetalización

Este estudio se inició eligiendo como reacción modelo la acetalización del 5-(octiloximetil)-2-furfural con glicerina, (ver Esquema 11) utilizando acetonitrilo como disolvente, en presencia de la zeolita Beta comercial (Si/Al=12), previamente calcinada a 580°C durante 3 horas, a la temperatura de reflujo de

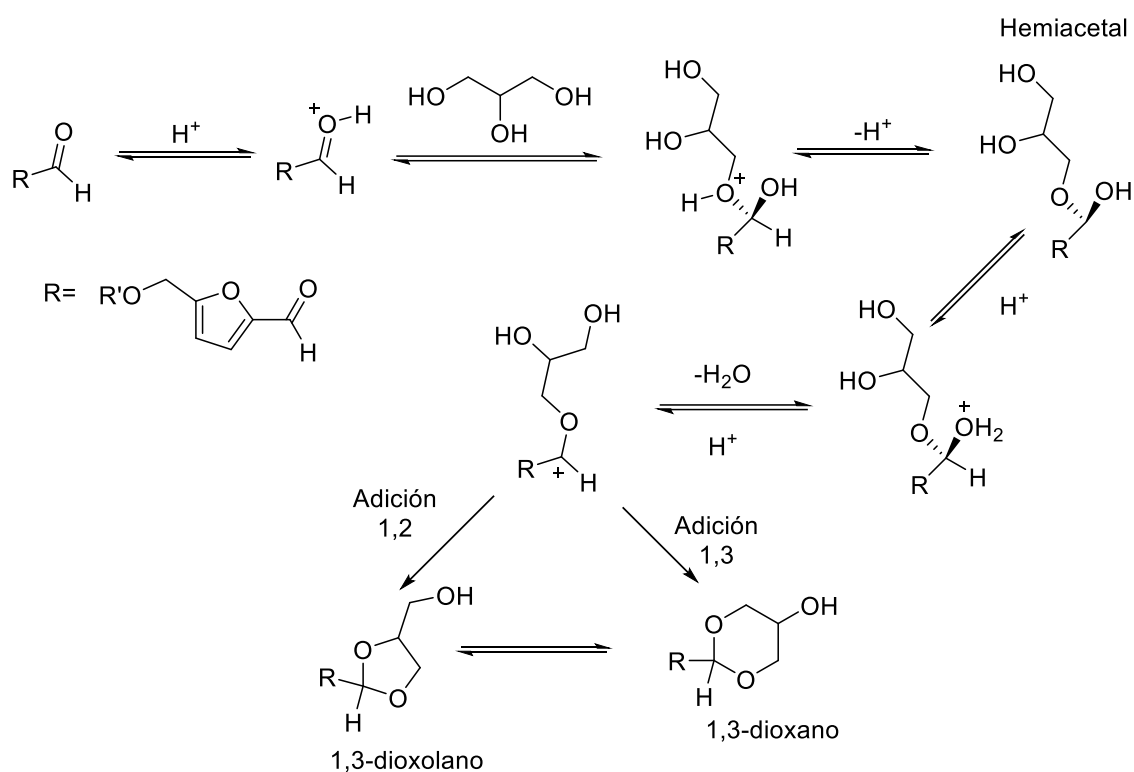
acetonitrilo utilizando un aparato Dean-Stark para desplazar el agua formada durante el proceso.

Esquema 11: Reacción de acetalización modelo entre el éter 5-(octiloximetil)-2-furfural y la glicerina



El análisis cromatográfico de los productos de reacción mostró la presencia de los dos acetales cíclicos isómeros: el 1,3-dioxolano (**2a**, anillo de 5 miembros) y el 1,3-dioxano (**2b**, anillo de 6 miembros). La formación de estos productos tiene lugar a través del ataque nucleofílico del grupo alcohol primario del glicerol al grupo carbonílico del derivado del furfural dando lugar a un hemiacetal que tras la eliminación de agua produce un carbocatión. En la siguiente etapa se produce el ataque nucleofílico al carbocatión de un segundo grupo alcohol de la glicerina. Si el ataque nucleofílico implica al alcohol secundario de la glicerina (adición 1,2) se formará el isómero 1,3-dioxolano, mientras que si el ataque nucleofílico se produce a través del alcohol primario (adición 1,3) se formará el isómero 1,3-dioxano. En primer lugar se obtendrá el isómero **2a**, que tiene velocidad de formación más elevada (producto cinético) y después el isómero **2b**, producto termodinámico, más estable y los dos se mantendrán en equilibrio entre ellos. En el Esquema 12 se presenta el mecanismo de formación de los acetales cíclicos:

Esquema 12: Mecanismo de la formación de los acetales cíclicos (1,3-dioxolano y 1,3-dioxano) formados al reaccionar un aldehído con un alcohol



La formación de estos isómeros ha sido observada previamente en la acetalización de una gran variedad de aldehídos y cetonas con glicerol, encontrándose que la proporción entre ambos isómeros depende de las condiciones experimentales así como del tipo de catalizador utilizado.^[94]

Como se puede observar en la Tabla 7, Entrada 1, empleando la zeolita HBeta comercial, la conversión del éter mixto 5-(octiloximetil)-2-furfural es alta, sin embargo la selectividad a los acetales del glicerol 5-(octiloximetil)-2-furfural deseados fue muy baja (36 % a las 24h) debido a que se producen reacciones de polimerización competitivas, que dan lugar a unos bajos balances molares (40% a las 24 horas). Este hecho puede ser debido a la fuerte acidez de la zeolita HBeta (Tabla 8, Entrada 1). Una manera de disminuir la concentración de centros ácidos en la zeolita Beta es mediante la modificación de la relación Si/Al. Es sabido, que al aumentar la relación Si/Al de una zeolita, disminuye el número de centros asociados al Al, pero también aumenta la hidrofobicidad de la superficie del catalizador. ^[95,96]

Tabla 7: Resultados de la acetalización entre el éter 5-(octiloximetil)-2-furfural y glicerol en presencia de zeolitas Beta.

Entrada	Catalizador (Si/Al)	r° [b]	tiempo (h)	Conv. (%)	Rto (%) / 2a:2b	Select. (%)	BM (%)
1	HBeta(12)	1.00	6	85	49 / 36:64		58
			8	95	48 / 36:64	36	50
			24	96	38 / 37:63		40
2	BetaF(25)	0.09	6	50	50 / 41:59		
			10	53	53 / 40:60	100	90
			24	58	58 / 39:61		
3	BetaF(100)	1.32	6	90	90 / 43:57		
			10	96	96 / 42:58	100	>90
			24	96	96 / 41:59		

[a]Condiciones de reacción: 82°C, RM glicerol/5-(octiloximetil)-2-furfural = 2, catalizador (40mg, 40% en peso con respecto al éter 5-(octiloximetil)-2-furfural, 2mL acetonitrilo, BM=balance molar, tiempo=24h
[b]r° ([mol min⁻¹ g⁻¹] $\times 10^3$)

Por ello, se preparó una zeolita Beta de relación Si/Al= 25 en medio fluoruro (BetaF(25)) y la reacción de acetalización se llevó a cabo en las mismas condiciones experimentales que en el caso de la zeolita Beta comercial.

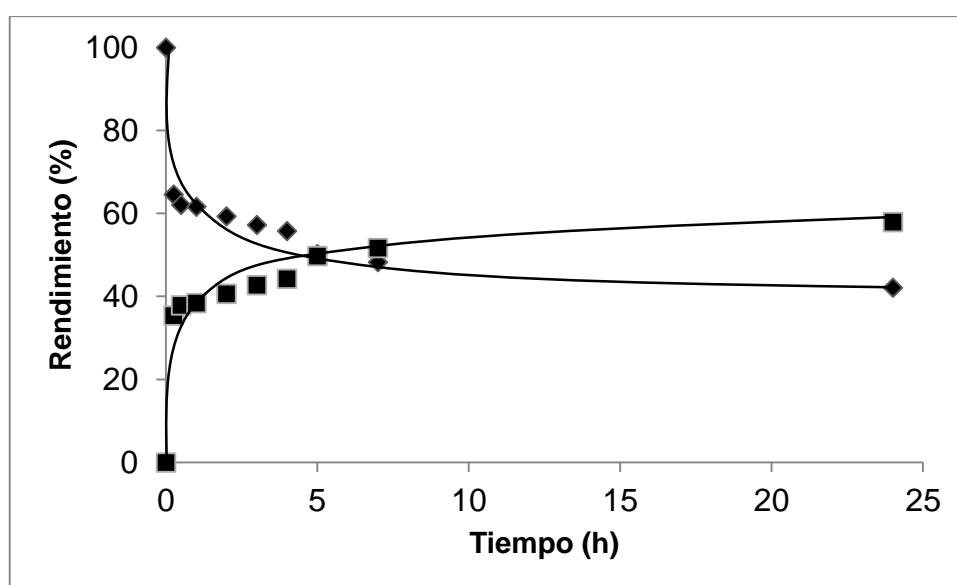
Tabla 8: Caracterización de la acidez de los catalizadores^[97]

Cat (Si/Al)	Tamaño cristal (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Área Sup. Ext. (m ² /g)	Área poros (m ² /g)	Vol poros (cm ³ /g)	150 °C		250 °C		350 °C	
						B	L	B	L	B	L
HBeta (12)	20-25	581	203	378	0.94	270	257	204	209	105	108
BetaF (25)	1116	469	33	424	0.30	231	112	185	108	55	78
BetaF (100)	1513	413	74	339	0.56	113	56	84	52	38	26

Acidez (μ moles de piridina/g de catalizador) a diferentes temperaturas, calculadas utilizando coeficientes de extinción.^[97]
B=Bronsted, L=Lewis

Como se puede observar en la Tabla 7 (Entrada 2), la disminución del número de centros ácidos provoca un efecto acusado sobre la selectividad del gliceril acetal del 5-(octiloximetil)-2-furfural (**2a** y **2b**), siendo en este caso del 100%. Sin embargo, como se puede observar en la representación cinética (Figura 8), el catalizador BetaF(25) sufre un rápido envenenamiento, alcanzándose un rendimiento máximo de los acetales **2a** y **2b** del 58% tras 24 horas de reacción.

Figura 8: Resultados de la reacción de acetalización entre 5-octiloximetil-2-furfural y glicerina con catalizador BetaF(25). 5-(octiloximetil)-2-furfural (♦), acetales **2** (■).

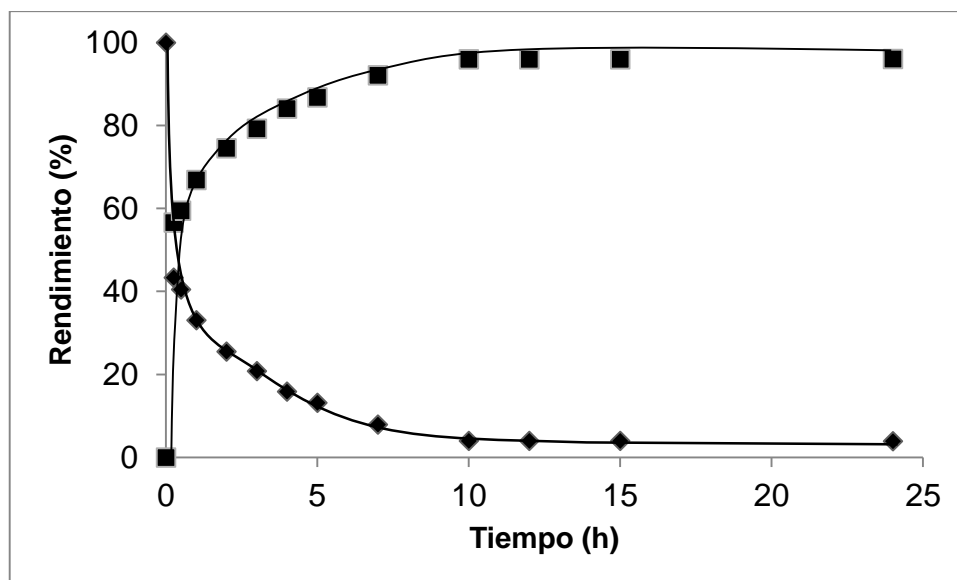


Para estudiar la causa de esta desactivación, tras la reacción el catalizador fue filtrado y sometido a una extracción sólido-líquido utilizando un equipo Soxhlet y etanol como disolvente durante 24 horas. Se extrajo un 24% de materia orgánica (con respecto a la cantidad de catalizador) cuyo análisis cromatográfico efectuado en una columna WAX mostró que la materia orgánica retenida sobre el catalizador era enteramente glicerina, indicando que la desactivación del catalizador podía estar causada por la adsorción preferencial de la glicerina sobre la superficie del catalizador bloqueando así los centros activos.

Teniendo en cuenta estos resultados, se pensó que una manera de disminuir la adsorción preferencial de la glicerina, un compuesto altamente polar, y por lo

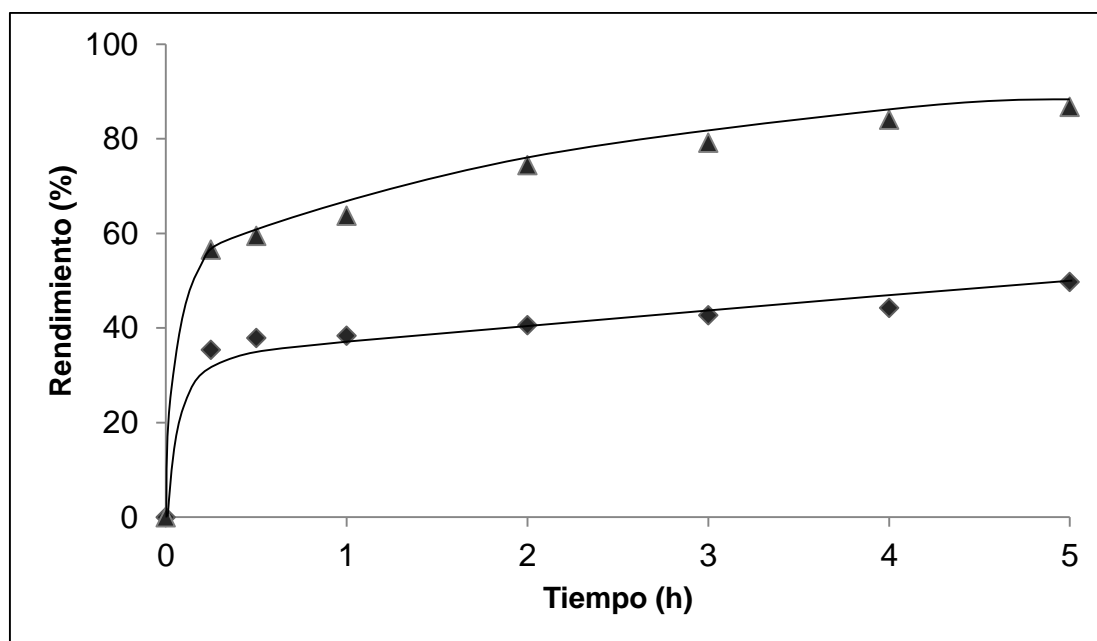
tanto disminuir la desactivación del catalizador, sería mediante la utilización de una zeolita Beta más hidrófoba. Por ello se preparó una muestra de zeolita Beta en medio fluoruro, BetaF(100), con relación molar Si/Al superior ($\text{Si/Al}=100$). Con este catalizador se llevó a cabo la reacción en las mismas condiciones experimentales y como se observa en la Tabla 7 (Entrada 3) y Figura 9, en este caso no solo se alcanzó una alta conversión del éter mixto (96% a las 10 horas), sino que además la selectividad del gliceril acetal del 5-(octiloximetil)-2-furfural se mantuvo en un 100%.

Figura 9: Reacción de acetalización entre 5-(octiloximetil)-2-furfural y glicerina en presencia de Catalizador BetaF(100), 5-(octiloximetil)-2-furfural éter (♦), acetales **2a** y **2b** (■).



Por lo tanto podemos concluir que esta zeolita combina una acidez y propiedades de adsorción adecuadas, que limitan la adsorción preferencial de la glicerina y previenen el envenenamiento del catalizador dando lugar a la obtención de los acetales con excelentes rendimientos. Con objetivo de comparación, en la Figura 10 se representan los rendimientos de los acetales **2a** y **2b**, cuando se utiliza la zeolita BetaF(25) y la BetaF(100), evidenciando la alta actividad y la mayor adecuación de las propiedades de adsorción de la zeolita BetaF(100) al realizar la reacción de acetalización.

Figura 10: Rendimiento de los acetales 2 frente al tiempo de la acetalización del 5-(octiloximetil)-2-furfural y el glicerol en presencia de las zeolitas **BetaF(25)** (♦) y **BetaF(100)** (▲)

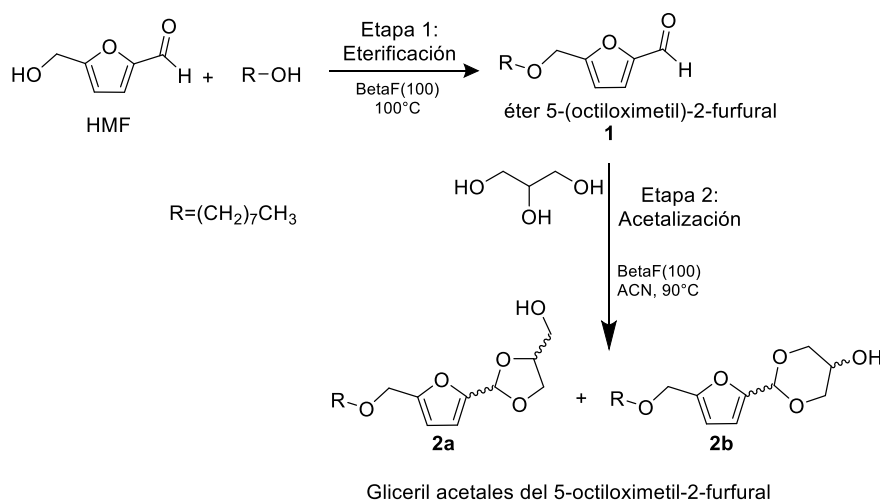


Estos resultados parecen indicar que la zeolita BetaF(100), podría ser un buen candidato para llevar a cabo el proceso multietapa.

3.3 Proceso Multietapa

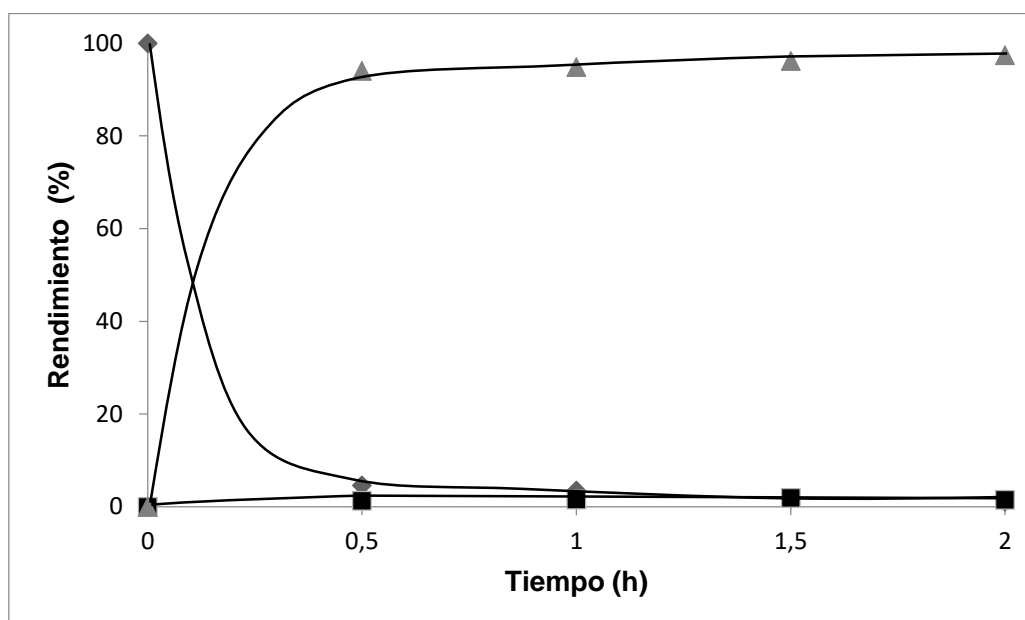
Los resultados anteriores nos permiten concluir que la zeolita beta hidrófoba BetaF(100) podría ser un catalizador adecuado para llevar a cabo el proceso multietapa (Esquema 13), puesto que es activo y selectivo tanto en el proceso de eterificación como en el de acetalización.

Esquema 13: Proceso multietapa entre HMF, *n*-octanol y glicerina



A partir de una mezcla equimolar de HMF y *n*-octanol, sin disolvente y en presencia de catalizador BetaF(100) (40% en peso con respecto a HMF), previamente activado a vacío durante 2 horas a 200°C, se obtuvo una suspensión que fue calentada a una temperatura de 100°C, introduciendo el reactor (equipado con un dispositivo Dean Stark) en un baño de silicona bajo agitación magnética (la primera etapa se muestra en Figura 11).

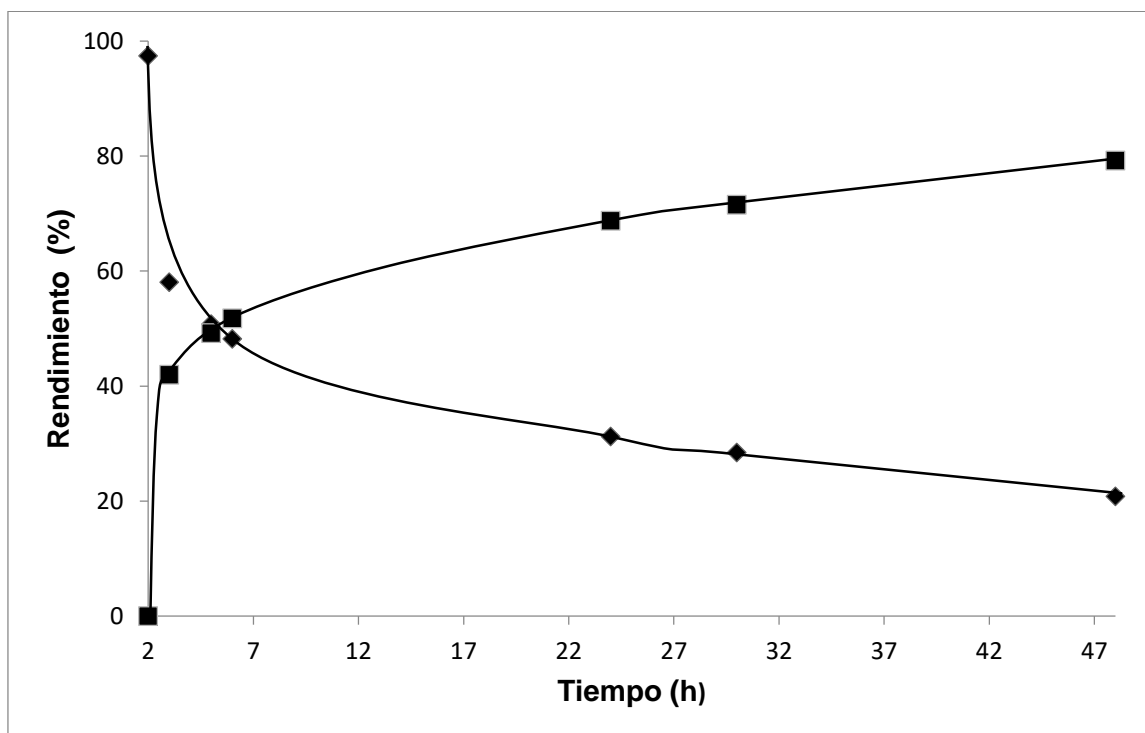
Figura 11: Etapa 1: Eterificación de HMF con *n*-octanol. (♦) HMF, (▲) 5-octiloximetil-2-furfural, (■) OBMF. Condiciones de reacción: T=100°C, Relación molar *n*-octanol/HMF=1:1; Catalizador zeolita BetaF (100) 40% en peso con respecto al HMF.



El transcurso de la reacción se siguió con el tiempo por cromatografía de gases, observándose que, tras 2 horas de reacción, se alcanzó un rendimiento del 5-(octiloximetil)-2-furfural (**1**) del 97 % con una selectividad del 98 %.

A continuación en el mismo reactor se le añadió 2 eq de glicerol disuelto en 5 ml de acetonitrilo. La reacción se continuó a la temperatura de reflujo del acetonitrilo (82°C) bajo agitación magnética. (Ver Figura 12)

Figura 12: Etapa 2: Acetalización del éter **5-octiloximetil-2-furfural** (♦), gliceril acetales de **5-octiloximetil-2-furfural** (■) Condiciones de reacción: T=82°C, glicerol 2mmol.



La reacción se siguió con el tiempo por cromatografía gaseosa y el análisis por GC-MS confirmó la formación de los gliceril acetales isoméricos 1,3-dioxolano y 1,3-dioxano del 5-(octiloximetil)-2-furfural (**2a** y **2b**), que se obtuvieron con un rendimiento del 79 % y excelente selectividad tras 46 horas de reacción, lo que supone un rendimiento total del 77 % (Tabla 9, Entrada 1). Como se puede observar, no se alcanza una conversión total del éter **1** a pesar de los largos tiempos de reacción requeridos, lo que podría indicar una desactivación del catalizador durante la primera etapa. De hecho en la etapa de acetalización del 5-(octiloximetil)-2-furfural (**1**) se consiguen conversiones prácticamente cuantitativas a las 10 h de reacción con el catalizador fresco (ver Figura 12 y Tabla 7). Para disminuir el efecto de la desactivación del catalizador sobre la conversión, se pensó en añadir la misma cantidad de catalizador pero de manera fraccionada. Así, para la primera etapa de reacción se utilizó un 20 % en peso de catalizador y para la segunda etapa se añadió el otro 20% de catalizador fresco. Como se observa en la Tabla 9, la disminución de la cantidad de catalizador del 40 % al 20 % en la primera etapa apenas afectó a la conversión y selectividad del éter **1**, obteniéndose también un excelente

rendimiento y selectividad del éter. Por otra parte, el efecto de la adición del otro 20% de catalizador fresco en la segunda etapa tuvo un efecto destacable sobre la conversión y el tiempo de reacción, siendo posible alcanzar un rendimiento del 93 % de los acetales **2**, con una selectividad del 99 % tras 24 h de reacción (Tabla 9, Entrada 2). Por lo tanto, siguiendo esta metodología la zeolita BetaF(100) podría ser un catalizador idóneo para la preparación de nuevas moléculas con propiedades surfactantes con la estructura de los acetales **2** derivados de HMF, glicerina y alcoholes grasos.

Tabla 9: Resultados de la reacción multietapa entre HMF y *n*-octanol con catalizador BetaF(100)

Primera Etapa					Segunda Etapa					
Cat. (Si/Al)	t (h)	Conv. HMF (%)	Rto. 1 (%)	Selec 1 (%)	Conv. 1 (%)/t(h)	Rto 2 (%)/t(h)	Select.2 (%)/ 2a:2b	Rto	BM	
								Total 2 (%)		
1	BetaF (100)	2	99	97	98	42 / 1	41 / 1	99 / 37:63	77	95
						52 / 5	51 / 5	99 / 35:65		
						80 / 46	79 / 46	99 / 34:66		
2 ^[b]	BetaF (100)	2	98	94	96	75 / 1	74 / 1	99 / 40:60	87	95
						87 / 5	86 / 5	99 / 40:60		
						94 / 24	93 / 24	99 / 38:62		

[a] condiciones de reacción: HMF(1mmol), *n*-octanol (1mmol), 100°C. catalizador 40% en peso con respecto al HMF en la primera etapa; glicerol (2mmol), 5mL acetonitrilo, 82°C en la segunda etapa, BM=balance molar.
[b] La reacción se llevó a cabo añadiendo el catalizador en dos fracciones (20% en cada etapa)

3.3.1 Proceso multietapa utilizando diferentes alcoholes grasos

De acuerdo con estos resultados y tras optimización de las condiciones de reacción, se decidió extender el proceso multietapa a otros alcoholes grasos con diferente longitud de cadena.

Es conocido que una propiedad importante de las moléculas que actúan como surfactantes es su biodegradabilidad,^[98] la cual está relacionada con la longitud de la cadena de los hidrocarburos y de la presencia ramificaciones. Por ello, se seleccionaron alcoholes de cadena alcánica lineal y con un número par de átomos de carbono (entre C₁₀ y C₁₆) para obtener los correspondientes acetales del glicerol 5-alkiloximetil furfural.

Además, es necesario considerar que cuando se incrementa la longitud de la cadena alcánica, mayor será el impedimento estérico y difusional, y por lo tanto se deberá esperar un menor rendimiento total del acetal correspondiente.

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando n-decanol, n-dodecanol y n-hexadecanol, HMF y glicerina en las mismas condiciones de reacción utilizadas para el n-octanol, utilizando BetaF(100) y fraccionando el catalizador en ambas etapas. En la Tabla 10 se resumen los resultados obtenidos para cada alcohol graso. Como se puede observar en dicha Tabla, en la primera etapa de eterificación tanto el rendimiento como la selectividad a los correspondientes 5-(alquinoximetil)-2-furfural fueron excelentes para los alcoholes grasos con cadenas entre C₈-C₁₂, sin embargo para el caso del hexadecanol se observó una importante desactivación del catalizador posiblemente debido al bloqueo de canales y cavidades de la zeolita beta como consecuencia del mayor tamaño del correspondiente éter. Por ello fue necesario aumentar la cantidad de catalizador a un 40 % en peso con respecto al HMF para obtener un rendimiento elevado del correspondiente éter y poder seguir con la segunda etapa. También señalar, que en todos los casos el único subproducto observado fue el OBMF proveniente de autoeterificación del HMF, con un rendimiento inferior al 4%. Las cinéticas de la primera etapa para cada alcohol se presentan en las Figuras 13a-15a.

Por otra parte, en la etapa de acetalización se observa un claro efecto del aumento del tamaño de la molécula sobre la conversión, aunque la selectividad a los acetales se mantiene en todos los casos en el 100%. Así, el gliceril acetal derivado del 5-(octiloximetil)-2-furfural es el que se obtiene con mayor rendimiento, seguido del gliceril acetal del 5-(deciloximetil)-2-furfural. Sin embargo la obtención de los gliceril acetales derivados del 5-(dodeciloximetil)-2-furfural y 5-(hexadeciloximetil)-2-furfural requirieron tiempos de reacción más largos para obtener rendimientos aceptables. Esta diferencia en conversión en la segunda etapa puede ser atribuida a mayor velocidad de desactivación del catalizador a medida que aumenta el tamaño del reactivo. (ver cinéticas de la segunda etapa en Figuras 13b-15b). Aunque no se ha estudiado el motivo de la desactivación, ésta podría ser atribuida a la existencia de restricciones geométricas que aumentan con el tamaño de la molécula, así como a una adsorción preferencial sobre la superficie del catalizador de los éteres a medida

que aumenta su carácter hidrófobo, lo que darían lugar al bloqueo de los centros activos.

Tabla 10: Resultados proceso multietapa utilizando diferentes alcoholes grasos

Entrada	Primera Etapa ^[a]					Segunda Etapa ^[b]				Rto total (%)
	Alcohol	t (h)	Conv HMF (%)	Rto éter (%)	Selecc éter (%)	t (h)	Conv éter (%)	Rto acetal (%)	Selecc acetal (%)	
1	C ₈ H ₁₇ OH	2	98	94	96	5	87	86	99	87
						10	89	88	99	
						24	94	93	99	
2	C ₁₀ H ₂₂ OH	3	96	94	98	5	56	56	100	80
						10	74	74	100	
						24	85	85	100	
3	C ₁₂ H ₂₅ OH	3	88	85	96	5	45	45	100	73
						10	52	52	100	
						20	61	61	100	
						45	85	85	100	
4 ^[c]	C ₁₆ H ₃₃ OH	3	95	91	95	5	31	31	100	62
						10	40	40	100	
						20	48	48	100	
						45	68	68	100	

^[a]1mmol HMF, RM HMF/alcohol=1:1, BetaF (100) 20% en peso con respecto al HMF, 100°C

^[b]RM glicerol/éter=2:1, 4g ACN, BetaF (100) 20% en peso con respecto al éter, 82°C

^[c] 40% en peso con respecto al HMF (50mg) BetaF(100) para cada etapas

Figura 13a: Etapa 1: Eterificación de HMF con *n*-decanol. (♦) HMF, (▲) 5-deciloximetil-2-furfural, (■) OBMF. Condiciones de reacción: T=100°C, Relación molar *n*-decanol/HMF=1:1. Catalizador zeolita BetaF (100) 20% en peso con respecto al HMF.

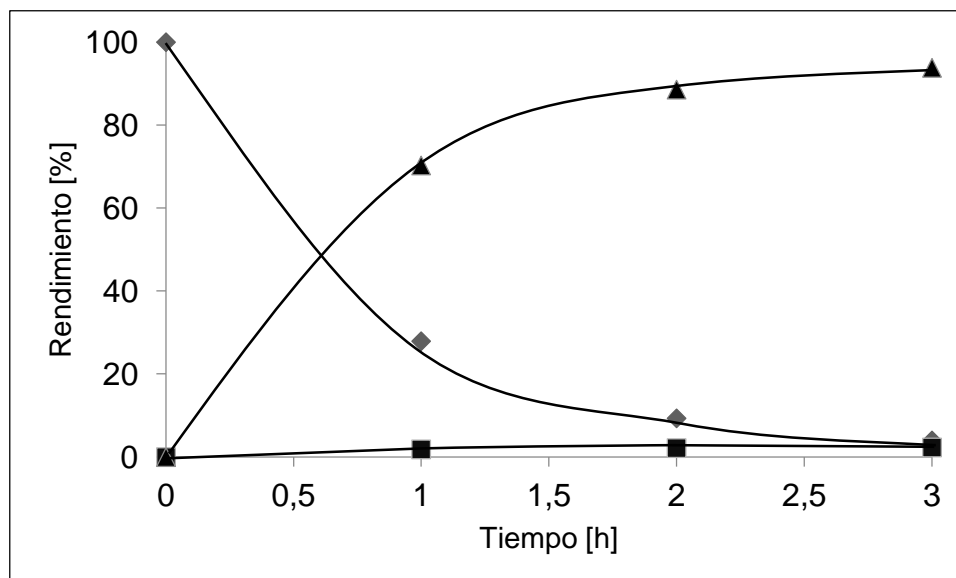


Figura 13b: Etapa 2: Acetalización del éter **5-deciloimetil-2-furfural** (◆), gliceril acetales de **5-deciloimetil-2-furfural** (■) Condiciones de reacción: T=82°C, catalizador BetaF (100) 20% en peso von respecto al éter, glicerol 2mmol.

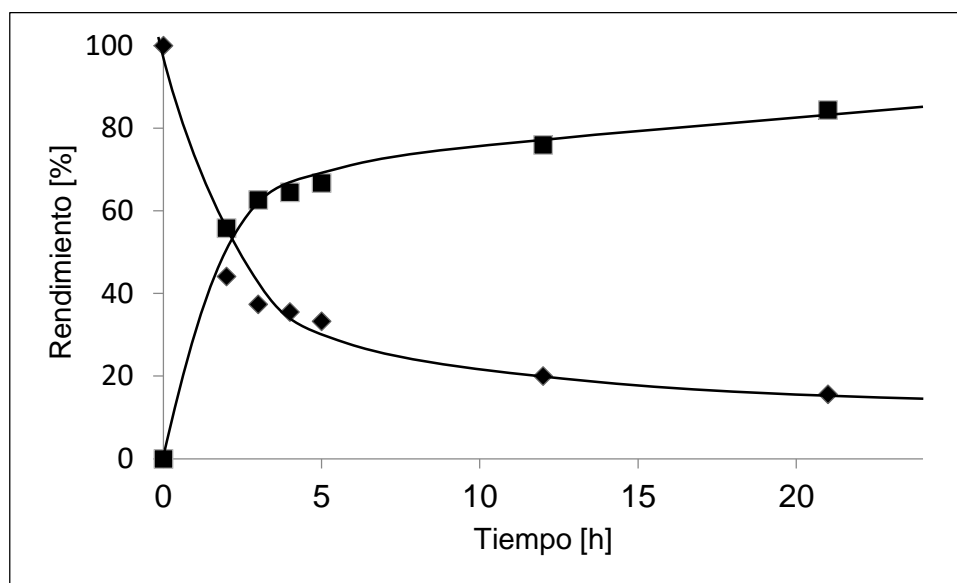


Figura 14a: Etapa 1: Eterificación de HMF con *n*-dodecanol. (◆) HMF, (▲) 5-dodeciloimetil-2-furfural, (■) OBMF. Condiciones de reacción: T=100°C, Relación molar *n*-dodecanol/HMF=1:1; Catalizador zeolita BetaF (100) 20% en peso con respecto al HMF.

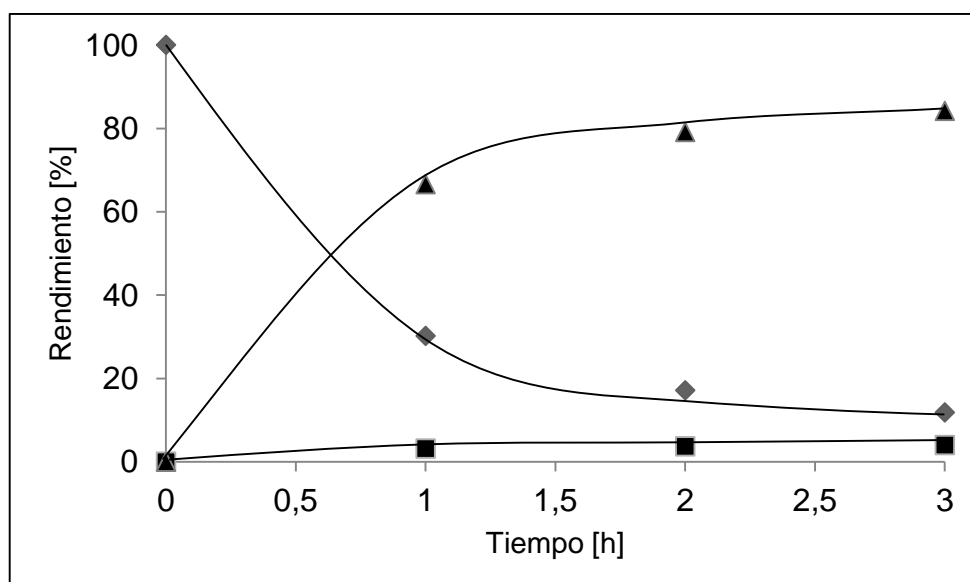


Figura 14b: Etapa 2: Acetalización del **5-dodeciloximetil-2-furfural** (◆), gliceril acetales de **5-dodeciloximetil-2-furfural** (■). Condiciones de reacción: T=82°C, catalizador BetaF(100) 20% en peso de éter, glicerol 2mmol.

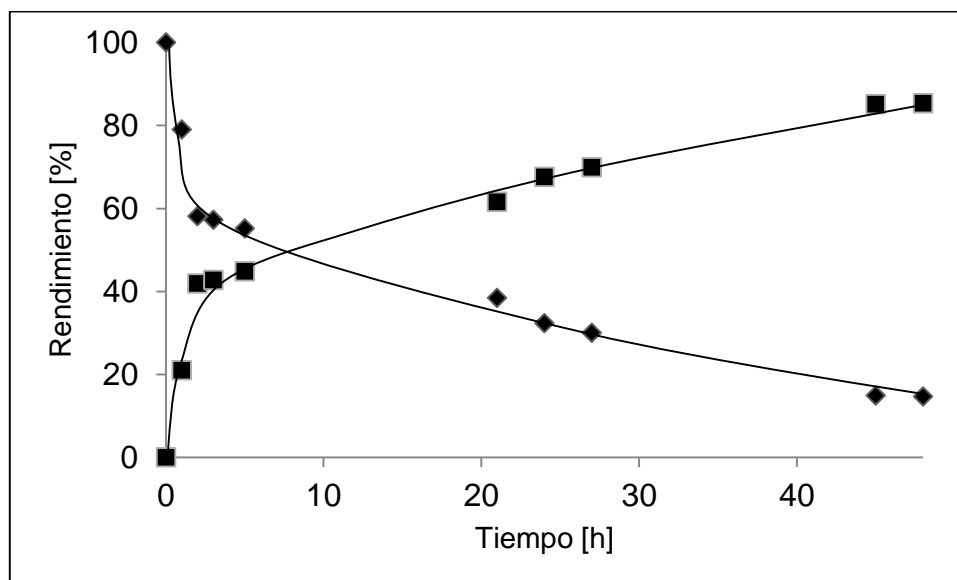


Figura 15a: Etapa 1: Eterificación de HMF con *n*-hexadecanol. (◆) HMF, (▲) 5-hexadeciloximetil-2-furfural, (■) OBMF. Condiciones de reacción: T=100°C, Relación molar *n*-hexadecanol/HMF=1:1; Catalizador zeolita BetaF(100) 40% en peso con respecto al HMF.

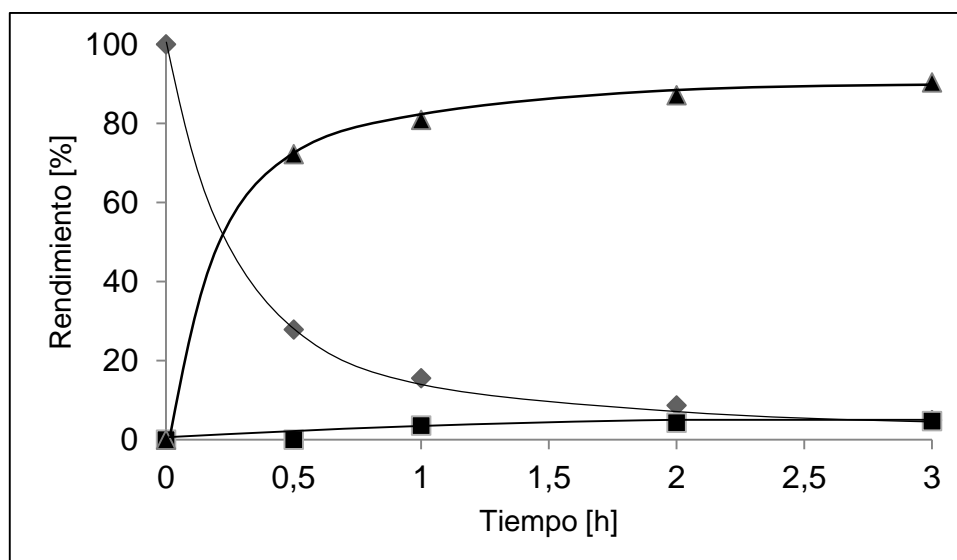
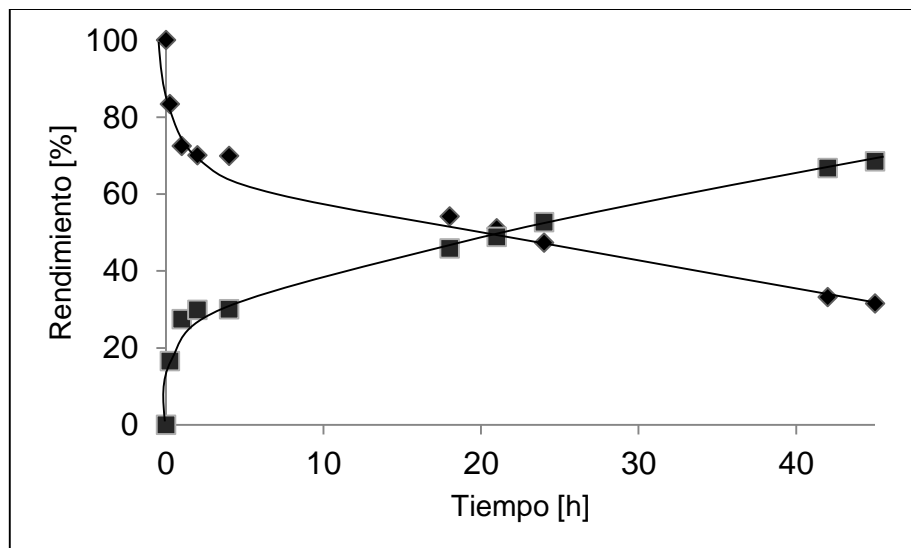


Figura 15b: Etapa 2: Acetalización del 5-hexadeciloximetil-2-furfural (♦), gliceril acetales de 5-hexadeciloximetil-2-furfural (■). Condiciones de reacción: T=82°C, catalizador BetaF(100) 40% en peso con respecto al éter, glicerol 2mmol.



3.4 Capacidad de los gliceril acetales de 5- alcoximetilfurfural como moléculas surfactantes

Como se ha comentado en la introducción, una manera de evaluar las propiedades de los surfactantes es mediante el cálculo del valor HLB (del inglés “Hydrophilic-Lipophilic Balance”). Este es un parámetro empírico que describe la contribución relativa de la fracción hidrofílica con respecto al peso de la molécula de surfactante. Los surfactantes con valores de HLB entre 3 y 6 son lipófilos y pueden ser utilizados para preparar emulsiones de agua en aceite (W/O), mientras que valores de HLB entre 10 y 18 indican que el surfactante es hidrofílico y se pueden utilizar para preparar emulsiones de aceite en agua. [6]

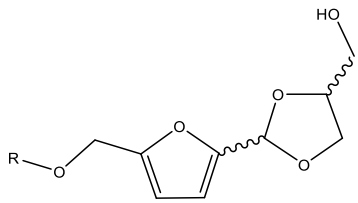
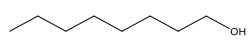
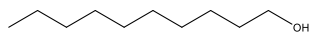
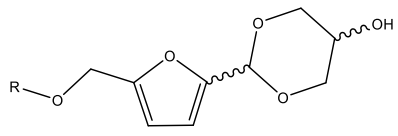
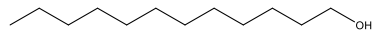
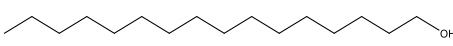
Se calculó el valor de HLB con el método de Griffin:

$$HLB = 20 \frac{M_h}{M}$$

Donde M_h es la masa molecular de la parte hidrofílica de la molécula, y M es la masa molecular de toda la molécula.

En la Tabla 11 se presentan los valores de HLB obtenidos con el método de Griffin para los gliceril acetales de 5-alkiloximetilfurfural.

Tabla 11: Valores HLB obtenidos para los gliceril acetales 5-(alkiloximetil)-2-furfural

Acetales	R	Alcohol	Valor HLB
	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$		6,6
	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$		6,1
	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$		5,6
	$(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$		4,9

Como se puede observar, el valor de HLB de los surfactantes aquí sintetizados se encuentra en un rango entre 4.9-6.6, con lo que de acuerdo con la Tabla 4 corresponden a surfactantes capaces de formar emulsiones de agua en aceite (W/O). Cabe señalar que estos valores están en el rango de surfactantes no iónicos comerciales como el Span 60 y Span 40 (ver Tabla 12) ampliamente utilizados en la industria farmacéutica y de pinturas, por lo que en principio podrían ser utilizados para el mismo tipo de aplicaciones.

Tabla 12: Valores HLB de algunos surfactantes comerciales

NOMBRE COMERCIAL	SURFACTANTE	VALOR HLB
Span 85	Trioleato de sorbitol	1.8
Span 60	Monoesterato de sorbitol	4.7
Span 40	Monopalmitato de sorbitol	6.7
Span 20	Monolaurato de sorbitol	8.6
Tween 81	Monooleato polioxietilénico	10.0
Tween 21	Monolaurato polioxietilénico	13.3
Tween 40	Monopalmitato polioxietilénico	15.0

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y Métodos

Todos los productos químicos, reactivos y disolventes empleados en este trabajo fueron suministrados comercialmente y se utilizaron sin una purificación adicional.

N-octanol (>99%), n-decanol (>99%), n-dodecanol (>99%), n-hexadecanol (>99%) y glicerol (>99%) se compraron de Sigma-Aldrich, acetonitrilo (>99.9%) de Sharlau y 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) de Carbosynth.

4.1.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) se fundamenta en el desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo de espín distinto de cero por interacción de los momentos magnéticos nucleares con un campo magnético externo intenso que debe ser constante y uniforme. La gran utilidad de esta técnica radica en el hecho de que la variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, debida al apantallamiento por los electrones que lo rodean, que se conoce como desplazamiento químico (δ), es característica del entorno químico del núcleo. Las principales interacciones que se producen son:

- Interacciones dipolares: Debidas a la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares o heteronucleares.
- Interacciones cuadrupolares: Los núcleos con el espín $I > 1/2$ poseen un momento cuadrupolar eléctrico, al tener la carga nuclear distribuida asimétricamente, que interacciona con gradientes de campo eléctrico presentes en el sólido.
- Anisotropía de desplazamiento químico: La magnitud del desplazamiento químico está determinada por las interacciones del núcleo con su alrededor, y puede depender de la orientación de la especie que resuena con respecto al campo.

Los espectros ^1H de resonancia de líquidos se obtuvieron en un aparato Bruker

con una frecuencia de 300 MHz y el espectro de ^{13}C con una frecuencia de 75 MHz.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía RMN de ^1H y ^{13}C , usando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) y como patrón interno tetrametiliortosilano (TMS).

4.1.2 Espectroscopía infrarroja (IR)

Es un método de caracterización de los catalizadores sólidos, mediante la adsorción y desorción de piridina es posible caracterizar los centros ácidos y su fortaleza.

La espectroscopía infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja de la muestra. La radiación adsorbida corresponde a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra, a las cuales está asociada una variación del momento dipolar. El uso de esta técnica en la caracterización de zeolitas está generalizado, ya que proporciona información sobre las características estructurales y acidez-basicidad del material en función de la región de frecuencias analizadas. La zona del espectro infrarrojo estudiada ($4.000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) se estudia en tres regiones características:

- Región $250\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$:

Las vibraciones de esta zona, denominada generalmente zona de red, proporcionan información sobre las características estructurales de la red como son la cristalinidad y la composición (características estructurales, relación Si/Al de la red, sustituciones isomórficas, etc.).

Para obtener el espectro de infrarrojo en la zona de red, se diluyen las muestras en KBr (1-2 mg de muestra en unos 200 mg de KBr). Una vez homogeneizada, la mezcla se coloca en un molde y se prensa a vacío durante unos minutos, obteniéndose una pastilla transparente de un diámetro aproximado de 13 mm.

- Región $1300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$:

Las bandas de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la red aparecen en esta región. Así, la determinación de la naturaleza de los centros

ácidos del sólido y su fortaleza se puede obtener a través de muestras que contienen moléculas básicas adsorbidas. Se lleva a cabo a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la base que todavía queda retenida. No obstante, el uso de una base orgánica determinada está limitado a estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros. Para las medidas de acidez se suele emplear como molécula sonda la piridina (Py), la adsorción de Py sobre los centros ácidos puede ocurrir de dos formas: sobre los centros Brønsted con formación del ión piridinio o con la coordinación de Py por los centros ácidos de Lewis. Estas dos especies presentan bandas de adsorción características, pero se suele emplear la banda a 1545 cm^{-1} para identificar y cuantificar los centros Brønsted y la de 1450 cm^{-1} para los centros ácidos de Lewis.

- Región $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$:

El espectro en esta zona, denominada OH, permite obtener información acerca de los grupos ácidos y la presencia de grupos silanoles asociados a defectos estructurales.

4.1.3 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica que se emplea para separar compuestos orgánicos volátiles, siendo el método más rápido y sencillo para la identificación de los constituyentes de una mezcla. Implica el uso de una columna cromatográfica especial en cuyo inicio se inyecta la muestra vaporizada que se transporta a lo largo de la columna impulsada por una fase móvil gaseosa inerte. Los componentes de dicha muestra se separan debido a las diferencias en su perfil de partición entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria.

Las partes esenciales del cromatógrafo de gases son:

- Suministro de gas comprimido: He, N_2 , aire e H_2 , dependiendo del detector utilizado. El suministro puede ser en botellas, o mediante generadores de gases (excepto para He).
- Reguladores de presión (manorreductores).

- Inyector de la muestra, con una regulación independiente de la temperatura.
- La columna, que puede ser de relleno entre 1 y 6 m (con unas pocas vueltas) o capilar (desde 15 m hasta 90-120 m de columna).
- Horno de columnas con control independiente de temperatura.
- Detector, o detectores si se usa un primer detector no destructivo seguido de otro montado en serie.
- Caudalímetro o rotámetro (medidor de caudal) situado a la salida de la columna.
- Sistema informático de adquisición, tratamiento y presentación de los datos.

Todas las muestras de reacción han sido analizadas por cromatografía gaseosa, en un equipo Varian que dispone de una columna capilar (HP5, 30 m x 0.25 μ m x 0.25 mm) y un detector de ionización de llama (FID).

4.1.3.1 Cálculo del balance molar

Al finalizar una reacción las áreas cromatográficas determinadas por las señales del detector FID se corrigieron mediante los factores de respuesta de cada componente, obtenidos a partir de disoluciones de concentración conocida de cada uno de los mismos empleando como patrón externo dodecano. Mediante el uso de las áreas corregidas con los factores de respuesta de cada especie es posible calcular la concentración de cada componente en la mezcla.

$$n_i = \frac{A_i n_P}{A_P R_i}$$

n_i = número de moles del componente i

A_i = área cromatográfica del componente i

n_P = número de moles del patrón

A_P = área cromatográfica del patrón

R_i = factor de respuesta del componente i

De esta manera, una vez conocido el número de moles iniciales del reactivo $n_{r,0}$ y el número de moles de reactivo, productos y subproductos a tiempo final ($n_{i,f}$) es posible calcular el balance molar:

$$BM = \frac{\sum v_{i,f} n_{i,f}}{v_{r,0} n_{r,0}} \times 100$$

donde, v_i =coeficiente estequiométrico del componente i y $v_{r,0}$ =coeficiente estequiométrico del reactivo limitante al tiempo inicial.

4.1.4 Espectrometría de masa (CG-MS)

La identificación de los productos obtenidos se llevó a cabo mediante espectroscopía de masas (CG-MS), comparando los espectros obtenidos con los de los compuestos puros, en los casos en los que fue posible o mediante sus fragmentaciones características.

La identificación de productos se hizo por espectrometría de masas (CG-MS) mediante un espectrómetro (Agilent Technologies 6890N) acoplado a un detector selectivo de masas (Agilent Technologies MDS-5973 con una columna capilar HP-5).

4.2 Preparación de los Catalizadores

La zeolita HBeta comercial de relación Si/Al=12.5 (CP811) fue suministrada por PQ Zeolites B.V. Antes del uso fue calcinada a 580 °C por 3 h.

Las zeolitas Beta con distinta relación Si/Al se prepararon en medio fluoruro, siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía^[39] y antes del empleo fueron activadas a vacío durante 2 horas a 200°C.

4.3 Reacción de eterificación del HMF con *n*-octanol

La reacción de eterificación se llevó a cabo en un matraz de dos bocas de 10 ml de capacidad. Se pesó 0.4 g (40% con respecto al reactivo) de catalizador zeolita HBeta tridireccional comercial de relación Si/Al=12. El catalizador fue activado in situ, calentándolo a 200°C, conectado en un sistema a vacío (5 mmHg) durante 2 horas.

A continuación, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se le añadió 5-hidroximetilfurfural (1 g) y n-octanol en relación molar 1:1. La mezcla se calentó a 100°C y se mantuvo bajo agitación magnética (1000 rpm) utilizando un sistema equipado con un baño de silicona, un agitador magnético y un refrigerante.

El progreso de la reacción se siguió tomando muestras que se disolvieron y centrifugaron antes de proceder a los análisis de su composición mediante cromatografía gaseosa (CG) equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (HP5, 30 m x 0.25 mm x 0.25m).

Al finalizar la reacción se filtró la mezcla de reacción para separar el catalizador y se analizó por CG-MS mediante un espectrómetro (Agilent Technologies 6890N) equipado con una columna capilar idéntica a la del CG.

Tras purificación del crudo de reacción se obtuvo el éter, 5-(octiloximetil)-2-furfural con un rendimiento del 97%.

Las características espectroscópicas del 5-(octiloximetil)-2-furfural coinciden con los datos descritos en bibliografía.

4.4 Reacción de acetalización del éter 5-(octiloximetil)-2-furfural con glicerina

La reacción de acetalización del éter 5-(octiloximetil)-2-furfural (0,1g) se llevó a cabo con la glicerina en relación molar 1:2, 2 ml de acetonitrilo (con objeto mejorar la solubilización del glicerol) en presencia de 0.4 g (40% en peso con respecto al éter) de zeolita HBeta de relación Si/Al=12, (previamente calcinada a 580°C durante 3 horas), a la temperatura de reflujo del acetonitrilo (82°C). La reacción se realizó en un matraz de dos bocas en el cual se encontraba el catalizador previamente activado y equipado de un dispositivo Dean Stark y un refrigerante. La activación del catalizador consistió en calentar el sólido en un sistema a vacío (5 mmHg) a 200°C durante 2 horas.

Durante el transcurso de la reacción se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción, las cuales se centrifugaron y separaron antes de proceder a la evaluación de su composición mediante cromatografía gaseosa, empleando dodecano como patrón externo.

De la misma forma, se empleó dicho patrón para determinar el balance molar global de la reacción.

Los acetales 1,3 dioxolano y 1,3-dioxano se caracterizaron por CG-MS y técnicas espectroscópicas (^1H RMN y ^{13}C RMN).

4.5 Reacción multietapa para la obtención de los gliceril acetales 5-(alquinoximetil)-2-furfural

En un matraz de vidrio de dos bocas de fondo redondo de 10 ml de capacidad, se añadió una mezcla equimolar (1:1) de HMF (1 mmol) y alcohol (1 mmol) en presencia de 0,025 g de zeolita BetaF(100), es decir, un 20% en peso respecto al HMF previamente activado.

La activación del catalizador consistió en calentar el sólido en un sistema a vacío (5 mmHg) a 200°C durante 2 horas.

La suspensión resultante se mantuvo bajo agitación magnética (1000 rpm) en un baño de silicona provisto de un agitador magnético y un termostato, manteniendo la temperatura a 100°C.

El matraz de reacción ha sido equipado con un refrigerante conectado a un sistema Dean Stark con el objetivo de desplazar el agua formada en el medio de reacción y así poder desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos.

El curso de la reacción se siguió tomando muestras periódicamente que se centrifugaron y separaron para analizarlas por cromatografía de gases y GS-MS hasta que se obtuvo un elevado rendimiento y selectividad al 5-(alquinoximetil)-2-furfural.

A continuación, después de la formación del éter, se disminuyó la temperatura del baño a 82°C y en el mismo matraz a través de la boca, se le añadió 0.077g de glicerol en una relación molar 1:2, con respecto al éter, 4g de acetonitrilo con objeto de facilitar la solubilización del glicerol, y catalizador fresco, zeolita HBetaF(100) (0,025 g, 20% en peso con respecto al HMF).

En el transcurso de la reacción se tomaron muestras periódicamente, que se centrifugaron, filtraron y analizaron en un cromatógrafo de gases equipado de un detector de ionización de llama (FID).

Al finalizar, la mezcla de reacción se filtró, se concentró en el rotavapor y el catalizador se lavó con acetato de etilo y etanol.

4.6 Purificación de los Productos

La mezcla final se separó por cromatografía en columna de gel de sílice de 100 ml, a media presión conectando la cabeza de la columna a un compresor. Para determinar la mezcla de eluyente primero se llevó a cabo una cromatografía en capa fina de la muestra a analizar.

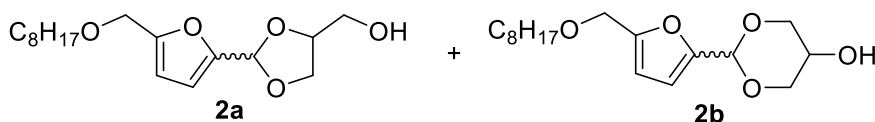
La fase estacionaria utilizada fue gel de sílice y como eluyente se utilizó una mezcla de hexano/acetato de etilo (95:5). Posteriormente se aumentó la polaridad realizándose una elución en gradiente.

4.7 Datos espectroscópicos de los compuestos

implicados

A continuación se muestran las características espectroscópicas de los nuevos productos:

Gliceril acetales 5-(octiloximetil)-2-furfural



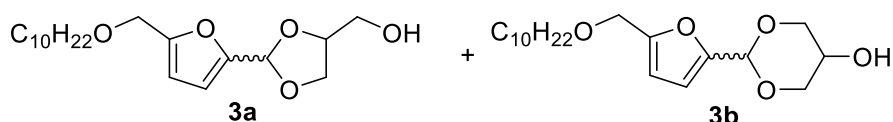
Relación molar 2a:2b (1,3-dioxolano:1,3-dioxano): 30:70

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.44 – 6.35 (m, 6H), 6.27 (dd, $J = 7.1, 3.5$ Hz, 6H), 6.02 (s, 2H), 5.87 (s, 2H), 5.58 (s, 1H), 5.47 (s, 1H), 4.41 (s, 10H), 4.32 – 3.98 (m, 14H), 3.81 (ddd, $J = 15.9, 10.2, 5.1$ Hz, 7H), 3.73 – 3.62 (m, 5H), 3.54 (dd, $J = 11.0, 9.9$ Hz, 4H), 3.49 – 3.38 (m, 4H), 2.03 (s, 3H), 1.55 (dd, $J = 12.7, 5.9$ Hz, 13H), 1.37 – 1.18 (m, 14H), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 18H).;

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 153.17 (2C), 152.98 (C), 152.43 (C), 150.97 (2C), 150.22 (C), 150.02 (C), 109.94 (CH), 109.46 (CH), 109.36 (CH), 109.32 (2CH), 109.20 (CH), 108.45 (CH), 108.34 (CH), 98.19 (CH), 98.05 (CH), 96.27 (CH),

95.40 (CH), 76.36 (2CH), 72.09 (CH₂), 71.34 (2CH₂), 70.64 (2CH₂), 70.56 (2CH₂), 70.52 (CH₂), 66.68 (CH), 66.35 (CH), 64.74 (2CH₂), 64.68 (CH₂), 63.88 (CH₂), 62.95 (CH₂), 62.46 (CH₂), 61.11 (CH₂), 60.36 (CH₂), 31.75 (4CH₂), 29.54 (4CH₂), 29.35 (4CH₂), 29.18 (4CH₂), 26.02 (4CH₂), 22.58 (4CH₂), 14.02 (4CH₃).

Gliceril acetales 5-(deciloximetil)-2-furfural

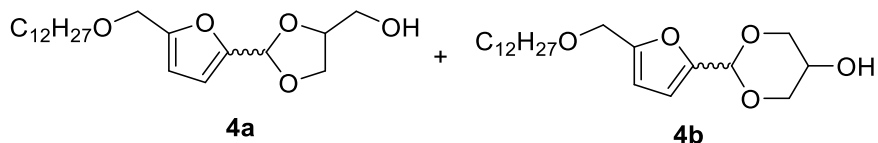


Relación molar 3a:3b (1,3-dioxolano:1,3-dioxano): 60:40

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6.43 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H), 6.38 (t, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.27 (dd, *J* = 7.2 Hz, 5H), 6.02 (s, 1.5H), 5.88 (s, 1.5H), 5.59 (s, 1H), 5.47 (s, 1H), 4.41 (d, *J* = 1.1 Hz, 10H), 4.31 – 4.01 (m, 14H), 3.86 – 3.50 (m, 10H), 3.47 - 3.40 (m, 10H), 2.19 (s, 1H), 2.03 (s, 5H), 1.55 (dd, *J* = 12.8, 6.1 Hz, 10H), 1.25 (s, 60H), 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 15H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 153.21 (C), 153.01 (C), 152.48 (C), 152.46 (C), 150.97 (C), 150.23 (C), 150.23 (C), 149.99 (C), 109.94 (CH), 109.45 (CH), 109.35 (CH), 109.32 (CH), 109.21 (CH), 108.48 (CH), 108.35 (CH), 98.21 (CH), 98.08 (CH), 96.30 (CH), 95.41 (CH), 76.37 (2CH), 71.32 (2CH₂), 70.58 (CH₂), 70.54 (CH₂), 66.69 (CH₂), 66.35 (CH₂), 64.76 (2CH₂), 64.70 (2CH₂), 63.90 (CH₂), 62.97 (CH₂), 62.49 (CH₂), 61.18 (CH₂), 60.36 (CH₂), 31.85 (6CH₂), 29.56 (4CH₂), 29.54 (6CH₂), 29.51 (4CH₂), 29.41 (4CH₂), 29.27 (4CH₂), 26.04 (4CH₂), 22.63 (6CH₂), 20.98 (2CH₂), 14.14 (CH₃), 14.05 (3CH₃).

UPLC-MS [M⁺; calculado para C₁₉H₃₂O₅: 340.2249] encontrado m/z 363.2147 [M⁺ +Na].

Gliceril acetales 5-(dodeciloximetil)-2-furfural

Relación molar 4a:4b (1,3-dioxolano:1,3-dioxano): 72:28

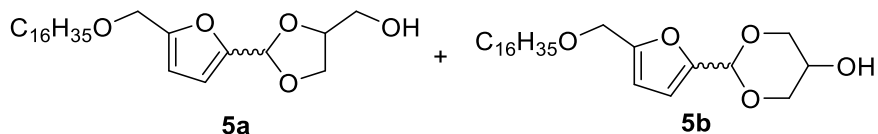
^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 6.41 (t, $J = 3.0$ Hz, 3H), 6.36 (t, $J = 3.0$ Hz, 3H), 6.25 (q, $J = 3.5$ Hz, 5H), 6.00 (s, 2H), 5.85 (s, 2H), 5.57 (s, 0.5H), 5.44 (s, 1H), 4.40 (s, 11H), 4.25 – 3.96 (m, 13H), 3.70 (m, 14H), 3.43 (ddd, $J = 8.5, 6.5, 2.9$ Hz, 12H), 2.01 (s, 3H), 1.54 (dd, $J = 12.6, 6.0$ Hz, 20H), 1.23 (s, 90H), 0.85 (t, $J = 6.6$ Hz, 17H).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 153.05 (C), 152.88 (C), 152.33 (C), 150.96 (C), 150.24 (C), 150.05 (C), 109.86 (2CH), 109.41 (CH), 109.33 (2CH), 109.28 (2CH), 109.14 (2CH), 108.35 (CH), 108.31 (CH), 98.13 (2CH), 97.98 (2CH), 96.19 (CH), 95.37 (CH), 76.35 (2CH), 72.02 (2CH), 71.38 (2CH), 70.60 (2CH), 70.52 (2CH), 70.47 (2CH), 66.66 (3CH), 66.34 (2CH), 64.68 (3CH), 64.62 (CH), 63.79 (CH), 62.85 (2CH), 62.36 (2CH), 60.91 (CH), 60.33 (CH), 31.81 (6CH₂), 29.55 (6CH₂), 29.53 (6CH₂), 29.48 (10CH₂), 29.35 (6CH₂), 29.24 (6CH₂), 25.97 (4CH₂), 22.57 (6CH₂), 14.06 (CH₃), 13.99 (3CH₃).

UPLC-MS [M^+ ; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_5$: 368.2562] encontrado m/z 391.2460 [$\text{M}^+ + \text{Na}$].

UPLC-MS [M^+ ; calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_5$: 368.2574] encontrado m/z 369.2641 [$\text{M}^+ + \text{H}$].

Gliceril acetales 5-(hexadeciloximetil)-2-furfural



Relación molar (1,3-dioxolano:1,3-dioxano): 60:40

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ 6.42 (t, $J = 2.8$ Hz, 2H), 6.38 (t, $J = 3.2$ Hz, 3H), 6.27 (dd, $J = 7.0, 3.5$ Hz, 5H), 6.02 (s, 1.6H), 5.87 (s, 1.4H), 5.58 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 4.41 (s, 10H), 4.08 (m, 12H), 3.92 – 3.49 (m, 13H), 3.48 - 3.39 (m, 10H), 2.03 (s, 4H), 1.55 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H), 1.24 (s, 128H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 15H).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ 153.16 (C), 152.96 (C), 152.42 (C), 150.97 (C), 150.97 (C), 150.25 (C), 150.02 (C), 109.92 (CH), 109.44 (2CH), 109.34 (2CH), 109.30 (2CH), 109.19 (2CH), 108.43 (CH), 108.33 (CH), 98.18 (CH), 98.04 (CH), 96.26 (CH), 95.40 (CH), 76.36 (2CH), 72.08 (2CH), 71.35 (2CH), 70.64 (2CH), 70.56 (2CH), 66.68 (2CH), 66.34 (2CH), 64.74 (2CH), 64.67 (CH), 63.81 (CH), 62.93 (2CH), 62.44 (3CH), 61.07 (CH), 60.35 (CH), 31.87 (8CH₂), 29.63 (20CH₂), 29.54 (10CH₂), 29.41 (8CH₂), 29.30 (8CH₂), 26.02 (8CH₂), 22.62 (8CH₂), 14.12 (CH₃), 14.04 (3CH₃).

UPLC-MS [M^+ ; calculado para $C_{25}H_{44}O_5$: 424.3188] encontrado m/z 425.3267 [$M^+ + H$].

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado que es posible obtener nuevas moléculas con propiedades surfactantes con carácter no iónico a partir de compuestos derivados de la biomasa vegetal (fuente renovable, abundante y no competitiva con la alimentación) que proporciona “Moléculas Plataforma”, y concretamente entre ellas se han utilizado el 5-hidroximetilfurfural, alcoholes grasos y la glicerina.

Se ha diseñado un proceso multietapa que implica como primera etapa la eterificación del 5-hidroximetilfurfural con alcoholes grasos seguida de la acetalización del éter intermedio con la glicerina, utilizando la zeolita Beta como único catalizador ácido para ambas etapas.

El estudio de la influencia de la relación Si/Al de la zeolita Beta sobre la actividad y selectividad en la reacción de acetalización (segunda etapa), mostró que existe un compromiso entre el número de centros ácidos del material y las propiedades de adsorción que proporciona el mayor rendimiento al producto deseado. Así, la zeolita Beta de relación Si/Al=100 sintetizada en medio fluoruro, y por lo tanto altamente hidrófoba, resultó ser la más activa y selectiva a los acetales de glicerol de 5-(alquinoximetil)-2-furfural.

Con esta zeolita hidrófoba ha sido posible acoplar ambas etapas, eterificación-acetalización, obteniéndose la molécula surfactante con excelentes rendimientos.

Mediante el proceso multietapa se han sintetizado diferentes moléculas surfactantes a partir de alcoholes grasos de diferente longitud de cadena.

Se ha estimado la capacidad surfactante de las distintas moléculas obtenidas mediante el cálculo del valor HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance). En todos los casos el rango de valores obtenidos corresponde moléculas surfactantes con capacidad de formación de emulsiones de agua en aceite (W/O), con una capacidad surfactante similar al surfactante comercial Span-40 (monopalmitato de sorbitol) ampliamente utilizado en pinturas y productos farmacéuticos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Butlin, J. (1989). Our common future. By World commission on environment and development. (London, Oxford University Press, 1987, pp. 383).
2. Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). Green chemistry: theory and practice. Oxford university press.
3. Lancaster M., (2002), Green Chemistry: An Introductory Text, 310.
4. Matlack, A. (2010). Introduction to green chemistry. CRC Press.
5. Mestres, R. (2005). Green Chemistry-Views and Strategies*(5 pp). Environmental Science and Pollution Research, 12(3), 128-132.
6. Anastas, P., Kazlauskas, R., & Sheldrake, G. (2006). Ten years of green chemistry at the Gordon Research Conferences: frontiers of science. Green Chemistry, 8(8), 677-678.
7. Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. Accounts of chemical research, 35(9), 686-694.
8. Clark, J. H. (2006). Green chemistry: today (and tomorrow). Green Chemistry, 8(1), 17-21.
9. Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. Chemical Society Reviews, 39(1), 301-312.
10. Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). Green chemistry: theory and practice. Oxford university press.
11. Trost, B. M. (1991). The atom economy-a search for synthetic efficiency. Science, 1471-1477.
12. Sheldon, R. A. (2007). The E factor: fifteen years on. Green Chemistry, 9(12), 1273-1283.
13. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Mifsud, M., & Velty, A. (2010). New one-pot multistep process with multifunctional catalysts: decreasing the E factor in the synthesis of fine chemicals. Green Chemistry, 12(1), 99-107.
14. Sheldon, R. A., & Dakka, J. (1994). Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. Catalysis today, 19(2), 215-245.
15. Watson, W. J. (2012). How do the fine chemical, pharmaceutical, and related industries approach green chemistry and sustainability? Green Chemistry, 14(2), 251-259.
16. Clark, J. H. (2002). Solid acids for green chemistry. Accounts of chemical research, 35(9), 791-797.

17. Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2016). Two-Dimensional ITQ-2 Zeolite for Biomass Transformation: Synthesis of Alkyl 5-Benzyl-2-furoates as Intermediates for Fine Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(11), 6152-6159.
18. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., & Martí, L. (2014). Process Intensification with Bifunctional Heterogeneous Catalysts: Selective One-Pot Synthesis of 2'-Aminochalcones. *ACS Catalysis*, 5(1), 157-166.
19. Climent, M. J., Velty, A., & Corma, A. (2002). Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent. *Green Chemistry*, 4(6), 565-569.
20. Hoelderich, W. F. (2000). Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals. *Catalysis Today*, 62(1), 115-130.
21. Akporiaye, D. E., Dahl, I. M., Karlsson, A., & Wendelbo, R. (1998). Combinatorial approach to the hydrothermal synthesis of zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(5), 609-611.
22. Gies, H., Müller, U., Yilmaz, B., Tatsumi, T., Xie, B., Xiao, F. S., ... & Vos, D. D. (2011). Interlayer expansion of the layered zeolite precursor RUB-39: a universal method to synthesize functionalized microporous silicates. *Chemistry of Materials*, 23(10), 2545-2554.
23. Weckhuysen, B. M., & Yu, J. (2015). Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7022-7024.
24. Rigutto, M. S. (2008). Hydrocarbon conversion with zeolites—a clair-obscur. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174, 43-52.
25. Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews*, 97(6), 2373-2420.
26. <http://www.iza-online.org/>
27. Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.
28. Boronat, M., & Corma, A. (2015). Factors controlling the acidity of zeolites. *Catalysis Letters*, 145(1), 162-172.
29. Corma, A. (1997). Solid acid catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(1), 63-75.
30. Senchenya, I. N., Kazanskii, V. B., & Beran, S. (1986). Quantum chemical study of the effect of the structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging hydroxyl groups. Part 2. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(20), 4857-4859.

31. Van Santen, R. A., & Kramer, G. J. (1995). Reactivity theory of zeolitic broensted acidic sites. *Chemical Reviews*, 95(3), 637-660.
32. Pine, L. A., Maher, P. J., & Wachter, W. A. (1984). Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model. *Journal of Catalysis*, 85(2), 466-476.
33. Llewellyn, P. L., Grillet, Y., & Rouquerol, J. (1994). Effect of T (III) zoning in MFI-type zeolites on the adsorption isotherm and differential enthalpies of adsorption at 77 K. *Langmuir*, 10(2), 570-575.
34. Omegna, A., van Bokhoven, J. A., & Prins, R. (2003). Flexible Aluminum Coordination in Alumino- Silicates. Structure of Zeolite H- USY and Amorphous Silica- Alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(34), 8854-8860.
35. Corma, A., Rodellas, C., & Fornes, V. (1984). Characterization of acid surfaces by adsorption of 2, 6-dimethylpyridine. *Journal of Catalysis*, 88(2), 374-381.
36. Barrer, R. M., & Makki, M. B. (1964). Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canadian Journal of Chemistry*, 42(6), 1481-1487.
37. Martí, V., Fernández, L., Fornés, V., García, H., & Roth, H. D. (1999). UV-vis and IR spectroscopic characterization of diphenyl disulfide radical cation in acid zeolites and its rearrangement to thianthrenium radical cation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (2), 145-152.
38. Cambor, M. A., Corma, A., & Valencia, S. (1998). Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta. *Journal of Materials Chemistry*, 8(9), 2137-2145.
39. Egeblad, K., Kustova, M., Klitgaard, S. K., Zhu, K., & Christensen, C. H. (2007). Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(1), 214-223.
40. Serrano, D. P., Van Grieken, R., Sanchez, P., Sanz, R., & Rodriguez, L. (2001). Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium. *Microporous and mesoporous materials*, 46(1), 35-46. Serrano, D. P., Van Grieken, R., Sanchez, P., Sanz, R., & Rodriguez, L. (2001). Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium. *Microporous and mesoporous materials*, 46(1), 35-46.
41. Climent, M. J., Corma, A., & Velty, A. (2004). Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 263(2), 155-161.
42. Arias, K. S., Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, 7(1), 210-220.

43. Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2010). Heterogeneous catalysts for the one-pot synthesis of chemicals and fine chemicals. *Chemical Reviews*, 111(2), 1072-1133.
44. Haw, J. F. (2002). Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(22), 5431-5441.
45. Tietze, L. F. (1996). Domino reactions in organic synthesis. *Chemical reviews*, 96(1), 115-136.
46. Tietze, L. F., Brasche, G., & Gericke, K. (2006). *Domino reactions in organic synthesis*. John Wiley & Sons.
47. Pellissier, H. (2006). Asymmetric domino reactions. Part A: Reactions based on the use of chiral auxiliaries. *Tetrahedron*, 62(8), 1619-1665.
48. Ho, T. L. (1992). *Tandem organic reactions*. John Wiley & Sons.
49. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., & Martí, L. (2014). Process Intensification with Bifunctional Heterogeneous Catalysts: Selective One-Pot Synthesis of 2'-Aminochalcones. *ACS Catalysis*, 5(1), 157-166.
50. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., & Mifsud, M. (2007). Heterogeneous Palladium Catalysts for a New One-Pot Chemical Route in the Synthesis of Fragrances Based on the Heck Reaction. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349(11-12), 1949-1954.
51. Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2005). Synthesis of nonsteroidal drugs with anti-inflammatory and analgesic activities with zeolites and mesoporous molecular sieve catalysts. *Journal of Catalysis*, 233(2), 308-316.
52. Lind, R. C., Arrow, K. J., Corey, G. R., Dasgupta, P., Sen, A. K., Stauffer, T., ... & Stockfish, J. A. (2013). *Discounting for time and risk in energy policy (Vol. 3)*. Routledge.
53. Lange, J. P. (2007). Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 1(1), 39-48.
54. Röper, H. (2002). Renewable raw materials in Europe—industrial utilisation of starch and sugar [1]. *Starch-Stärke*, 54(3-4), 89-99.
55. Lichtenthaler, F. W., & Peters, S. (2004). Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *Comptes Rendus Chimie*, 7(2), 65-90.
56. Petrus, L., & Noordermeer, M. A. (2006). Biomass to biofuels, a chemical perspective. *Green chemistry*, 8(10), 861-867.
57. Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, 107(6), 2411-2502.

58. Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098.
59. Jang, Y. S., Kim, B., Shin, J. H., Choi, Y. J., Choi, S., Song, C. W., ... & Lee, S. Y. (2012). Bio-based production of C2–C6 platform chemicals. *Biotechnology and bioengineering*, 109(10), 2437-2459.
60. Serrano-Ruiz, J. C., Luque, R., & Sepulveda-Escribano, A. (2011). Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5266-5281.
61. Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16(2), 516-547.
62. Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F., & Afonso, C. A. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, 13(4), 754-793.
63. Arias, K. S., Al-Resayes, S. I., Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2013). From Biomass to Chemicals: Synthesis of Precursors of Biodegradable Surfactants from 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, 6(1), 123-131.
64. Li, C., Zhang, Z., & Zhao, Z. K. (2009). Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*, 50(38), 5403-5405.
65. Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N., & Dumesic, J. A. (2006). Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 312(5782), 1933-1937.
66. Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098.
67. Zhao, H., Holladay, J. E., Brown, H., & Zhang, Z. C. (2007). Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*, 316(5831), 1597-1600.
68. Chheda, J. N., Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2007). Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(38), 7164-7183.
69. Román-Leshkov, Y., Barrett, C. J., Liu, Z. Y., & Dumesic, J. A. (2007). Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 447(7147), 982.

70. Sanborn, A. J. (2008). Patente US 7317116 B2.
71. Binder, J. B., & Raines, R. T. (2009). Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 1979-1985.
72. Li, Y., Wang, J., Yao, H., Dang, L., & Li, Z. (2011). Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 334(1), 116-122.
73. Jadhav, H., Taarning, E., Pedersen, C. M., & Bols, M. (2012). Conversion of D-glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using zeolite in [Bmim] Cl or tetrabutylammonium chloride (TBAC)/CrCl₂. *Tetrahedron Letters*, 53(8), 983-985.
74. Zhou, C., Zhao, J., Yagoub, A. E. A., Ma, H., Yu, X., Hu, J., ... & Liu, S. (2017). Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism. *Egyptian journal of petroleum*, 26(2), 477-487.
75. Wang, T., Nolte, M. W., & Shanks, B. H. (2014). Catalytic dehydration of C 6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. *Green Chemistry*, 16(2), 548-572.
76. Bagnato, G., Iulianelli, A., Sanna, A., & Basile, A. (2017). Glycerol Production and Transformation: A Critical Review with Particular Emphasis on Glycerol Reforming Reaction for Producing Hydrogen in Conventional and Membrane Reactors. *Membranes*, 7(2), 17.
77. Pagliaro, M. (2013). *Glycerol: The Platform Biochemical of the Chemical Industry*. Simplicissimus Book Farm, Milan.
78. Tan, H. W., Aziz, A. A., & Aroua, M. K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 118-127.
79. Kirk, R. E., & Othmer, D. F. (1953). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 2. The Interscience Encyclopedia, Inc; New York.
80. Marx, S. (2016). Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. *Fuel Processing Technology*, 151, 139-147.
81. Yang, F., Hanna, M. A., & Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol-- a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for biofuels*, 5(1), 13.
82. Behzadi, S., & Farid, M. M. (2007). examining the use of different feedstock for the production of biodiesel. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2(5), 480-486.
83. Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen. *Chemical Reviews* 2008, 108(12).

84. Biswas, P. K., Banerjee, P., Choudhury, M. A., & Kukreja, M. P. Industry Structure and the Pattern of Innovation: Chemical Industry of India, 2000 to 2010.
85. Global Surfactant Market 4th Edition, April, 2016
86. Griffin, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by "HLB". *J. Soc. Cos. Chemists*, 1(5), 311-326.
87. Perez Garcia, M., Romero Garcia, L. I., Quiroga Alonso, J. M., & Sales Marquez, D. (1996). Influence of LAS (linear alkylbenzene sulphonates) on biodegradation kinetics. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 10(2), 75-82.
88. Torres, L. G., Rojas, N., Bautista, G., & Iturbe, R. (2005). Effect of temperature, and surfactant's HLB and dose over the TPH-diesel biodegradation process in aged soils. *Process Biochemistry*, 40(10), 3296-3302.
89. Tiehm, A. (1994). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. *Applied and environmental microbiology*, 60(1), 258-263.
90. Hickey AM, Gordon L, Dobson ADW, Kelly CT and Doyle EM. (2007). Effect of surfactants on fluoranthene degradation by *Pseudomonas alcaligenes* PA-10. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74, 851-856.
91. Kjellin, M., & Johansson, I. (Eds.). (2010). *Surfactants from renewable resources*. John Wiley & Sons.
92. Foley, P., Beach, E. S., & Zimmerman, J. B. (2012). Derivation and synthesis of renewable surfactants. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1499-1518.
93. Puga, A. V. and Corma, A. (2014), Efficient Production and Separation of Biodegradable Surfactants from Cellulose in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride. *ChemSusChem*, 7: 3362–3373.
94. Trifoi, A. R., Agachi, P. Ş., & Pap, T. (2016). Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 804-814.
95. Llewellyn, P. L., Grillet, Y., & Rouquerol, J. (1994). Effect of T (III) zoning in MFI-type zeolites on the adsorption isotherm and differential enthalpies of adsorption at 77 K. *Langmuir*, 10(2), 570-575.
96. Omegna, A., van Bokhoven, J. A., & Prins, R. (2003). Flexible Aluminum Coordination in Alumino– Silicates. Structure of Zeolite H– USY and Amorphous Silica– Alumina. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(34), 8854-8860.
97. Emeis, C. A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2), 347-354.

98. Van Es, D. S., Marinkovic, S., Oduber, X., & Estrine, B. (2013). Use of furandicarboxylic acid and its decyl ester as additives in the Fischer's glycosylation of decanol by D-glucose: Physicochemical properties of the surfactant compositions obtained. *Journal of Surfactants and Detergents*, 16(2), 147-154.

7. ANEXOS

Figura 16: RMN ^1H Gliceril acetals 5-(octiloximetil)-2-furfural

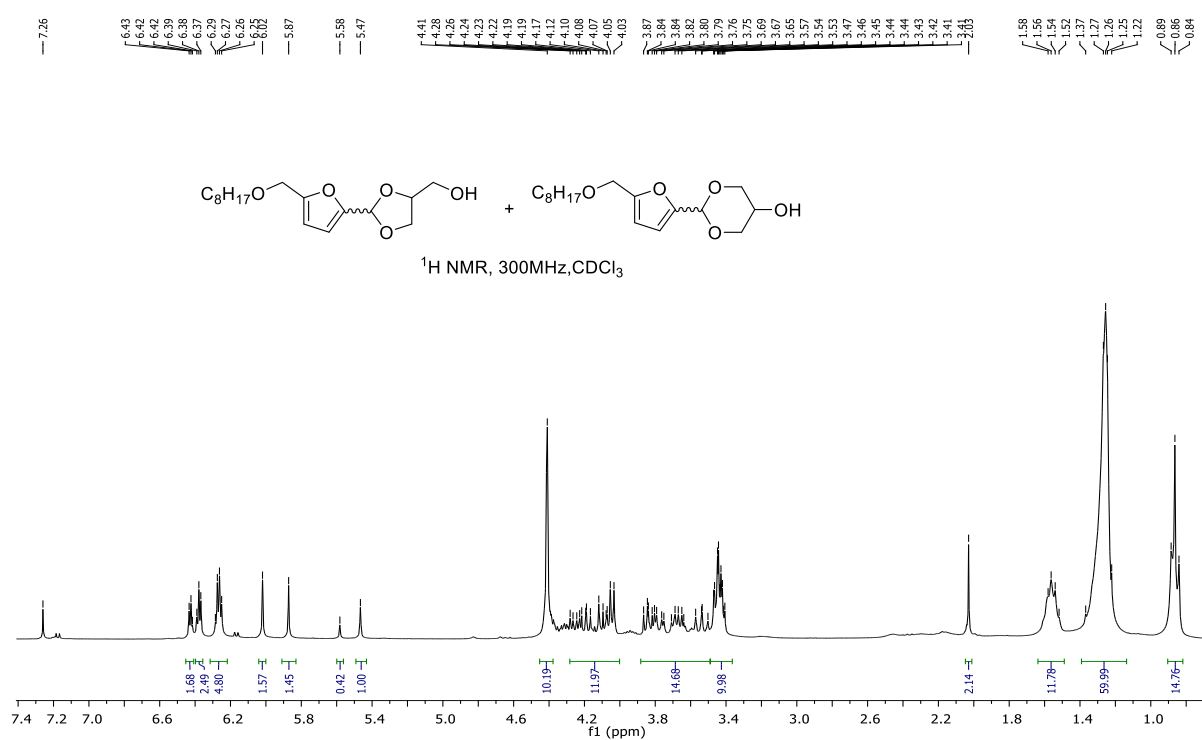


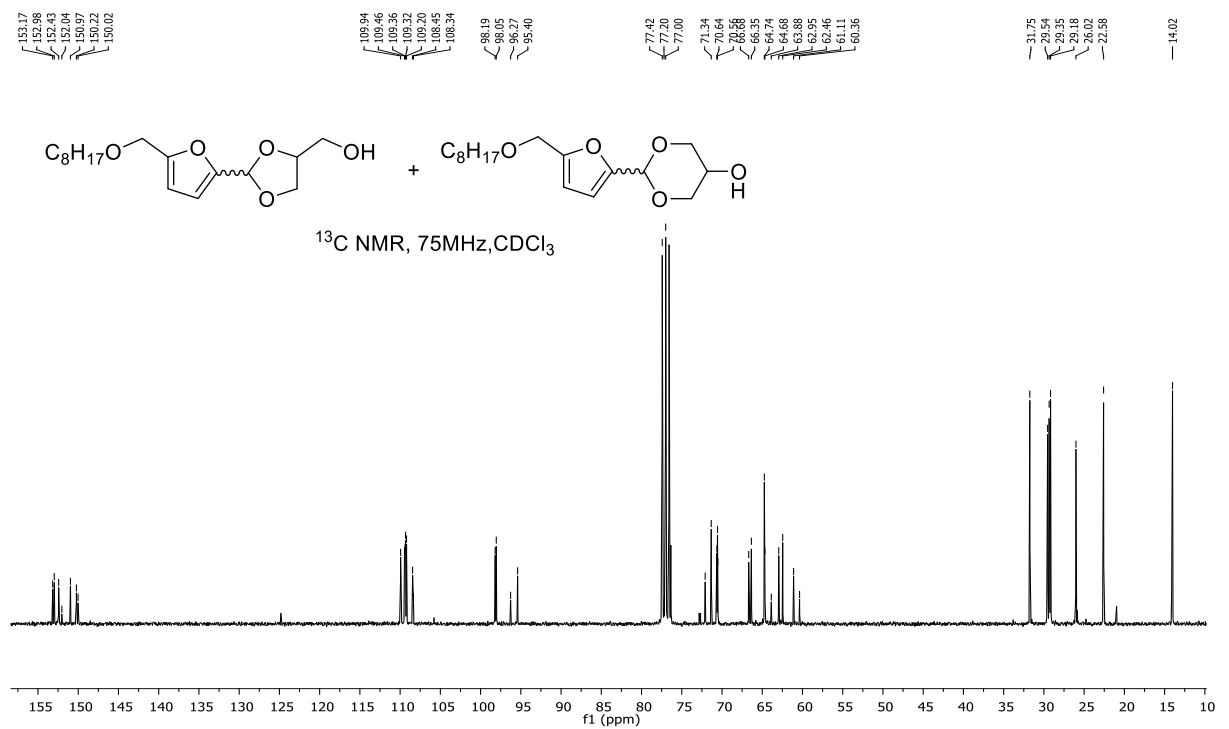
Figura 17: RMN ^{13}C Gliceril acetales 5-(octiloximetil)-2-furfural

Figura 18: RMN ^1H Gliceril acetales 5-(deciloximetil)-2-furfural

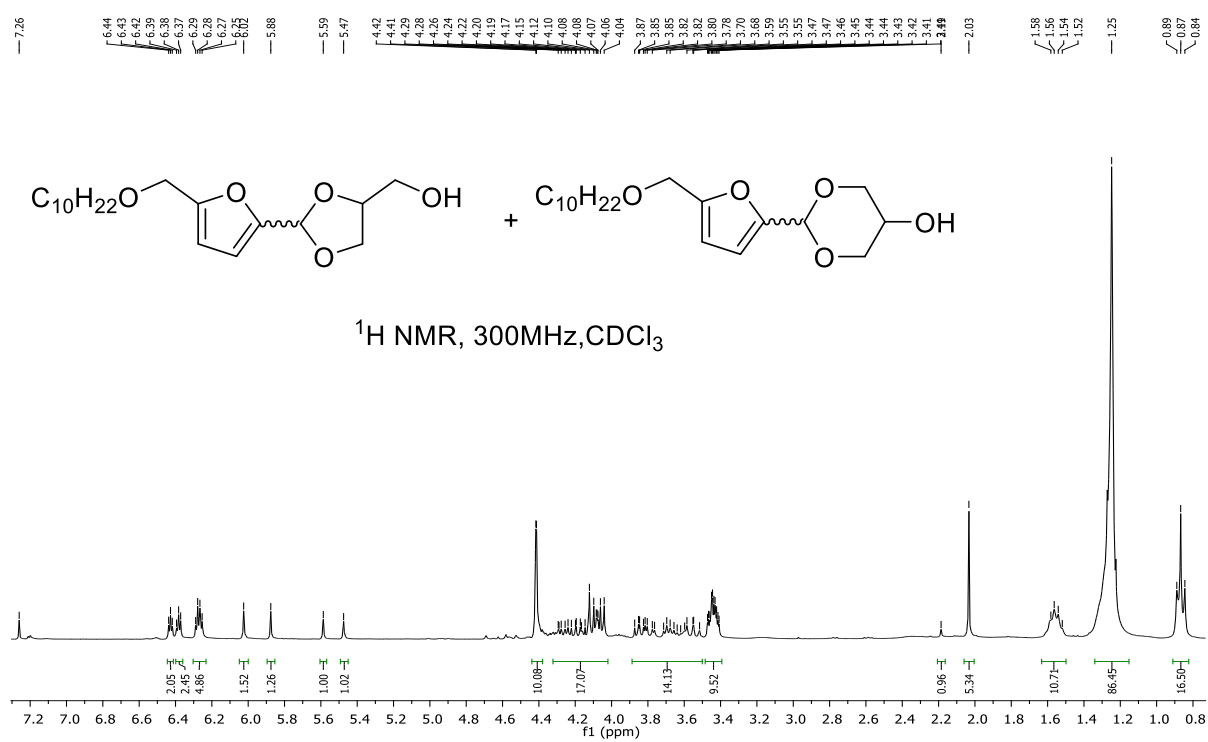


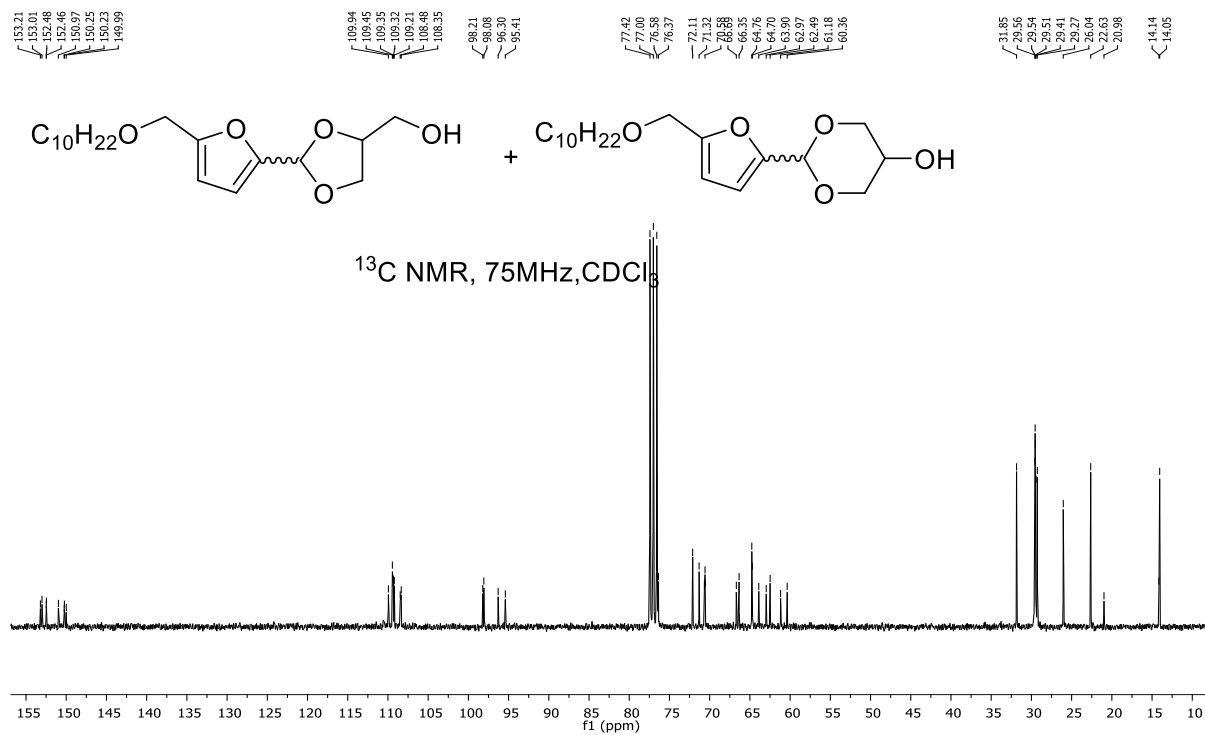
Figura 19: RMN ^{13}C Gliceril acetales 5-(deciloximetil)-2-furfural

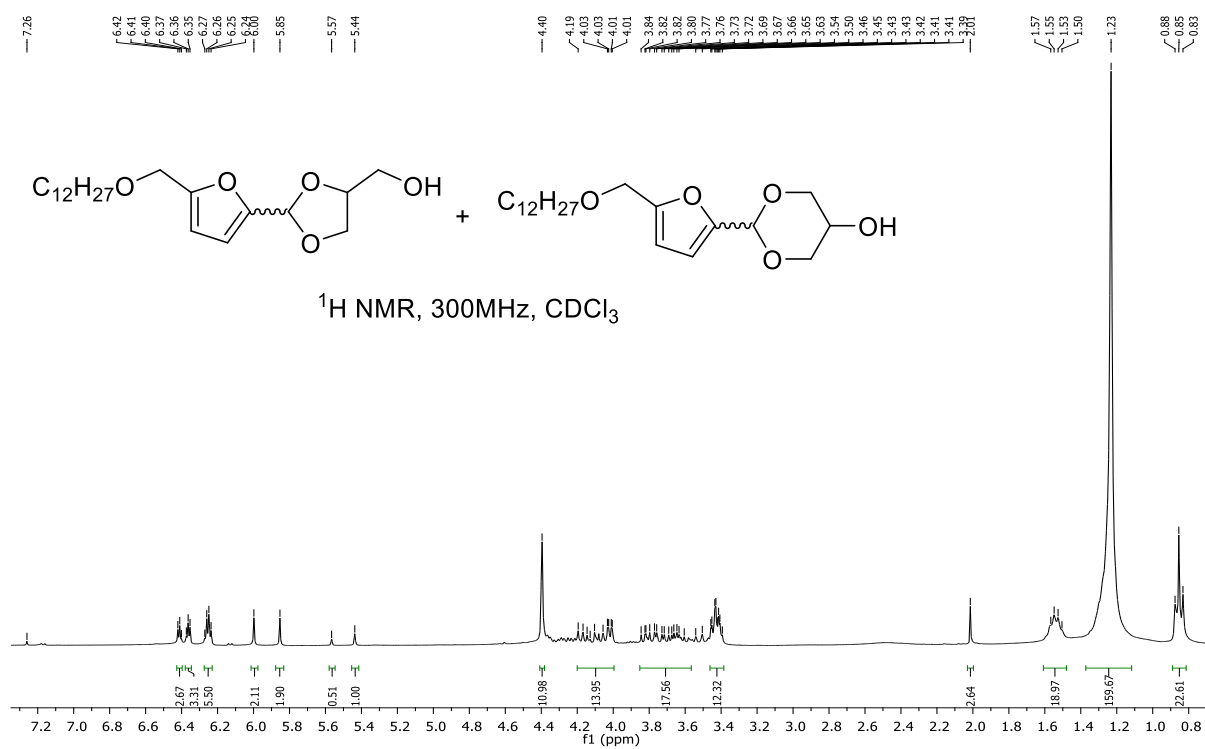
Figura 20: RMN ^1H Gliceril acetales 5-(dodeciloximetil)-2-furfural

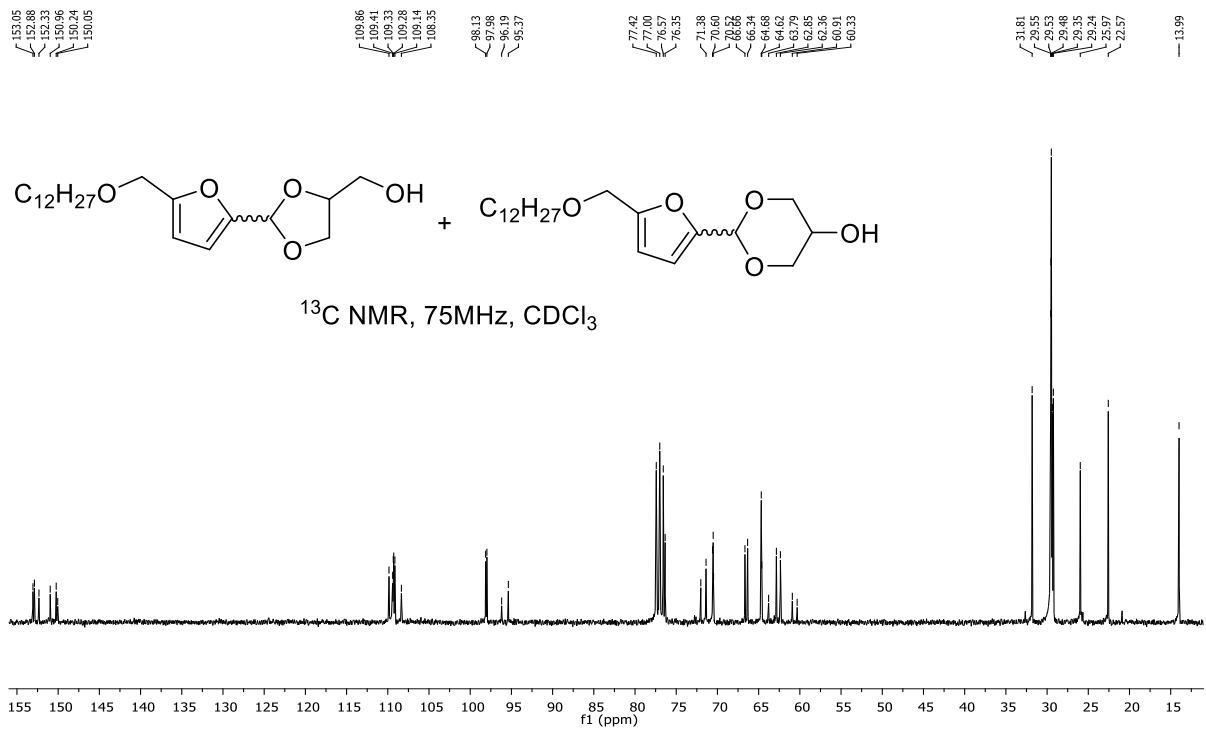
Figura 21: RMN ^{13}C Gliceril acetales 5-(dodeciloximetil)-2-furfural

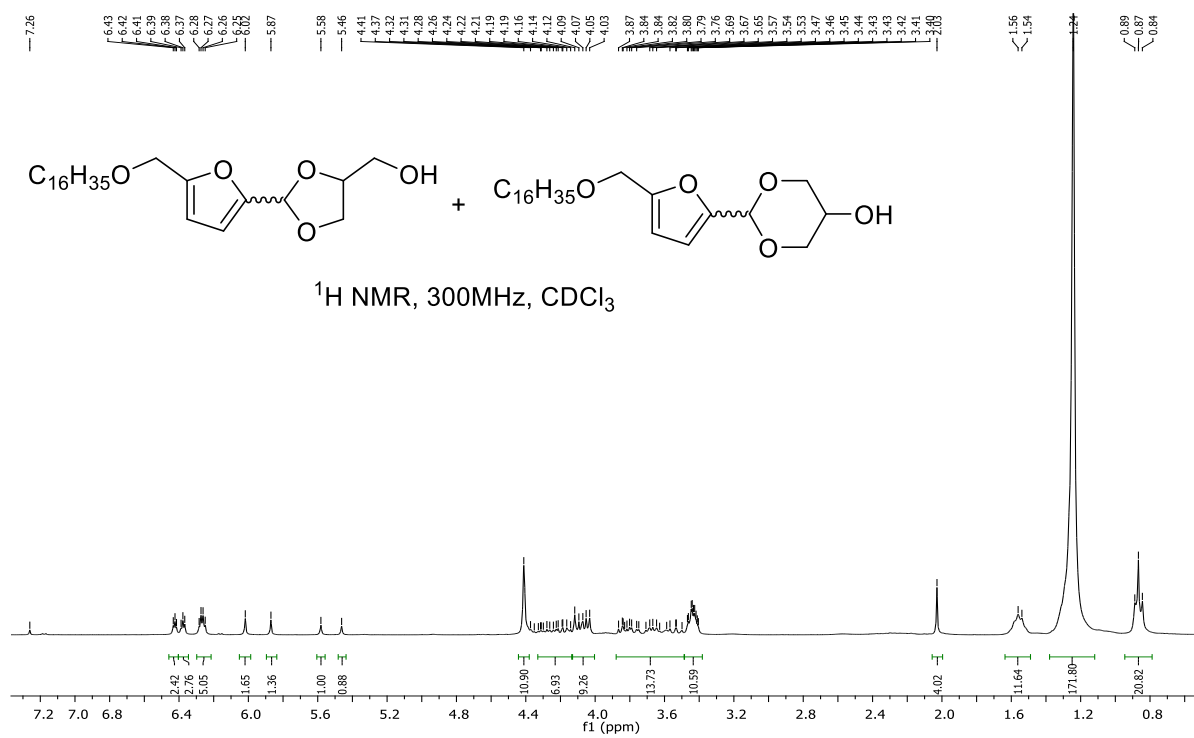
Figura 22: RMN ^1H Gliceril acetales 5-(hexadeciloximetil)-2-furfural

Figura 23: RMN ^{13}C Gliceril acetales 5-(hexadeciloximetil)-2-furfural