

Original Scientific Paper – Originalan naučni rad

## METODE EPOKSIDOVANJA BILJNIH ULJA I NJIHOVIH DERIVATA

Olga Govedarica<sup>1\*</sup>, Milovan Janković<sup>1</sup>, Snežana Sinadinović-Fišer<sup>1</sup>,  
Vesna Teofilović<sup>1</sup>, Mirjana Jovičić<sup>1</sup>, Ayse Aroguz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, [ogovedarica@uns.ac.rs](mailto:ogovedarica@uns.ac.rs)

<sup>2</sup>Istanbul University - Cerrahpasa, Istanbul, Chemistry Department, Engineering Faculty, Turkey

### APSTRAKT

Epoksidovanjem biljnih ulja dobija se proizvod koji ima široku primenu u hemijskoj i polimernoj industriji. Dobijeni derivat se najviše primenjuje kao stabilizator i plastifikator polivinil hlorida (PVC), ali se sve više koristi i kao intermedijer za proizvodnju drugih derivata biljnih ulja. U industriji se biljna ulja epoksiduju *in situ* formiranom organskom perkiselinom, najčešće permravljom ili persirćetnom. Zbog nedostataka ove metode, koji uključuju odvijanje sporednih reakcija, kao i potrebu za tretmanom otpadnih tokova, ispituju se mogućnosti primene drugih metoda epoksidovanja. Među njima su primena organskih i neorganskih hidroperoksida, kao i oksirana kao oksidacionih sredstava u procesu epoksidovanja. Takođe, unapređuje se metoda enzimatskog epoksidovanja biljnih ulja i njihovih derivata. U ovom radu je dat pregled ispitanih metoda epoksidovanja, kao i prednosti i mana njihove primene.

**Ključne riječi:** Epoksidovanje, biljno ulje, oksidaciono sredstvo, katalizator

### UVOD

Primena obnovljivih sirovina je jedan od osnovnih principa zelene hemije. Zato se biljna ulja kao obnovljiva, netoksična, biorazgradiva i široko dostupna sirovina koriste već dugi niz godina u hemijskoj i polimernoj industriji. Dominantna grupa jedinjenja u biljnim uljima su trigliceridi, odnosno triestri glicerola i zasićenih i nezasićenih viših masnih kiselina. Biljna ulja su pogodna osnova za dobijanje različitih jedinjenja jer upravo trigliceridi podležu velikom broju reakcija. Osnovna podela je na reakcije koje se odvijaju na estarskoj vezi i na reakcije nezasićenih veza u masno-kiselinskim lancima triglicerida. Najviše korišćeni proizvodi na bazi biljnih ulja su površinski aktivne materije i biodizel, međutim velika količina biljnih ulja se utroši i za proizvodnju epoksidovanih biljnih ulja. U 2011. godini svetska proizvodnja epoksidovanog sojinog ulja je bila oko 200 000 t (Turco, 2011). Procenjeno je da će do 2026. godine vrednost tržišta epoksidovanog sojinog ulja dostići 671,7 miliona američkih dolara (Market&Market, 2017).

Epoksidovana biljna ulja su komercijalno dostupna stabilizator i plastifikator polivinil hlorida (PVC) (Hossney et al., 2018). Najviše se koriste kao sekundarni stabilizatori, čija je uloga da poboljšaju delovanje metalnih sapuna kao primarnih stabilizatora (Karmalm et al., 2018). Obećavajuća je i primena epoksidovanih biljnih ulja kao osnove za maziva (Adhvaryu & Erhan, 2002; Campanella et al., 2010). Pored direktnih primena, epoksidovana biljna ulja su pogodan intermedijer za proizvodnju drugih derivata biljnih ulja zahvaljujući visokoj reaktivnosti epoksidne grupe. Tako je iz epoksidovanih biljnih ulja moguće dalje dobiti monoalkohole, diole, alkosi alkosole, hidroksi estre, N-hidroksi alkilamide, merkapti alkohole, amino alkohole i hidroksi nitrile (Rios et al., 2005b). Epoksidovana biljna ulja su pogodna i za dobijanje smola različite primene, pri čemu se umrežavanje postiže u reakciji epoksidne grupe sa različitim anhidridima, aminima, amidima ili kiselinama (Alam et al., 2014).

U industriji se biljna ulja epoksiduju organskim perkiselinama (Santacesaria et al., 2011). Pored ovog oksidacionog sredstva, ispitane su i mogućnosti epoksidovanja biljnih ulja i njihovih derivata

organskim i neorganskim hidroperoksidima, kao i dioksiranima. Kao posebna metoda epoksidovanja, izdvaja se i epoksidovanje masnim perokselinama u prisustvu enzima kao katalizatora, tzv. enzimatsko epoksidovanje. Navedene metode epoksidovanja će biti diskutovane u narednim poglavljima.

### EPOKSIDOVANJE *IN SITU* FORMIRANIM ORGANSKIM PERKISELINAMA

Pri epoksidovanju biljnih ulja organskim perokselinama najčešće primenjavana oksidaciona sredstva su permravlja ili persirćetna kiselina. Organska perokselina se formira *in situ* u reakciji odgovarajuće organske kiseline i vodonik peroksida koji se uvodi u reakcioni sistem u vidu vodenog rastvora koncentracije od 30 do 60% (Goud et. al, 2006; Santacesaria et al., 2011; Wu et al., 2016). Za *in situ* formiranje permravlje kiseline nije neophodan katalizator (Huang et al., 2015; de Quadros & Giudici, 2016; Wu et al., 2016), mada se u industriji mineralne kiseline primenjuju kao katalizatori u slučaju korišćenja i permravlje i persirćetne kiseline (Santacesaria et al., 2011).

Bez obzira da li se organska perokselina formira u ili bez prisustva mineralne kiseline kao katalizatora, reakcioni sistem epoksidovanja biljnih ulja je dvofazan tečno-tečno (uljna-vodena faza). Reakcija epoksidovanja dvostrukih veza u masno-kiselinskim lancima triglicerida, pri kojoj nastaje epoksidna grupa, se odvija u uljnoj fazi, dok se druga osnovna reakcija, formiranje perokseline iz odgovarajuće organske kiseline i vodonik peroksida, odvija u vodenoj fazi. Nedostatak metode je odvijanje sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe sa prisutnim nukleofilnim agensima, kao što su organska kiselina, perorganska kiselina, vodonik peroksid i voda (Cai et al., 2018). Ove reakcije su kiselu katalizovane hidronijum jonima koji nastaju usled disocijacije prisutnih kiseline i odvijaju se na međufaznoj površini uljna-vodena faza (Santacesaria et al., 2011), a prema nekim autorima i u vodenoj fazi (Campanella & Baltanás, 2006). Prinos epoksida zavisi od početne nezasićenosti biljnog ulja, molskog odnosa reaktanata, odnosno dvostruke veze ulja:organska kiselina:vodonik peroksid, prisustva i količine mineralne kiseline kao katalizatora, inteziteta mešanja, temperature i reakcionog vremena pri kom se izvodi epoksidovanje (Goud et. al, 2006; Dinda et. al, 2016). Procesni uslovi pri kojima su postignuti najviši sadržaji epoksi kiseonika, sa izračunatim vrednostima relativnog prinosa epoksida za neka od epoksidovanih biljnih ulja, su navedeni u Tabeli 1. U industriji se ovom metodom postižu prinosi epoksida od oko 80% (Guidotti & Palumbo, 2016), dok su u laboratorijskim uslovima pri odgovarajućem izboru procesnih uslova, postizani i prinosi viši od 90% (Tabela 1).

Tabela 1. Procesni uslovi i rezultati epoksidovanja biljnih ulja i njihovih derivata organskom perokselinom formiranom *in situ*

Sirovina	Formiranje perokseline		Temp, K	Molski odnos reaktanata*	Vreme , h	Sadržaj epoksi kiseonika, %	Relativni prinos epoksida, %	Ref.
	Reaktanti	Kat						
Sojino ulje	HCOOH/ 60% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	333	1:0,24:1,32	6	6,78	92,11	de Quadros & Giudici, 2016
Ulje <i>Perilla frutescens</i>	HCOOH/ 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	333	1:0,5:1,5	8	9,71	87,8	Kousaalya et al., 2018
Ulje <i>Madhumica indica</i>	CH <sub>3</sub> COOH/ 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	358	1:0,5:1,1	3,5	3,83	73,0	Goud et. al, 2006
Saharozna sojat	CH <sub>3</sub> COOH/ 60% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Amberlite 120-H	338	1:0,44:1,73	5	6,99	99,9	Monono et. al, 2015

\*Dvostruke veze ulja:organska kiselina:vodonik peroksid

Kako bi se olakšalo izdvajanje katalizatora iz otpadnih tokova nakon procesa epoksidovanja, omogućila ponovna upotreba katalizatora, smanjila korozija opreme i unapredila selektivnost procesa, ispitana je i mogućnost primene heterogenih katalizatora za *in situ* formiranje organske perokseline u reakcionom sistemu epoksidovanja biljnih ulja. Heterogena kataliza je mnogo češće primenjena u slučaju epoksidovanja persirćetnom kiselinom (Sinadinović et al., 2001; Goud et al., 2007; Janković et al., 2016; Monono et al., 2015; Govedarica et al., 2018) nego permravljom kiselinom (Aguilera et al., 2016). Visoki prinosi epoksida su postignuti primenom jonoizmenjivačkih smola kao katalizatora, od kojih je komercijalno dostupna kisela jonoizmenjivačka smola sa sulfo grupama Amberlite IR 120-H najviše zastupljena u istraživanjima (Sinadinović et al., 2001; Goud et al., 2007; Janković et al., 2016; Monono et al., 2015; Govedarica et al., 2018). Zaključeno je da se primenom jonoizmenjivačkih smola postiže veća selektivnost procesa epoksidovanja u poređenju sa primenom mineralnih kiselina (Cai et al., 2018). Razlog je što se većina aktivnih centara katalizatora tj. sulfo grupa nalazi unutar porozne strukture smole. Kako su molekuli epoksidovanih triglicerida suviše veliki da difunduju u pore smole, epoksidna grupa je izložena samo sulfo grupama koje se nalaze na spoljašnjoj površini katalizatora (Campanella & Baltanás, 2004). Tako je mnogo manja mogućnost da dođe do otvaranja epoksidne grupe adicijom hidronijum jona, kao prvog koraka svih reakcija otvaranja epoksidne grupe, nego u slučaju kada se u sistemu nalazi disosovana mineralna kiselina. Primenom odgovarajućih statističkih metoda za optimizaciju vrednosti procesnih uslova, u laboratorijskim uslovima je postignuta približno potpuna konvezija dvostrukih veza triglicerida biljnih ulja uz minimalno odvijanje sporednih reakcija otvaranja epokside grupe, tj. postignut je relativni prinos epoksida od približno 100% (Tabela 1).

## EPOKSIDOVANJE HIDROPEROKSIDIMA

Za epoksidovanje biljnih ulja i njihovih derivata moguće je kao oksidaciona sredstva primeniti neorganske, kao i organske hidroperoksidge. Sa ekološkog stanovišta, najbolji hidroperoksid je vodonik peroksid, jer je njegovom primenom sporedni proizvod epoksidovanja samo voda. Terc-butil hidroperoksid (TBHP) je najviše primenjivani organski hidroperoksid, pri čemu tokom epoksidovanja kao sporedni proizvod nastaje odgovarajući alkohol. U slučaju epoksidovanja biljnih ulja i njihovih derivata ispitane su primene mnogih hidroperoksidge u prisustvu različitih homogenih ili heterogenih katalizatora.

Kao homogeni katalizatori korišćena su organometalna jedinjenja prelaznih metala i to molibdena (Sobczak & Ziółkowski, 2003, Farias et al, 2010), volframa (Poli et al., 2009, Cheng et al., 2015), rutenijuma (Behr et al., 2012), renijuma (Du et al., 2004), mangana (Du et al., 2004; Chen et al., 2019) i vanadijuma (Cecchini et al., 2012). Jedan od uspešnijih primera je epoksidovanje biljnih ulja vodonik hidroperoksidom u prisustvu kompleksa mangana kao katalizatora, sirćetne kiseline kao aditiva i acetonitrila kao rastvarača (Chen et al., 2019). Pri epoksidovanju deset različitih biljnih ulja na sobnoj temperaturi, tokom 2 h postignuti su relativni prinosi epoksidge od 85 do 99%. Pored visokih prinosa epoksidge, prednost ove metode je što je i sam mangan relativno jeftin metal. Ipak, nedostatak je primena acetonitrila, relativno toksičnog jedinjenja. Opšta mana primene homogenih katalizatora na bazi organometalnih jedinjenja je njihovo otežano izdvajanje iz reakcione smeše nakon epoksidovanja, kao i otpuštanje metala u reakcionu smešu (Di Serio et al., 2012, Guidotti & Palumbo, 2016). Iz tih razloga je ispitana mogućnost imobilizacije organometalnih jedinjenja na nosačima. U slučaju epoksidovanja metil- i etil-estara viših masnih kiselina ureahidroperoksidom u prisustvu imobilisanog trioksorenijuma na niobium(V)oksidu postignuti su visoki prinosi epoksidge od 50 do 100%. Prednost navedene metode su kratko vreme reagovanja, od 10 do 30 min, i blagi reakcioni uslovi (50°C), dok je mana potreba za korišćenjem velike količine oksidacionog sredstva koja odgovara stehiometrijskom višku od čak 400% u odnosu na nezasićenost sirovine (Bouh & Espenson, 2003).

Pomenuti nedostaci primene homogenih katalizatora na bazi organometalnih jedinjenja podstakli su ispitivanja korišćenja heterogenih katalizatora za epoksidovanje biljnih ulja i njihovih derivata hidroperoksidima. Najviše su ispitivani katalizatori na bazi titanijuma ili titanijum oksidge nanesenih na amorfnu siliku (Campanella et al., 2004; Rios et al., 2005a), pirogenu siliku (Guidotti et al., 2003) i različite uređene i neuređene mikroporozne i mezoporozne silikatne strukture

(Cambolor et al., 1997; Guidotti et al., 2003, 2006, 2008, 2011; Rios et al., 2005a; Wilde et al., 2012), a ispitivana je i aktivnost titanijum silikata (Wilde et al., 2012). Tako je pri epoksidovanju metil estara masnih kiselina terc-butil hidroperoksidom u prisustvu titanijuma na mezoporoznom nosaču, oznake MCM41, postignut prinos epoksida i do 95% nakon 24 h (Guidotti et al., 2008). Visok prinos epoksida od 79,3 do 99% postignut je i pri epoksidovanju metil estara različitih masnih kiselina, kod kojih dvostruka veza nije terminalna, primenom alumine, i to ili kao katalizatora (Sepulveda et al., 2007) ili kao nosača molibden(VI)oksida (Debal et al., 1993). Makroporozna jonoizmenjivačka smola INDION 130, u kojoj su hidroksilni joni sulfo grupa zamenjeni oksovanadijum(IV) jonima, se pokazala kao dobar katalizator pri epoksidovanju masnih kiselina i njihovih estara, kao i biljnih ulja, bezvodnim terc-butil hidroperoksidom. U prisustvu ove smole postignut je relativni prinos epoksida od 93,5% do 98,6% nakon 7 h pri epoksidovanju pomenutih sirovina na sobnoj temperaturi (Khatri et al., 2015). Iako je primena hidroperoksida u prisustvu heterogenim katalizatorima dala dobre rezultate u pogledu visine prinosa epoksida, još uvek nije zabeležena primena ove metode u industriji.

### EPOKSIDOVANJE DIOKSIRANIMA

Dioksirani su jedinjenja sa tročlanim prstenom dva atoma kiseonika i jednog atoma ugljenika. Visoke prinose epoksida je moguće postići epoksidovanjem biljnih ulja i njihovih derivata sa ovim oksidacionim sredstvima kada se dioksirani formiraju *in situ* oksidacijom cikličnih ketona kalijum peroksomonosulfatom, tzv. Oxonom. Relativni prinosi epoksida veći ili jednaki 88% postignuti su nakon 2 h pri epoksidovanju kokosovog, maslinovog, sojinog, repičinog, kanola i lanenog ulja na sobnoj temperaturi *in situ* formiranim etilmetildioksiranom pri dvostepenom dodavanju Oxona (Sonnet et al., 1996). Nedostatak epoksidovanja dioksiranima je potreba za korišćenjem peroksomonosulfata u velikom višku u odnosu na nezasićenost sirovine kako bi se prevazišao nizak sadržaj aktivnog kiseonika u ovom oksidacionom sredstvu. Zato, kao sporedni proizvod procesa, nastaju velike količine neorganske soli, u nekim slučajevima i šest puta veće mase od mase proizvoda (Guidotti & Palumbo, 2016).

### ENZIMATSKO EPOKSIDOVANJE

Epoksidovanje višim organskim (masnim) perkiselinama u prisustvu enzima je razvijeno znatno kasnije u poređenju sa tradicionalnom metodom epoksidovanja biljnih ulja i njihovih derivata nižim organskim perkiselinama, poput permravlje i persirćetne kiseine. Razlika između navedenih metoda prvenstveno potiče od kiselosti sredine u kojoj se epoksidovanje izvodi. Pri enzimatskom epoksidovanju nisu potrebni kiseli katalizatori za reakciju peroksidovanja masne kiseline jer su enzimi preuzeli ulogu katalizatora ove reakcije. Takođe, kako masne kiseline nemaju visok stepen disocijacije kao niže organske kiseline, u reakcionoj smeši je prisutna znatno manja količina hidronijum jona čijom adicijom na epoksidnu grupu započinju reakcije otvaranja epoksidne grupe. Tako je enzimatsko epoksidovanje selektivniji proces od tradicionalnog epoksidovanja nižim organskim perkiselinama, zahvaljujući reakcionoj sredini koja je približno neutralna.

U dosadašnjim istraživanjima najveću aktivnost pri peroksidovanju masnih kiselina je pokazala lipaza B iz *Candida Artica*. Ona se koristi u vidu katalizatora Novozym 435 koji je nastao imobilisanjem pomenute lipaze na poliakrilnoj smoli. Sam mehanizam epoksidovanja zavisi od sirovine koja se epoksiduje. U slučaju slobodnih nezasićenih masnih kiselina, enzimi katalizuju reakciju njihove peroksidacije vodonik peroksidom. Formirane masne perkiseline dalje spontano predaju kiseonik dvostrukoj vezi, pri čemu je zastupljeniji intermolekulski mehanizam epoksidovanja od intramolekulskog (Rüsch gen. Klaas, M. & Warwel, 1996; Orellana-Coca et al., 2005; Aouf et al., 2014; Milchert et al., 2015). Međutim, ako je sirovina smeša estara masnih kiselina, onda prvo dolazi do hidrolize estarske veze, a zatim do peroksidacije masne kiseline (Rüsch gen. Klaas, M. & Warwel, 1996). Pri epoksidovanju biljnih ulja, kako bi se izbegla hidroliza triglicerida do di- i mono-glicerida, u reakcionu smešu se dodaje masna kiselina, najčešće stearinska, koja se prvo peroksiduje, a zatim ona epoksiduje dvostruke veze masno-kiselinskih lanaca

triglicerida ulja (Rüsch gen. Klaas, M. & Warwel, 1999; Vlček & Petrović, 2006; Sun et al., 2011a; Liu et al., 2016).

Najveći izazov pri enzimatskom epoksidovanju je održavanje aktivnosti enzima na koju najviše utiče prisustvo vodonik peroksida u sistemu. Pri epoksidovanju linoleinske kiseline postignuta je potpuna konverzija dvostruke veze u epoksid pri temperaturi od 30°C i pri koncentraciji linoleinske kiseline od 0,5 do 2,0 M u toluenu, no nije navedeno vreme epoksidovanja (Orellana-Coca et al., 2005). Pri epoksidovanju biljnih ulja postižu se nešto manji prinosi, koji se, u zavisnosti od izabranih procesnih uslova, kreću od 85 do 96% (Vlček & Petrović, 2006; Sun et al., 2011a, 2011b; Liu et al., 2016). U svim navedenim slučajevima, u reakcionom sistemu je bio prisutan organski rastvarač, toluen ili čak benzen. Iako su ovi rastvarači nepoželjni kao toksični i lako isparljivi, njihova uloga je bila da očuvaju aktivnost enzima kako bi se postigli visoki prinosi epoksida. Ipak, novija istraživanja [Zhang2018ACSSus] su pokazala da se pri epoksidovanju sojinog ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline na temperaturi od 35°C može postići prinos epoksida od približno 100% nakon 24 h i bez prisustva rastvarača u reakcionoj smeši, ukoliko se vodonik peroksid dodaje u smešu sporije nego u prethodnim istraživanjima.

Prednosti epoksidovanja u prisustvu enzima, u odnosu na epoksidovanje perkiselinama koje se danas primenjuje u industriji, su blaži reakcioni uslovi i veća selektivnost procesa (Liu et al., 2016). Međutim, zbog osetljivosti enzima na promene procesnih uslova koje mogu dovesti do njegove deaktivacije, kao i zbog visoke cene enzima, ova metoda epoksidovanja se još uvek primenjuje samo u laboratorijskim okvirima (Milchert et al., 2015).

## ZAKLJUČCI

Epoksidovanje biljnih ulja i njihovih derivata je jedan od najzastupljenijih oleohemijskih procesa u industriji zbog rastuće potražnje za proizvodom ovog procesa. U industriji se biljna ulja i njihovi derivati isključivo epoksiduju organskim perkiselinama formiranim *in situ* pri čemu se postižu prinosi epoksida od oko 80%. Nedostaci ove metode uključuju odvijanje sporednih reakcija, potrebu za tretmanom kiselih otpadnih tokova i izloženost opreme pojačanoj koroziju usled kisele sredine u kojoj se proces izvodi. Pored pomenute metode, do sada su ispitane i metode epoksidovanja hidroperoksidima i oksiranima, kao i enzimatsko epoksidovanje. Ovim metodama su postignuti prinosi epoksida viši od 80%, a u nekim slučajevima čak i bliski 100%-nom prinosu. Pri epoksidovanju organskim i neorganskim hidroperoksidima, primenjene su mnoge kombinacije oksidacionih sredstava sa homogenim ili heterogenim katalizatorima, međutim još uvek ni jedna kombinacija nije našla svoju komercijalnu primenu. Kod epoksidovanja oksiranima, nedostatak za njegovu primenu u industriji je što, kao sporedni proizvod procesa, nastaju velike količine neorganske soli koju bi naknadno trebalo odložiti, dok enzimatsko epoksidovanje još uvek nije pogodno za komercijalnu primenu zbog svoje neisplativosti.

## ZAHVALNICA

Autori ovog rada se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekat III45022).

## LITERATURA

- Adhvaryu, A. & S.Z. Erhan (2002). Epoxidized soybean oil as a potential source of high temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*, 15, 247-254.
- Aguilera, A.F., Tolvanen, P., Heredia, S., Muñoz, M.G., Samson, T., Oger, A., Verove, A., Eränen, K., Leveneur, S., Mikkola, J.P. & Salmi, T. (2018). Epoxidation of fatty acids and vegetable oils assisted by microwaves catalyzed by a cation exchange resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 3876–3886.
- Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F. & Ahmad, S. (2014). Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 469-479.
- Aouf, C., Durand, E., Lecomte, J., Figueroa-Espinoza, M-C., Dubreucq, E., Fulcrand, H. &

- Villeneuve, P. (2014). The use of lipases as biocatalysts for the epoxidation of fatty acids and phenolic compounds. *Green Chemistry*, 16, 1740-1754.
- Behr, A., Tenhumberg, N. & Wintzer, A. (2012). An efficient reaction protocol for the ruthenium catalysed epoxidation of methyl oleate. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114, 905-910.
- Bouh, A.O. & Espenson, J.H. (2003). Epoxidation reactions with urea-hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium(VII) on niobia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 200, 43-47.
- Cai, X., Zheng, J.L., Aguilera, A.F., Vernières-Hassimi, L., Tolvanen, P., Salmi, T. & Leveneur, S. (2018). Influence of ring-opening reactions on the kinetics of cottonseed oil epoxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 50, 726-741.
- Campanella, A. & Baltanás, M.A. (2004). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with solvated acetic acid using cation-exchange resins. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 524-530.
- Campanella, A., Baltanás, M.A., Capel-Sánchez, M. C., Campos-Martín, J.M. & Fierro, J.L.G. (2004). Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Green Chemistry*, 6, 330-334.
- Campanella, A. & Baltanás, M.A. (2006). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid-liquid heterogeneous reaction system. *Chemical Engineering Journal*, 118, 141-152.
- Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A. & Baltanás, M.A. (2010). Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology*, 101, 245-254.
- Cecchini, M.M., De Angelis, F., Iacobucci, C., Reale, S. & Crucianelli, M. (2016) Mild catalytic oxidations of unsaturated fatty acid methyl esters (FAMEs) by oxovanadium complexes. *Applied Catalysis A: General*, 517, 120-128.
- Chen, J., de Liedekerke Beaufort, M., Gyurik, L., Dorresteijn, J., Otte, M. & Klein Gebbink, J.M. (2019) Highly efficient epoxidation of vegetable oils catalyzed by a manganese complex with hydrogen peroxide and acetic acid. *Green Chemistry*, 21, 2436-2447.
- Cheng, W., Liu, G., Wang, X., Liu, X. & Jing, L. (2015). Kinetics of the epoxidation of soybean oil with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by phosphotungstic heteropoly acid in the presence of polyethylene glycol. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 1185-1191.
- Cambor, M.A., Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., Valencia, S. (1997). Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: Important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve. *Chemical Communications*, 8, 795-796.
- de Quadros, J.V. & Giudici, R. (2016). Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants. *Chemical Engineering and Processing*, 100, 87-93.
- Debal, A., Rafaralahitsimba, G. & Ucciani, E. (1993) Epoxidation of fatty acid methyl esters with organic hydroperoxides and molybdenum oxide. *Fat Science and Technology*, 95, 236-239.
- Dinda, S., Ravisankar, V. & Puri, P. (2016). Development of bio-epoxide from nahor (*Mesua ferrea* Linn) oil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 399-404.
- Di Serio, M., Turco, R., Pernice, P., Aronne, A., Sannino, F. & Santacesaria, E. (2012). Valuation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts in soybean oil epoxidation. *Catalysis Today*, 192, 112-116
- Du, G., Tekin, A., Hammond, E. & Keith Wood, L. (2004) Catalytic epoxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81, 477-480.
- Farias, M., Martinelli, M. & Bottega Pagliocchi, D. (2010). Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex. *Applied Catalysis A: General*, 384, 213-219.
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V. & Pradhan, N.C. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, 97, 1365-1371.
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V. & Pradhan, N.C. (2007). Kinetics of *in situ* epoxidation of natural unsaturated triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 3078-3085.
- Govedarica, O., Janković, M., Sinadinović-Fišer, S. & Govedarica, D. (2018). Optimization of the

- epoxidation of linseed oil using response surface. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 24, 357-368
- Guidotti, M., Ravasio, N., Psaro, R., Gianotti, E., Marchese, L. & Coluccia, S. (2003). Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas. *Green Chemistry*, 5, 421-424.
- Guidotti, M., Ravasio, N., Psaro, R., Gianotti, E., Coluccia, S. & Marchese, L. (2006). Epoxidation of unsaturated FAMES obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250, 218-225.
- Guidotti, M., Psaro, R., Ravasio, N., Sgobba, M., Gianotti, E. & Grinberg, S. (2008). Titanium-silica catalysts for the production of fully epoxidised fatty acid methyl esters. *Catalysis Letters*, 122, 53-56.
- Guidotti, M., Gavrilova, E., Galarneau, A., Coq, B., Psaro, R. & Ravasio, N. (2011). Epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide. The use of Ti-containing silica solids as efficient heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, 13, 1806-1811.
- Guidotti, M. & Palumbo, C. (2016). Catalytic epoxidation of organics from vegetable sources. R. Scott (Ur.), *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley and Sons.
- Hosney, H., Nadiem, B., Ashour, I., Mustafa, I. & El-Shibiny, A. (2018). Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 1-12.
- Huang, Y.-B., Yao, M.-Y., Xin, P.-P., Zhou, M.-C., Yang, T. & Pan, H. (2015). Influence of alkenyl structures on the epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters and vegetable oils. *RSC Advances*, 5, 74783-74789.
- Janković, M.R., Sinadinović-Fišer, S.V., Govedarica, O.M. (2014). Kinetics of the epoxidation of castor oil with peracetic acid formed *in situ* in the presence of an ion-exchange resin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 9357-9364.
- Karmalm, P., Hjertberg, T., Jansson, A. & Dahl, R. (2009). Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2275-2281.
- Khatri, P., Aila, M., Porwal, J., Kaul, S. & Suman, J. (2015). Industrial resin “INDION 130” modified with vanadyl cations as highly efficient heterogeneous catalyst for epoxidation of fatty compounds with TBHP as oxidant. *New Journal of Chemistry*, 39, 5960-5965.
- Kousaalya, A.B., Beyene, S.D., Gopal, V., Ayalew, B., Pilla, S. (2018). Green epoxy synthesized from *Perilla frutescens*: A study on epoxidation and oxirane cleavage kinetics of high-linolenic oil. *Industrial Crops & Products*, 123, 25-34.
- Liu, W., Chen, J., Liu, R. & Bi, Y. (2016). Revisiting the enzymatic epoxidation of vegetable oils by per fatty acid: Perbutyric acid effect on the oil with low acid value. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 96, 1479-1486.
- Market&Market (2017). Epoxidized soybean oil market by raw material, application, end-use application - Global forecast to 2026. Retrieved July 23, 2019, from <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/epoxidized-soybean-oil-market-27777113.html>
- Milchert, E., Malarczyk, K. & M. Kłos (2015). Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: A review. *Molecules*, 20, 21481-21493.
- Monono, E.M., Bahr, J.A., Pryor, S.W., Webster, D.C. & Wiesenborn, D.P. (2015). Optimizing process parameters of epoxidized sucrose soyate synthesis for industrial scale production. *Organic Process Research & Development*, 19, 1683-1692.
- Orellana-Coca, C., Camocho, S., Adlercreutz, D., Mattiasson, B. & Hatti-Kaul, R. (2005). Chemoenzymatic epoxidation of linoleic acid: Parameters influencing the reaction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107, 864-870.
- Poli, E., Clacens, J.M., Barrault, J. & Pouilloux, Y. (2009). Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst. *Catalysis Today*, 140, 19-22.
- Rios, L.A., Weckes, P.P., Schuster, H. & Hoelderich, W.F. (2005a). Mesoporous and amorphous Ti silicas on the epoxidation of vegetable oils. *Journal of Catalysis*, 232, 19-26.

- Rios, L.A., Weckes, P.P., Schuster, H. & Hoelderich, W.F. (2005b). Resin catalyzed alcoholysis of epoxidized fatty esters: Effect of the alcohol and the resin structures. *Applied Catalysis A: General*, 284, 155-161.
- Rüsch gen. Klaas, M. & Warwel S. (1996). Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 1453-1457.
- Rüsch gen. Klaas, M. & Warwel, S. (1999). Complete and partial epoxidation of oils by lipase catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 9, 125-132
- Santacesaria, E., Tesser, R., Di Serio, M., Turco, R., Russo, V. & Verde, D. (2011). A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173, 198-209.
- Sepulveda, J., Teixeira, S. & Schuchardt, U. (2007). Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 318, 213-217.
- Sinadinović-Fišer, S., Janković, M. & Petrović, Z. (2001). Kinetics of *in situ* epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 725-731.
- Sobczak, J.M. & Ziółkowski, J.J. (2003). Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides. *Applied Catalysis A: General*, 248, 261-268.
- Sonnet, P.E., Foglia, T.A., (1996). Epoxidation of natural triglycerides with ethylmethyldioxirane. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 461-464.
- Sun, S., Yang, G., Bi, Y. & Liang, H. (2011). Enzymatic epoxidation of corn oil by perstearic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88, 1567-1571.
- Sun, S., Ke, X., Cui, L., Yang, G., Bi, Y. & Song, F. (2011). Enzymatic epoxidation of *Sapindus mukorossi* seed oil by perstearic acid optimized using response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, 9, 676-682.
- Turco, R. (2011). *Industrial catalytic processes intensification through the use of microreactors*. Doctoral thesis. University of Naples Federico II, Naples, Italy.
- Vlček, T. & Z.S. Petrović (2006). Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 247-252.
- Zhang, X., Burchell, J. & Mosier, N.S. (2018). Enzymatic epoxidation of high oleic soybean oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 8578-8583.
- Wilde, N., Worch, C., Suprun, W., Gläser, R. (2012). Epoxidation of biodiesel with hydrogen peroxide over Ti-containing silicate catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 182-189.
- Wu, Z., Nie, Y., Chen, W., Wu, L., Chen, P., Lu, M., Yu, F. & Ji, J. (2016). Mass transfer and reaction kinetics of soybean oil epoxidation in a formic acid-autocatalyzed reaction system. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94, 1576-1582.

## METHODS FOR THE EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS AND THEIR DERIVATIVES

Olga Govedarica<sup>1\*</sup>, Milovan Janković<sup>1</sup>, Snežana Sinadinović-Fišer<sup>1</sup>,  
Vesna Teofilović<sup>1</sup>, Mirjana Jovičić<sup>1</sup>, Ayse Zehra Aroguz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia,  
ogovedarica@uns.ac.rs

<sup>2</sup>Istanbul University - Cerrahpasa, Istanbul, Chemistry Department, Engineering Faculty, Turkey

### ABSTRACT

Epoxidized vegetable oils have seen increasing application diversity in chemical and polymer industry. They are mainly used as stabilizer and plasticizer for polyvinyl chloride (PVC). However, they are also promising intermediates for the production of other vegetable oil derivatives. Vegetable oils are epoxidized in the industry with *in situ* formed organic peracid, commonly performic or peracetic acid. The shortcomings of this method include the occurrence of side reactions as well as the necessity for treatment of waste streams. Therefore, other epoxidation methods such as epoxidation with organic and inorganic hydroperoxides and epoxidation with dioxiranes have been studied extensively. Also, enzymatic epoxidation has attracted much attention in recent years. The advantages and shortcomings of the studied epoxidation methods will be discussed in the present work.

**Key words:** Epoxidation, vegetable oil, oxidizing agent, catalyst