

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNOS SIN  
FINANCIAMIENTO O AUTOGESTIONADOS  
ANEXO 2 – DETALLES DE LA PROPUESTA

Investigación Básica <input checked="" type="checkbox"/>	Investigación Aplicada <input type="checkbox"/>
<b>DEPARTAMENTO(S) Y/O INSTITUTO(S):</b>	
1. Departamento de Metalurgia Extractiva	
2.	
<b>LINEA(S) DE INVESTIGACIÓN:</b>	
1. Carbones activados, adsorbentes y catalizadores	
2.	

<b>DISCIPLINA CIENTÍFICA (Marque X, solamente una opción)</b>	
Ciencias Naturales y Exactas;	X
Ingeniería y Tecnologías;	
Ciencias Médicas;	
Ciencias Agrícolas;	
Ciencias Sociales;	
Humanidades	

<b>OBJETIVO SOCIOECONÓMICO (Marque X, solamente una opción)</b>	
Exploración y explotación del medio terrestre;	
Ambiente;	
Exploración y Explotación del espacio;	
Transporte, telecomunicaciones y otras infraestructuras;	
Energía;	
Producción y tecnología industrial;	
Salud;	
Agricultura;	
Educación;	
Cultura, ocio, religión y medios de comunicación;	
Sistemas políticos y sociales, estructuras y procesos;	
Defensa;	
Avance general del conocimiento: I+D financiada con los Fondos Generales de Universidades (FGU);	X
Avance general del conocimiento: I+D financiados con otras fuentes.	



<b>1 Proyecto de Investigación</b>
<b>Título:</b> Desarrollo de compósitos de rutenio-polidopamina-carbón activado para ruptura oxidante de ácidos grasos insaturados
<b>Resumen del proyecto</b>  El proyecto de investigación se enfoca en el desarrollo de compósitos de rutenio-polidopamina-carbón activado para lograr la ruptura oxidante de ácidos grasos insaturados, que permitan la mejor valoración de aceites vegetales disponibles en Ecuador. Se ensayará con ácido oleico ya que su ruptura conduce al ácido pelargónico (PA) y al ácido azelaico (AA) que son de gran valor agregado y tienen muchas aplicaciones como antibacteriano, fragancia (AP), antiinflamatorio en dermatología, plastificante y lubricante (DA). Actualmente la reacción de ruptura de ácidos grasos se lleva a cabo mediante ozonólisis o catálisis homogénea, que es costosa y contaminante. El proyecto explorará la efectividad de los catalizadores de Ru soportados, la influencia de la naturaleza de los soportes, de la naturaleza y la carga de las especies activas, así como también del agente oxidante.
Palabras clave (4-6): Ruptura oxidativa, rutenio, ácidos grasos



<b>2</b>	<b>Objetivos, relevancia, productos y resultados esperados de esta propuesta de investigación</b>
----------	---

### 2.1 Objetivos

#### 2.1.1 Objetivo General

- Desarrollar compósitos de rutenio-polidopamina-carbón activado para ruptura oxidante de ácidos grasos insaturados

#### 2.1.2 Objetivos Específicos

- a. Evaluar la deposición del tricloruro de rutenio en los compósitos carbón activado-polidopamina.
- b. Evaluar el comportamiento catalítico de los compósitos Ru-Polidopamina-Carbón activado en la ruptura oxidativa de los ácidos grasos insaturados
- c. Evaluar el comportamiento catalítico de las nanopartículas de rutenio soportadas en carbono activado para d. ruptura oxidante de los ácidos grasos.

### 2.2 Detalle de los resultados esperados (con relación a los objetivos)

- a. Obtener compósitos Ru-polidopamina-carbón activado
- b. Obtener compósitos de nano-partículas de Ru soportadas en carbón activado
- c. Conseguir resultados positivos en la ruptura oxidante de los ácidos grasos con los compósitos Ru-Polidopamina-Carbón activado

<b>3</b>	<b>Relevancia de la propuesta de investigación y su relación con la(s) líneas de investigación</b>
----------	--

El presente proyecto de investigación permitirá la obtención de ácidos grasos de número impar de carbonos y de cadena corta. Estos productos no existen en la naturaleza y son importantes para la síntesis de fármacos en la industria farmacéutica o como precursores en la industria de los polímeros. Los métodos actuales para la obtención de estos productos son costosos y contaminantes por lo que esta investigación ofrecería una ruta alternativa más ventajosa. De igual manera, los catalizadores sintetizados podrán ser recuperados para ser usados en nuevos ciclos catalíticos de ruptura oxidante.

**4 Productos esperados (marcar con una "X" al menos uno de los productos no señalados)**

Tipo de Producto:	Marcar con una "X"
a. Disertación a la Comunidad Politécnica (obligatorio);	X
b. Presentación de un artículo en formato de la Revista Politécnica (obligatorio)	X
c. Proyecto de Titulación;	
d. Aplicación tecnológica construida o implementada;	
e. Patente presentada;	
f. Perfil de proyecto de mayor impacto científico, técnico, pedagógico o de innovación.	
g. Publicaciones científicas indexada en SCIMAGO-SCOPUS/WoS/SCIELO/Latindex Catálogo o un artículo en congreso indexado en SCOPUS.	X

**5 Descripción y metodología y diseño del proyecto**

**5.1 Descripción, metodología y diseño del proyecto**

En la presente investigación, se sintetizará un catalizador heterogéneo para la ruptura oxidante de ácidos grasos insaturados. Se sabe que los catalizadores homogéneos tienen altas conversiones y selectividades, sin embargo, su dificultad para ser recuperados ha limitado su aplicación industrial [1;2]. El objetivo principal de este proyecto es desarrollar un catalizador que pueda combinar las principales ventajas de la catálisis tanto heterogénea como homogénea para transformar ácidos grasos en ácidos dicarboxílicos con alta conversión, selectividad y la posibilidad de recuperar el catalizador. El procedimiento considerado es el siguiente:

a) Muchos metales de transición pueden escindir el doble enlace de diversas olefinas. El proceso puede incluir la epoxidación del doble enlace seguido de una hidrólisis y una oxidación adicional del diol obtenido para obtener los ácidos carboxílicos [3;4]. El cobalto, el molibdeno, el hierro y el oro pueden transformar los ácidos grasos por este método. Otros metales de transición como rutenio, osmio y tungsteno pueden tener otro mecanismo que implica menos pasos de reacción [5]. Las sales de rutenio se transforman en tetróxido de rutenio con la ayuda de un oxidante fuerte como el peryodato de sodio. Entonces, el tetróxido de rutenio puede escindir un doble enlace carbono-carbono de la siguiente manera [6;7]:

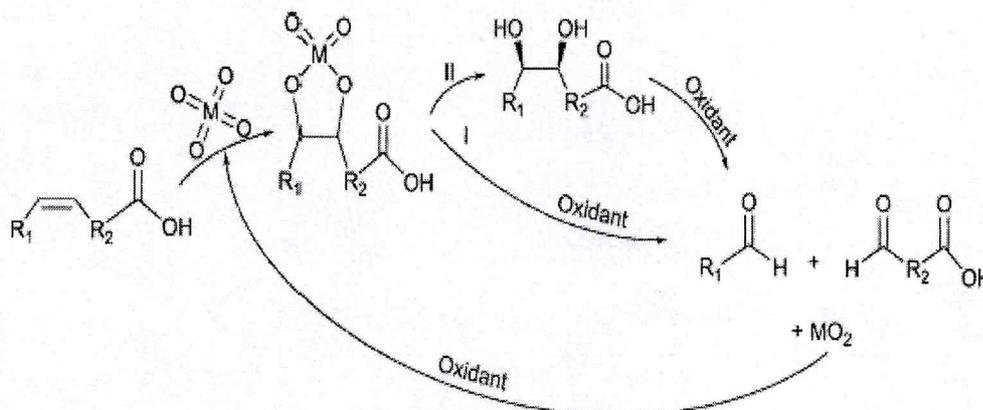


Figura 1. Mecanismo propuesto para la oxidación de la escisión de ácidos grasos con tetróxido de rutenio [1].

Las principales ventajas de este catalizador homogéneo son su alta conversión y elevada selectividad hacia la síntesis de ácidos dicarboxílicos y monocarboxílicos. Sin embargo, la dificultad en el momento de su recuperación puede introducir pasos adicionales para la purificación de productos que es contraproducente para la economía del proceso. Por lo tanto, nuestra idea es soportar este catalizador homogéneo en un material altamente poroso como el carbón activo (CA). El tetróxido de rutenio debe reaccionar con dobles enlaces de ácidos grasos mientras se deposita en el soporte poroso. Por esa razón, es necesario agregar un agente de acomplejación adsorbido en la superficie de carbón activo que puede atrapar el rutenio antes de que comience la reacción. Como tal, se propone aquí la polidopamina (PDA) que es capaz de atrapar el tetróxido de rutenio con sus grupos OH, luego el complejo de rutenio reaccionará con el ácido graso para realizar el clivaje oxidativo. El mecanismo propuesto se muestra en la Figura 3.

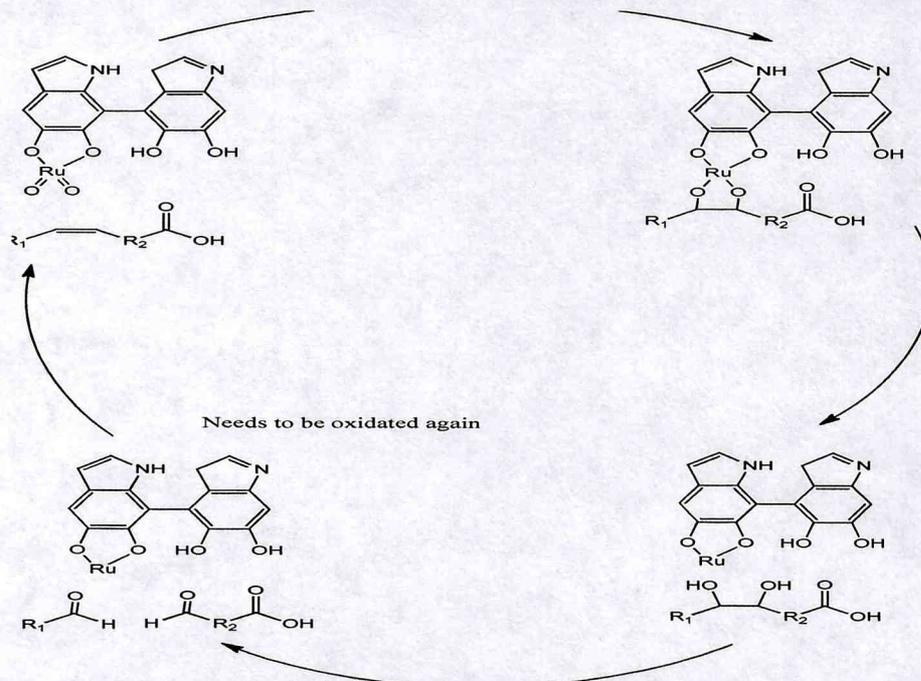


Figura 2. Mecanismo propuesto para la escisión oxidativa de ácidos grasos con tetróxido de rutenio soportado sobre carbón activado con polidopamina.

La polidopamina (PDA) se ha probado con éxito como un adsorbente eficiente para metales pesados. Además, puede impregnarse sobre la superficie de CA sin disminuir significativamente su superficie. PDA tiene anillos de catecol que pueden coordinar los metales en forma de quelación, como se puede ver en la Figura 3:

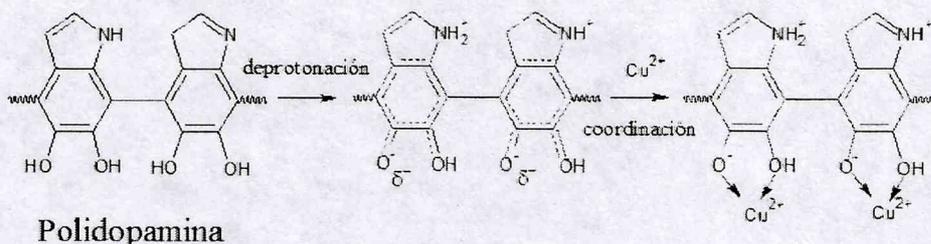


Figura 3. Mecanismo de coordinación PDA [8].

En esta etapa, se impregnará la polimerización de PDA sobre CA de 1000 m<sup>2</sup>/g usando el siguiente procedimiento. Las muestras de CA se sumergirán con una solución de 6 mg/mL de hidrocloreto de dopamina, 15% v/v de etanol a pH 9 durante 12 horas [8]. El compuesto PDA-CA se caracterizará por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Finalmente, se probarán soluciones de 1-4% v/v de tricloruro de rutenio en pruebas de adsorción con el



compuesto sintetizado PDA-CA. Se elaborará una isoterma de adsorción para la coordinación de rutenio a 0,01, 0,1, 1 y 10 g de PDA-AC. En todos los ensayos, la solución se analizará mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la cantidad de rutenio que no fue adsorbido por el compósito PDA-CA.

b) Para los experimentos de clivaje oxidativo, los compósitos Ru-PDA-CA se probarán como catalizadores del ácido oleico. Las variables que se evaluarán son: carga de Ru-PDA-CA, concentración de ácidos grasos, tipo de disolvente (acetonitrilo, agua, metanol, etc.), agente oxidante (peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno), temperatura, pH y tiempo de reacción. Todos los ensayos se llevarán a cabo con control de temperatura y agitación. La conversión de ácidos grasos se controlará mediante cromatografía de gases (GC) [4]. Además, una vez terminada la reacción, la solución se analizará por espectrofotometría de absorción atómica (AA) para determinar la cantidad de rutenio que se lixivió del catalizador de PDA-CA. Como hipótesis de trabajo se plantea que el éxito de estos experimentos radica en las altas selectividades y conversiones que se pueden lograr con una baja concentración de Ru dentro de la solución. De esta forma, los ácidos dicarboxílicos y Ru-PDA-CA se pueden separar fácilmente uno de otro y los posteriores experimentos de clivaje oxidativo se pueden llevar a cabo con el mismo compuesto. Además, se llevarán a cabo experimentos con aceites ecuatorianos con el fin de investigar la efectividad del catalizador.

c) Se realizará diversos experimentos de clivaje oxidativo con el mismo compósito Ru-PDA-CA para determinar el número de ciclos que el catalizador puede realizar manteniendo altas conversiones y elevada selectividad.

d) Otra forma de usar los metales de transición para catálisis es emplearlos como nanopartículas. El tricloruro de rutenio se transformará en nanopartículas mezclando 0,32 mmol de  $\text{RuCl}_3$  en 100 ml de 1,2-propanodiol con 1 mmol de acetato de sodio a 150 °C. Una vez que se obtiene la solución coloidal, las nanopartículas de Ru inmovilizadas se lograrán mezclándolas con 0.1, 0.5 y 1 g de CA por 24 horas [9;10]. La impregnación de nanopartículas de Ru sobre CA se confirmará con análisis MEB-EDS y espectrofotometría de absorción atómica. Luego, los experimentos de clivaje oxidativo se llevarán a cabo según la metodología descrita en la sección b). Además, se llevarán a cabo varios ensayos con el mismo compósito para confirmar el número de ciclos que las nanopartículas soportadas en CA pueden realizar el clivaje oxidativo sin una disminución significativa en la conversión y la selectividad.

[1] Kerenkan A., Béland F. and Do T. (2015) Chemically catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids and their derivatives into valuable products for industrial applications: a review and perspective, *Royal Society of Chemistry*, 1-17.

[2] Fangrui M, Milford A. Hanna. (1999) Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.

[3] Köckritz A., Andreas Martin A. (2008) Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110, 812–824.

[4] Park, J., Kim, B., Lee, J.W., (2016) In-situ transesterification of wet spent coffee grounds for sustainable biodiesel production. *Bioresource Technology*, 1-25.

[5] Zimmermann F., Meux E., Mieloszynski J., Lecuire J. Ogeta N. (2005) Ruthenium catalyzed oxidation without  $\text{CCl}_4$  of oleic acid, other monoenoic fatty acids and alkenes. *Tetrahedron Letters* 46, 3201–3203.

[6] Foglia T.A., Barr P.A., Malloy A.J., and Costanzo M.J. (1977) Oxidation of Unsaturated Fatty Acids with Ruthenium and Osmium Tetroxide. *J. Am. Oil Chemists' soc.*, (54), 870-872.

[7] Santacesaria E., Sorrentino A., Rainone F., Di Serio M. and Speranza F. (2000) Oxidative Cleavage of the Double Bond of Monoenoic Fatty Chains in Two Steps: A New Promising Route to Azelaic Acid and Other Industrial Products. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2766-2771.

[8] Benavides J. (2016). *Desarrollo de un Compósito carbón activado-polidopamina para incrementar la capacidad de adsorción de iones  $[\text{AuCl}_4]^-$  y  $\text{Cu}^{2+}$* . Proyecto de Titulación previo a la obtención del Título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

[9] Ho C, Yu W., Che C. (2004) Ruthenium Nanoparticles Supported on Hydroxyapatite as an Efficient and Recyclable Catalyst for cis-Dihydroxylation and Oxidative Cleavage of Alkenes. *Angew. Chem.*, 116, 3365 – 3369.

[10] Fernández C., Sassoyeb C., Florese N., Escalona N., Gaigneaux E.M., Sanchez C., Ruiz P. (2015) Insights in the mechanism of deposition and growth of  $\text{RuO}_2$  colloidal nanoparticles over alumina. Implications on the activity for ammonia synthesis. *Applied Catalysis A: General* 502, 48–56.



**6 Infraestructura, equipos y fondos adicionales.**

**6.1 Infraestructura y equipos**

<b>Infraestructura</b>	<b>Equipos</b>	
	<b>Nombre del Equipo</b>	<b>Ubicación del Equipo</b>
Laboratorio de Metalurgia Extractiva	Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elemer AA300	Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Departamento de Metalurgia Extractiva
	Horno Nichols Monosolera	Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Departamento de Metalurgia Extractiva
	Microscopio Electrónico de Barrido	Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Departamento de Metalurgia Extractiva
	Equipo Quantasorb	Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Departamento de Metalurgia Extractiva
Laboratorio de Análisis Instrumental	Cromatógrafo de gases	Laboratorio de Análisis Instrumental, Departamento de Ingeniería Química

**6.2 Breve justificación del equipo requerido**

- *Cromatógrafo de gases que se ubicaría en el Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Departamento de Metalurgia Extractiva.*

**6.3 Fondos Adicionales**

- No se ha considerado fondos adicionales.



PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNOS SIN  
FINANCIAMIENTO O AUTOGESTIONADOS  
ANEXO 4 - DECLARACIÓN

TIPO DE INVESTIGACIÓN

Investigación básica

Investigación aplicada

TÍTULO DEL PROYECTO

Desarrollo de compósitos de rutenio-polidopamina-carbón activado para ruptura oxidante de ácidos grasos insaturados

DECLARACIÓN DEL DIRECTOR DEL PROYECTO

El equipo de investigadores, representado por el Director del Proyecto declara lo siguiente:

- Que el presente proyecto es una creación original de mi autoría y del equipo de investigadores, y por tanto asumimos la completa responsabilidad legal en caso de que un tercero alegue la titularidad de los derechos intelectuales del proyecto, exonerando a la EPN de cualquier acción legal que se derive por esta causa.
- Que el presente proyecto no ha sido presentado en ninguna convocatoria de otra institución pública o privada. El incumplimiento será causal para que el proyecto no sea tomado en consideración.
- Que todos los bienes adquiridos en proyecto permanecerán bajo la custodia y responsabilidad del director de proyecto durante la ejecución del mismo.
- Que si el proyecto genera algún producto o procedimiento susceptible de obtener derechos de propiedad intelectual, de los cuales se deriven beneficios, aceptamos que éstos serán compartidos entre los investigadores y la institución o las instituciones participantes en el proyecto, conforme a lo establecido en el COESC.
- Que el equipo de investigadores y/o instituciones participantes se comprometen a mantener la confidencialidad de la información si ésta podría ser susceptible de protección por patentes, y solicitar la valoración de propiedad intelectual respectiva previa a cualquier publicación o difusión.



Firma del Director del Proyecto  
Nombre: Ph.D. Ernesto de la Torre Ch.  
C.I.: 1705612230

DECLARACIÓN DEL JEFE DE DEPARTAMENTO

Esta propuesta ha sido aprobada y avalada por el Consejo del Departamento de Metalurgia Extractiva, en sesión del día 12/09/2018 mediante resolución No. 71-2018

Las instalaciones, incluyendo personal, edificios, equipo y recursos financieros están a disposición del proponente y sus colaboradores de acuerdo con las especificaciones que se encuentran en esta propuesta.



Firma del Jefe del Departamento  
Nombre: Ph.D. Alicia Guavra C.  
C.I.: 171117304-5