

## RESUMEN

La presente tesis tuvo como objetivo el aprovechamiento y la valorización de productos de biomasa o sus derivados aplicando los principios de la química sostenible.

Se estudió la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos en presencia de óxidos de metal. Se demostró que el  $ZrO_2$  es un excelente catalizador de la reacción, razonablemente estable con el tiempo en lecho fijo y reusable. Se investigó la reactividad de diferentes sustratos sobre el  $ZrO_2$  en función del grado de sustitución del carbono en posición alfa. El ácido 2-metilbutanoico, con un metilo sustituyendo a uno de los  $H_\alpha$  e introduciendo un impedimento estérico, presentó velocidades de reacción más lentas que el ácido pentanoico con dos  $H_\alpha$ . Se concluyó que para el ácido 2-metilbutanoico las reacciones ocurren preferentemente en las aristas y los vértices del catalizador.

Se estudió la reactividad de los ácidos sin átomos de hidrógeno en posición alfa que no deben reaccionar por el mecanismo vía el  $\beta$ -cetoácido, el cual se está favoreciendo en la literatura como mecanismo para la descarboxilación cetónica. No hay reacción en las condiciones estándar, y al forzar las condiciones de reacción para el ácido pivalico trabajando a temperaturas elevadas, se observó que se produce la reacción retro-Koch, además de otras reacciones como la hidrogenación, el reordenamiento y la fractura del ácido. También en el caso del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico se produjo la reacción retro-Koch produciendo dos isómeros del ácido 2,2,5-trimetilhexenoico que después forman productos secundarios como una cetona y una lactona. Estos resultados refuerzan aún más el mecanismo propuesto vía el  $\beta$ -cetoácido.

El  $ZrO_2$  fue empleado como catalizador para la obtención de alcanos lineales de cadena larga, del rango de ceras, a partir de sustancias de origen renovable como aceite vegetal y sus derivados. Trabajando en las condiciones optimizadas se transformó el estearato de metilo a ceras con un rendimiento del 60% (del cual un 72% de las moléculas tienen 35 carbonos). Al emplear aceite de girasol como sustrato el rendimiento final a las ceras es de más del 40%, pero se requirió una segunda etapa de hidrodeshidrogenación. En el caso del aceite se produce un buen número de fragmentaciones debidas en cierta medida a las insaturaciones de los ácidos grasos y a radicales promovidos por el glicerol.

En la tesis se puso en evidencia la singular actividad catalítica del  $TiO_2$  respecto al  $ZrO_2$  cuando se emplean ácidos carboxílicos como sustratos. El  $TiO_2$  también cataliza la reacción de descarboxilación cetónica, mostrando mayores rendimientos a la cetona que el  $ZrO_2$  a temperaturas de reacción bajas, de 325 – 350 °C. Además, el  $TiO_2$  cataliza una serie de reacciones en cascada que desembocan en la obtención de olefinas. Se demostró que sobre la superficie del  $TiO_2$  ocurrieron transferencias de hidruros entre diferentes moléculas además de la condensación aldólica de cetonas, ambas jugando un papel importante en la formación de las olefinas. Estas reacciones fueron aprovechadas para la producción de un bio-carburante. Con el  $TiO_2$  se consiguió que el bio-carburante contuviese compuestos de mayor peso molecular que con el  $ZrO_2$  debido a las reacciones de formación de enlaces C–C que cataliza. Consecuentemente, se llegó a aumentar la cantidad de la fracción diésel sustituyendo el  $ZrO_2$  por  $TiO_2$ , al emplear como sustrato el ácido pentanoico que se puede obtener a partir de sacáridos.