



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**HIDROGENÓLISIS CATALÍTICA POR TRANSFERENCIA
DE MOLÉCULAS MODELO DE LIGNINA Y LIGNINA
RESIDUAL CON CATALIZADORES DE HIERRO Y
NÍQUEL**

Que para obtener el título de

Ingeniera Química

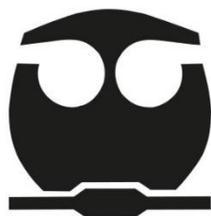
P R E S E N T A

PAOLA AGUILLÓN RODRÍGUEZ

TUTOR

DRA. MARÍA DEL CARMEN ORTIZ CERVANTES

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: KLIMOVA BERESTNEVA TATIANA EUGENIEVNA

VOCAL: VILLARREAL MEDINA ALINE

SECRETARIO: ORTIZ CERVANTES MARÍA DEL CARMEN

1er. SUPLENTE: AGUAYO ORTIZ RODRIGO

2° SUPLENTE: GUERRERO RÍOS ITZEL

**EL PROYECTO SE DESARROLLÓ EN EL INSTITUTO DE QUÍMICA.
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA. UNAM.**

ASESOR DEL TEMA: MARÍA DEL CARMEN ORTIZ CERVANTES

(nombre y firma)

SUSTENTANTE: PAOLA AGUILLÓN RODRÍGUEZ

(nombre y firma)

Agradecimientos

A la UNAM, mi querida casa, por darme la oportunidad de crecer académica y socialmente.

A la Facultad de Química y a sus profesores, por todo el apoyo, conocimiento y educación que me brindaron.

A mi asesora, la Dra. Carmen Ortiz por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, por su paciencia, apoyo, conocimiento y enseñanzas que me ayudaron a culminar esta etapa de mi formación académica. Le tengo gran admiración y le agradezco mucho.

A los miembros del jurado: Dra. Tatiana Klimova y a la Dra. Aline Villarreal, por el tiempo invertido en la revisión, sus comentarios y aportaciones para el mejoramiento de este trabajo.

A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA), cuyo apoyo financiero contribuyó a la realización experimental de esta tesis por medio del proyecto PAPIIT TA200121.

A Obed Pérez de CICATA-IPN por los análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X. Al Fis. Josué Romero de LUME-IIM por el análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión y por el análisis Termogravimétrico. A la M. Virginia López Vidales por el análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica.

A mis padres, Lilia y Javier por el apoyo que me han brindado toda mi vida y la educación que me formó en la persona que soy ahora. Gracias.

Mariano, muchas gracias por ser la persona que ahora eres conmigo, por todo el tiempo que me has acompañado, por tu apoyo, por alentarme a ser mejor persona y nunca rendirme hasta alcanzar mis metas. Te amo.

Fernanda Flores, la hermana que elegí, muchas gracias por tu amistad, por las aventuras, las pláticas, el apoyo, los consejos, las risas y tu compañía por tantos años. Te amo hermana.

A todos mis amigos, que me han acompañado por muchos y pocos años, que me han alentado y han creído en mí. Gracias por su grandiosa amistad, por todas las aventuras que han compartido conmigo, han sido una parte muy valiosa en mi vida.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 2C y 5C del Instituto de Química, por su ayuda, compañía, risas y aventuras.

A todas esas personas que han pasado por mi camino, que me escucharon alguna vez y me dejaron lecciones de vida. Gracias.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| Abreviaturas | 9 |
| Resumen..... | 10 |
| 1 Introducción | 11 |
| 2 Antecedentes | 13 |
| 2.1 Aprovechamiento de la biomasa..... | 13 |
| 2.2 Lignina | 13 |
| 2.3 Hidrogenólisis | 18 |
| 2.4 Moléculas donadoras de hidrógeno..... | 18 |
| 2.5 Catalizadores | 20 |
| 2.6 Técnicas de preparación y caracterización de los catalizadores | 22 |
| 3 Hipótesis | 28 |
| 4 Objetivos..... | 28 |
| 4.1 Objetivo general | 28 |
| 4.2 Objetivos particulares | 28 |
| 5 Metodología Experimental..... | 29 |
| 5.1 Reactivos y disolventes..... | 29 |
| 5.2 Equipos | 29 |
| 5.3 Síntesis de los catalizadores de Ni y Fe | 31 |
| 5.4 Síntesis de moléculas modelo | 33 |
| 5.5 Extracción de lignina de virutas de madera de pino | 35 |
| 5.6 Hidrogenólisis catalítica con moléculas modelo | 35 |
| 5.7 Reacciones con fenoles | 35 |
| 5.8 Hidrogenólisis catalítica de lignina de pino | 36 |
| 6 Resultados y discusión..... | 37 |
| 6.1 Catalizadores de Níquel..... | 37 |
| 6.2 Catalizadores de Hierro | 47 |
| 6.3 Despolimerización de lignina de pino | 52 |
| 7 Conclusiones..... | 56 |
| 8 Anexos | 57 |
| 8.1 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear | 57 |
| 8.2 Cromatogramas y Espectros de Masas | 59 |

| | | |
|-----|----------------------------|----|
| 8.3 | Espectros de FTIR-ATR..... | 66 |
| 8.4 | Graficas XPS..... | 67 |
| 9 | Bibliografía..... | 69 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 1. | Estructura de la lignina indicando las 3 principales unidades de construcción. | 13 |
| Figura 2. | Estructura representativa de la lignina y compuestos modelo de lignina. ¹² | 14 |
| Figura 3. | Diferentes estructuras de la lignina..... | 15 |
| Figura 4. | Reactor tubular para la despolimerización de lignina por RCF. ⁴ | 17 |
| Figura 5. | Ciclo catalítico sustentable para el almacenamiento de H ₂ en AF. ¹⁵ | 19 |
| Figura 6. | Diagrama mostrando átomos únicos, sNP: nanopartículas pequeñas y bNP: nanopartículas grandes. ¹⁶ | 21 |
| Figura 7. | Descripción gráfica de la ley de Bragg..... | 23 |
| Figura 8. | Efecto Zeeman electrónico..... | 24 |
| Figura 9. | Esquema de un TEM. ²⁰ | 25 |
| Figura 10. | Componentes de un sistema XPS..... | 27 |
| Figura 11. | Representación de la fotoemisión de un electrón del nivel de energía 1s..... | 27 |
| Figura 12. | Estructura del catalizador Ni/Zn-2-Meth. ²² | 37 |
| Figura 13. | Caracterización del material Ni/Zn-2-Meth. a) espectro de IR (ATR), b) difractograma de rayos-X de polvos, c) termograma de TGA y d) espectro de EPR en estado sólido a 77 K..... | 38 |
| Figura 14. | Estructura del catalizador Ni-1..... | 39 |
| Figura 15. | Caracterización del material Ni-1 a) espectro de IR (ATR), b) difractograma de rayos-X de polvos, c) espectro de EPR en estado sólido a 77 K y d) espectro obtenido por XPS..... | 39 |
| Figura 16. | Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (escala 10 nm) para el material Ni-1..... | 40 |
| Esquema 1. | Síntesis del compuesto C catalizada por Ni/Zn-2-Meth..... | 41 |
| Esquema 2. | Mecanismo para la síntesis del compuesto C. ²⁷ | 41 |
| Esquema 3. | Reacciones con distintos fenoles..... | 41 |
| Esquema 4. | Hidrogenólisis catalítica del compuesto C..... | 43 |
| Esquema 5. | Hidrogenólisis catalítica del compuesto C con triflato de escandio..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 17. Caracterización del material Ni/C a) espectro de IR (ATR), b) espectro de EPR en estado sólido a 77 K, c) difractograma de rayos-X de polvos y d) espectro de EPR en estado sólido a 77 K para el carbón activado. | 45 |
| Figura 18. Difractograma de Rayos X de polvos para los materiales Ni-1 a 600°C, Ni-2 a 500°C y MgO. | 46 |
| Esquema 6. Hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Ni. | 46 |
| Figura 19. Estructura del catalizador Fe-1. | 47 |
| Figura 20. Caracterización del material Ni-1 a) espectro de IR (ATR), b) difractograma de rayos-X de polvos, c) espectro de EPR en estado sólido a 77 K y d) espectro obtenido por XPS. | 48 |
| Figura 21. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión para el material a) Fe-1 (escala 20 nm), b) Fe-1 (escala 100 nm), c) Fe-ZIF-600 (escala 10 nm) y d) Fe-ZIF-600 (escala 200 nm). | 49 |
| Figura 22. Caracterización del material Fe/C a) espectro de EPR en estado sólido a 77 K, b) difractograma de rayos-X de polvos, c) espectro de IR (ATR) y d) espectro de EPR en estado sólido a 77 K para el carbón activado. | 50 |
| Esquema 7. Hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Fe. | 51 |
| Esquema 8. Hidrogenólisis de la MM3 con tolueno y triflato de escandio. | 52 |
| Figura 23. Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC (DMSO- d_6 , 400 MHz) para la lignina soluble en dioxano extraída de virutas de madera de pino. | 53 |
| Figura 24. Espectros ^1H - ^{13}C gHSQC (DMSO- d_6 , 400 MHz) para los productos de hidrogenólisis de la lignina con Fe-1. | 54 |
| Figura 25. Espectros ^1H - ^{13}C gHSQC (DMSO- d_6 , 400 MHz) para los productos de hidrogenólisis de la lignina con Fe/C. | 54 |
| Figura 26. Espectro de IR (ATR) del producto de hidrogenólisis de lignina dioxanosoluble con Fe/C. | 55 |
| Figura 27. Espectro de IR (ATR) del producto de hidrogenólisis de lignina dioxanosoluble con Ni-1. | 55 |
| Figura A1. Espectro de RMN ^1H de la MM-3 en CDCl_3 | 57 |
| Figura A2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) para la MM-3. | 57 |
| Figura A3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) para el compuesto C. | 58 |
| Figura A4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) para el compuesto C. | 58 |
| Figure A5. Cromatograma del compuesto C. | 59 |
| Figure A6. Espectro de masas para el compuesto C. | 59 |
| Figure A7. Cromatograma del compuesto PH-1. | 60 |
| Figure A8. Espectro de masas para el compuesto PH-1. | 60 |
| Figure A9. Cromatograma del compuesto PH-2. | 60 |
| Figure A10. Espectro de masas para el compuesto PH-2. | 61 |
| Figure A11. Cromatograma del compuesto PH-3. | 61 |
| Figure A12. Espectro de masas para el compuesto PH-3. | 61 |

| | |
|---|----|
| Figure A13. Cromatograma del compuesto PH-4..... | 62 |
| Figure A14. Espectro de masas para el compuesto PH-4..... | 62 |
| Figure A15. Cromatograma del compuesto PH-5..... | 62 |
| Figure A16. Espectro de masas para el compuesto PH-5..... | 63 |
| Figura A17. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis en PC con catalizador de Ni..... | 63 |
| Figura A18. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis en un a) sistema etanol-agua b) más trietilamina (5 equiv.) con catalizador de Ni-1..... | 64 |
| Figura A19. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis en un sistema etanol-agua con catalizador de Fe..... | 65 |
| Figura A20. Espectro de masas para vainillina. | 65 |
| Figura A21. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis con catalizadores de hierro y triflato de escandio..... | 65 |
| Figura A22. Espectro de IR (ATR) del compuesto C..... | 66 |
| Figura A23. Espectro de XPS para Ni del catalizador Ni-1..... | 67 |
| Figura A24. Espectro de XPS para N del catalizador Ni-1..... | 67 |
| Figura A25. Espectro de XPS para N del catalizador Fe-1..... | 68 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Contenido de monómeros de lignina (H, G, S) en diferentes tipos de biomasa. ¹² | 14 |
| Tabla 2. Equipos utilizados para caracterización y síntesis de los catalizadores. | 30 |
| Tabla 3. Reactividad de distintos fenoles con carbonato de propileno. | 42 |
| Tabla 4. Resultados de la hidrogenólisis catalítica del compuesto C..... | 43 |
| Tabla 5. Resultados de la hidrogenólisis catalítica del compuesto C con Sc(OTf) ₃ | 44 |
| Tabla 6. Resultados de la hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Ni. | 47 |
| Tabla 7. Resultados de la hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Fe. | 51 |
| Tabla 8. Resultados de hidrogenólisis de la MM3 con tolueno y Sc(OTf) ₃ | 52 |

ABREVIATURAS

| Abreviaturas | Significado |
|--------------|---|
| AcOEt | CH ₃ COOC ₂ H ₅ - acetato de etilo |
| AF | CHOOH - ácido fórmico |
| ATR – IR | reflexión Total Atenuada - Infrarrojo |
| cat. | catalizador |
| EPR | del inglés, Elctron Paramagnetic Resonance, Resonancia Paramagnética Electrónica |
| equiv. | equivalente (s) |
| EtOH | C ₂ H ₅ OH - etanol |
| Fe | Hierro |
| GC – MS | Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas |
| Glyme | C ₄ H ₁₀ O ₂ - dimetoxietano |
| h | horas |
| HSQC | del inglés, Heteronuclear Single Correlation Spectroscopy, espectroscopia de correlación heteronuclear |
| M | Molaridad o Metal (Fe o Ni) |
| MeOH | CH ₃ OH - metanol |
| MM | Molécula Modelo |
| mT | militesla, 1 mT = 10 Gauss |
| N | Nitrógeno |
| Ni | Níquel |
| NPs | Nanopartículas |
| PC | del inglés, proylene carbonate, carbonato de propileno |
| phen | C ₁₂ H ₈ N ₂ - 1,10-fenantrolina |
| ppm | Partes por millón |
| PXRD | del inglés, Powder X-ray Diffraction, Difracción de Rayos X |
| RCF | del inglés, Reductive Catalytic Fractionation, Fraccionamiento Catalítico Reductivo |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| SACs | del inglés, Single-Atom Catalysts, Catalizadores de Átomo Único |
| TEM | del inglés, Transmission Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Transmisión |
| TGA | del inglés, Thermogravimetric Analysis, Análisis Termogravimétrico |
| TLC | del inglés, Thin Layer Chromatography, Cromatografía en Capa Fina |
| u.a. | unidades arbitrarias |
| v | volumen |
| XPS | del inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X |

RESUMEN

Actualmente en el mundo la problemática que se tiene de los residuos sólidos es cada vez mayor, tan solo en la Ciudad de México se generan alrededor de 12,306 ton diarias de residuos sólidos de las cuales 6,941 ton son enviadas a rellenos sanitarios y sólo 95 ton se destinan al reciclaje. De todos estos residuos sólidos los que son de interés para este proyecto son los residuos de madera. De este residuo se generan 4.56 ton de madera y 4.63 ton de jardinería y poda por día, los cuales pueden ser aprovechados.¹ La transformación de la lignocelulosa en productos de valor agregado es una vía importante para un desarrollo sostenible.

La lignocelulosa es un compuesto proveniente de la madera y está conformada por hemicelulosa (25 – 30%), celulosa (40 – 50%) y lignina (10 – 30%). La lignina es un biopolímero aromático complejo² y por eso es de gran interés la investigación de la escisión de enlaces C–C y C–O en este compuesto para obtener productos como el xileno, tolueno, vainillina, etc. de valor para la industria química.

El objetivo general fue generar una nueva metodología eficaz que permita la hidrogenólisis catalítica por transferencia de moléculas modelo de lignina y la lignina residual. Se prepararon y caracterizaron distintos materiales de hierro y níquel depositados sobre carbono, materiales de átomo único, así como sus precursores homogéneos con ligantes nitrogenados para ser evaluados en la hidrogenólisis catalítica de moléculas modelo de lignina y lignina.

Para cumplir con dicho objetivo se sintetizaron y caracterizaron algunas moléculas modelo del tipo aril éter, para ser empleadas como sustratos en reacciones de hidrogenólisis catalítica. Además, distintos catalizadores de hierro y níquel fueron preparados y caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas, dependiendo de las condiciones de pirólisis se pueden obtener materiales de átomo único o materiales con nanopartículas entre 3-5 nm, siendo los primeros los que mostraron una actividad catalítica superior, y se evaluó su actividad catalítica en la hidrogenólisis de moléculas modelo de lignina y lignina residual de madera de pino, para ello se emplearon moléculas donadoras de hidrógeno como ácido fórmico y etanol.

1 INTRODUCCIÓN

Los grandes centros urbanos alrededor del planeta enfrentan problemas generados por el alto nivel de gases contaminantes y el deterioro del medio ambiente, que junto con el agotamiento de los combustibles fósiles y la creciente demanda de energía han llevado a la búsqueda de fuentes alternativas de energía a través de sistemas más eficientes y procesos sostenibles.^{2,3,4} El uso de biomasa ha comenzado a extenderse, ya que resulta ser una alternativa disponible y sustentable. La biomasa comprende el material que proviene de plantas o animales y se considera una fuente de energía renovable, algunos ejemplos de biomasa son madera, cultivos, estiércol animal, entre otros.

Actualmente ya existen procesos en los que se aprovecha la lignocelulosa de la madera para la producción de papel y bioetanol, desaprovechando la lignina residual de estos procesos. La biomasa lignocelulósica representa la más renovable y abundante fuente de carbono y es reconocida como la alternativa más sostenible a los recursos fósiles; puede ser dividida en tres categorías, madera blanda, madera dura y pasto, y se compone de celulosa (25 – 30%), hemicelulosa (40 - 50%) y lignina (10 – 30%). En particular, la lignina es un importante componente de la biomasa lignocelulósica, por su distintivo aromático hace que este biopolímero se convierta en la materia prima perfecta para obtener sustancias aromáticas de bajo peso molecular. La lignina está constituida por tres principales monolignoles: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico.^{2,5}

Aunque es poco probable que la biomasa sustituya al petróleo, posee un gran potencial como materia prima para la generación de productos químicos de alto valor para la industria. El proceso ideal de despolimerización debe ser capaz de degradar selectivamente la lignina en productos monoméricos.⁶

Se pueden encontrar una gran variedad de técnicas para la despolimerización de la lignina, tales como la pirólisis, hidrocraqueo, hidrogenólisis, hidrólisis y oxidación. Las estrategias más estudiadas han sido la oxidativa, solvolítica básica o ácida, solvolítica reductiva y la pirólisis. Desafortunadamente, muchos de estos métodos eliminan demasiado oxígeno y/o interrumpen el anillo aromático para producir productos químicos de bajo valor. La hidrogenólisis se considera como un método prometedor para la despolimerización eficiente de la lignina, ya que cuenta con condiciones de reacción no tan severas y se obtiene un rendimiento moderado de monómeros, una de sus desventajas es que se puede obtener una hidrogenación excesiva.^{7,8}

Existe una estrategia para la valorización y fraccionamiento de la lignina llamado Fraccionamiento Catalítico Reductivo (RCF), este proceso es una técnica de estabilización activa que opera por un proceso de dos fases: la solvólisis y la hidrogenólisis. Estos procesos de fraccionamiento están centrados en la reducción química por medio de un catalizador heterogéneo, para obtener fragmentos de lignina aislados después de su eliminación de la lignocelulosa, para obtener una lignina aislada y estabilizada.⁴

Además, se sabe que en los procesos industriales más del 80% utilizan algún catalizador, es por eso por lo que su estudio es tan importante. La investigación que se realiza en México y la diversidad existente puede ir desde el estudio de la síntesis, la caracterización de catalizadores

(metales, metales-soportados, óxidos, sulfuros, materiales mesoporosos, nanoestructurados, zeolitas, materiales organometálicos, entre otros muchos) y su aplicación en diferentes tipos de reacción y de procesos, como: fotocatalisis, hidrodeshulfuración (HDS), hidrodeshoxigenación (HDO), hidrodeshnitrogenación (HDN), tecnología del hidrógeno, transformación de biomasa para obtención de productos de alto valor agregado como biodiesel, bioturbosina, biogasolina, desulfuración oxidativa, desarrollo de procesos catalíticos, materiales nanoestructurados, catalizadores para celdas de combustible, catálisis enzimática, catálisis biomimética, entre otros.⁹

Para el proceso de RCF se utiliza un catalizador metálico heterogéneo, con el objetivo de escindir los enlaces C-O para producir fenoles monoméricos con una cadena terminal. Se han descrito en varios estudios el empleo de metales preciosos (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir), evidentemente funcionan muy bien para estos procesos de hidrogenólisis con lignina, pero la desventaja es que el alto precio y la escasez de estos metales restringen seriamente el uso a gran escala y van en contra de la idea del desarrollo sostenible. Los catalizadores heterogéneos basados en metales de transición (por ejemplo, Fe, Co y Ni) que son abundantes en la tierra, se exploran activamente para reemplazar los catalizadores de metales preciosos.^{5,10,11}

En este trabajo se muestran los resultados de las reacciones de hidrogenólisis catalítica de moléculas modelo de lignina y lignina de pino utilizando catalizadores de hierro y níquel, empleando moléculas donadoras de hidrógeno como ácido fórmico, analizadas por RMN y CG-EM. También se obtuvo la caracterización de dichos catalizadores por XRD, ATR-IR, TEM, EPR y XPS.

2 ANTECEDENTES

2.1 APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA

El aprovechamiento de la biomasa más destacado en México es el de los residuos forestales, agrícolas y sólidos urbanos. La biomasa comprende el material que proviene de plantas o animales y se considera una fuente de energía renovable, algunos ejemplos de biomasa son madera, cultivos, estiércol animal, entre otros.

En lo que se refiere a la composición de las células los residuos sólidos de madera es material lignocelulósico. La lignocelulosa se compone por celulosa, hemicelulosa, y lignina. La valorización de la lignina es un aspecto importante, ya que de este compuesto se pueden obtener diversos productos aromáticos de alto valor para la industria química.

Principalmente, se puede dividir en tres diferentes estrategias las formas para la valorización de la lignina: (I) el camino de la energía a través de poder producir combustibles verdes o gas de síntesis; (II) el uso como macromolécula y (III) la producción de compuestos aromáticos para la industria química, como los disolventes orgánicos.⁷

La despolimerización y la conversión de la lignina tiene un potencial significativo como fuente sustentable para la producción de combustibles y productos químicos a gran escala, así como una alternativa a la industria petroquímica.

2.2 LIGNINA

La lignina es un biopolímero derivado de la lignocelulosa conformando entre el 15 – 30% m/m y está conformada por 3 principales bloques (**Figura 1**): alcohol *p*-cumarílico (H), alcohol coniferílico (G) y alcohol sinapílico (S).

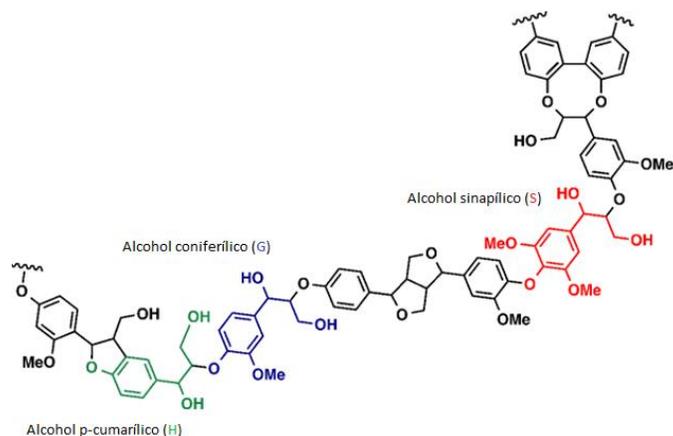


Figura 1. Estructura de la lignina indicando las 3 principales unidades de construcción.

En la lignina nativa (**Figura 2**), el enlace β -O-4 es el más representativo y abundante (50 – 60%), este enlace es el principal objetivo para escindir durante la conversión de la lignina. Otros enlaces representativos son: β -5 (1 – 12%), β - β (5 – 12%), 5-5 (1-9%), 4-O-5 y β -1.

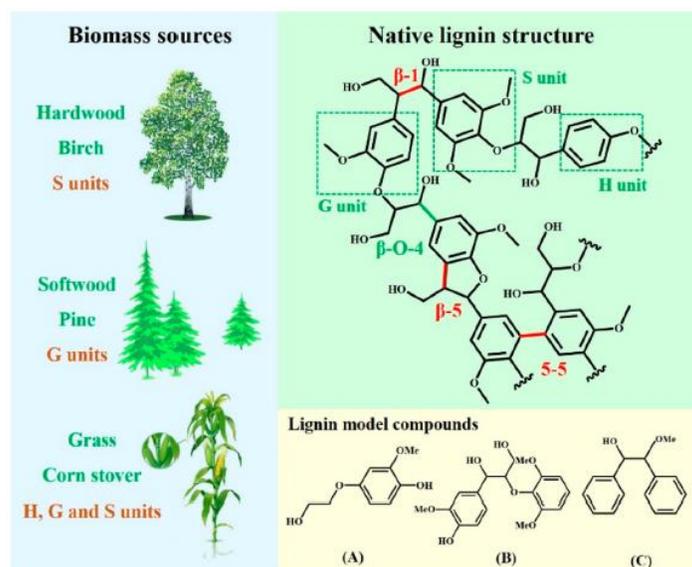


Figura 2. Estructura representativa de la lignina y compuestos modelo de lignina.¹²

En la **Tabla 1** se puede observar que la lignina que se encuentra en la madera dura tiene una alta proporción de unidades S/G, por el contrario, la madera blanda conserva más unidades de G y la lignina de los pastos posee una mezcla de H, G y S.

Tabla 1. Contenido de monómeros de lignina (H, G, S) en diferentes tipos de biomasa.¹²

| Biomasa | Unidades de H (%) | Unidades de G (%) | Unidades de S (%) | Recursos vegetales |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| Madera blanda | 0-8 | 70-80 | 10-20 | Abeto, Ciprés |
| Madera dura | 0-5 | 30-50 | 45-70 | Abedul, Álamo |
| Pastos | 10-25 | 20-50 | 20-50 | Residuo de maíz, Paja de arroz |

2.2.1 Tipos de ligninas

Existen diversos procesos para separar la lignina de la lignocelulosa, sus representaciones estructurales (**Figura 3**) se han basado en el análisis de la lignina soluble, como lignosulfonatos, lignina kraft y lignina soluble en disolventes orgánicos.



Figura 3. Diferentes estructuras de la lignina.

- **Kraft**

La lignina kraft se produce a través del proceso de cocción de sulfato que implica tratar las fibras de madera con hidróxido de sodio y sulfito de sodio a temperaturas de 165 – 175 °C a lo largo de 1 – 2 horas. Durante la cocción, alrededor del 90 al 95% de la lignina contenida en la madera se disuelve en la solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. Aunque el proceso de kraft genera millones de toneladas de lignina por año, el proceso está muy integrado energéticamente en el proceso de pulpa, de manera que la producción de papel depende actualmente de la lignina como combustible para el calentamiento del proceso. La lignina resultante contiene una gran abundancia de enlaces C–C recalcitrantes y unidades fenólicas en relación con la lignina nativa y organosolv. La lignina kraft está contaminada con una cantidad significativa de carbohidratos y ácidos grasos, así como azufre (1 – 3%) como grupos tiol.⁷

- **Lignosulfonato**

Los lignosulfonatos son polielectrolitos aniónicos solubles en agua que contienen un gran número de grupos cargados. Los lignosulfonatos se obtienen como subproducto de cocción de sulfito, en la que la deslignificación de la madera se realiza mediante iones HSO₃⁻ y SO₃²⁻. Durante este proceso, la lignina es sulfonada, degradada y disuelta. Los lignosulfonatos se producen en cantidades relativamente grandes, alrededor de 1 millón de toneladas al año como sólidos secos. Debe tenerse en cuenta que el lignosulfonato de lignina a menudo contiene hasta un 30% en peso de impurezas, cenizas o carbohidratos restantes. La variedad de grupos funcionales en lignosulfonatos de lignina (grupos fenólicos, carboxílicos y que contienen azufre) implica varias estrategias de despolimerización, y proporciona propiedades coloidales únicas que permiten aplicaciones tales como agentes de dispersión, surfactantes, adhesivos, etc. El lignosulfonato de lignina se valoriza con éxito para generar vainillina.⁷

- **Organosolv**

En el proceso de pulpa organosolv, se utiliza una mezcla de disolvente/disolvente orgánico y agua como medio de cocción, donde ácidos como el H₂SO₄, HCl, ácido acético o ácido fórmico pueden catalizar la hidrólisis. El disolvente más utilizado es el etanol. La principal ventaja de este proceso es que forma caminos separados de celulosa, hemicelulosa y lignina, permitiendo la valorización potencial de todos los componentes de la biomasa lignocelulósica. El proceso generalmente se considera respetuoso con el medio ambiente, porque no utiliza los sulfuros y las duras condiciones de los procesos kraft o lignosulfonato. Además, la lignina resultante tiene un contenido de azufre

típicamente muy bajo y son de mayor pureza que la lignina obtenida por otros métodos, lo que es un gran activo para su valorización a productos químicos de alto valor. La lignina organosolv eventualmente conduce a la generación de lignina de bajo peso molecular. La principal desventaja de este proceso es el alto costo de la recuperación de solventes.⁷

2.2.2 Estrategias del aprovechamiento de la lignina

Como tal el polímero de lignina es muy susceptible a una amplia gama de reacciones para obtener productos de valor para la industria. Además de su valorización como polímero, la lignina puede sufrir reacciones de despolimerización para obtener moléculas pequeñas con alto valor añadido. Las reacciones pueden ser principalmente divididas en tratamientos térmicos (pirólisis/gasificación), reacciones ácido/base (neutras), reacciones de reducción y reacciones de oxidación.⁷

- **Reacciones de oxidación**

Las reacciones de oxidación ocurren a bajas temperaturas, entre 0 y 250 °C. Favorecen la producción de alcoholes aromáticos, aldehídos y ácidos que suelen estar dirigidos a productos químicos finos o productos químicos de plataforma. Actualmente, la despolimerización comercial más significativa de lignina es a través de la oxidación catalítica de lignosulfonatos para producir vainillina.⁷

- **Pirólisis / Gasificación**

La pirólisis de la lignina se lleva a cabo a temperaturas entre 450 – 700 °C, se basa en un mecanismo radical para producir un producto líquido conocido como "bio-aceite". La gasificación es el proceso que crea gas de síntesis (CO y H₂) a partir de una gama de materias primas de lignina real y compuestos modelo. Aunque la pirólisis y la gasificación tienen la ventaja de ser aplicables a una amplia gama de diferentes tipos de lignina, la variabilidad de los productos obtenidos a partir de estos procesos es limitada y posee un potencial de adición de valor mínimo. Además, esos procesos consumen mucha energía.⁷

- **Reacciones Ácido / Base**

Reacciones de despolimerización catalizadas por ácidos en condiciones de 0 – 200 °C y por bases a 100 – 300 °C, rompen los enlaces C–C o C–O entre las unidades de lignina para ofrecer segmentos pequeños incluyendo fenoles monoméricos. Los líquidos iónicos y los tratamientos de fluidos supercríticos de lignina han aprovechado las propiedades básicas o ácidas de estos disolventes para utilizarlos simultáneamente como catalizadores y despolimerizar lignina.⁷

- **Reacciones de Reducción**

El hidropocesamiento implica una reducción térmica en presencia de una fuente de hidrógeno a temperaturas que oscilan típicamente entre 100 – 350 °C en presencia de un catalizador. El mayor desafío con esta estrategia consiste en separar selectivamente los enlaces de lignina C–O y C–C frente a la hidrogenación de los aromáticos. Funciona mejor con lignina organosolv.⁷

El desarrollo de estrategias de despolimerización más efectivas con catalizadores nuevos, selectivos y robustos han sido objeto de una mayor investigación. Aunque, el hidroprocesamiento de las ligninas ya muestran muchos potenciales para generar procesos industrialmente relevantes, la aplicabilidad de los métodos catalíticos a la amplia gama de las propiedades moleculares de la lignina sigue siendo un desafío.

Uno de los procesos más efectivos que se ha estudiado para la despolimerización de la lignina es el Fraccionamiento Catalítico Reductivo (RCF), es una técnica de estabilización activa que produce fenoles mientras preserva los polisacáridos de la biomasa como residuo sólido, evita la condensación de la lignina indeseable mediante el uso de aditivos o catalizadores de reducción para estabilizar los intermedios reactivos. Funciona mediante un proceso en dos etapas: la solvólisis inicial que extrae los fragmentos de lignina de la biomasa, seguido de una estabilización, paso en el que estos intermediarios reaccionan con un donante de hidrógeno sobre un catalizador redox-activo por vía de hidrogenólisis e hidrogenación.⁴

Las ventajas del RCF son las temperaturas que oscilan entre 180 °C y 250 °C, el proceso se hace en un tiempo corto de entre 2 – 12 h, la presión varía entre 5 a 15 MPa y se utilizan catalizadores sólidos, por lo que se pueden recuperar con facilidad. A continuación, en la **Figura 4**, se muestra la imagen de un reactor tubular utilizado para RCF.

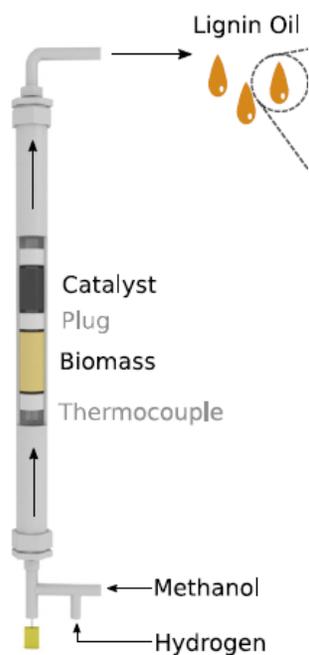


Figura 4. Reactor tubular para la despolimerización de lignina por RCF.⁴

Para el proceso de RCF se utiliza un catalizador de metal heterogéneo, para que la ruptura del enlace C–O sea más efectivo y así se puedan obtener como productos fenoles monoméricos. Existen diversas investigaciones en las cuales los catalizadores están conformados por metales preciosos, como Pd, Ru, Ir, Pt, Rh, etc., los cuales son eficaces para las reacciones de hidrogenólisis, el gran inconveniente es la poca abundancia en el planeta, debido a su escasez

estos metales son costosos por lo que restringen el uso para estos procesos. Por esta razón los catalizadores con metales de transición como el hierro o níquel se investigan para reemplazar los otros.

2.3 HIDROGENÓLISIS

La hidrogenación selectiva es una de las transformaciones más cruciales de compuestos orgánicos para la síntesis de productos químicos finos o productos farmacéuticos y se aplica tanto en el laboratorio como en la industria. En general, se emplean principalmente dos estrategias para la hidrogenación, una es la hidrogenación directa con gas H₂ presurizado y la otra es la hidrogenación por transferencia catalítica con moléculas donadoras de hidrógeno. El manejo de H₂ a alta presión genera un alto costo de infraestructura a gran escala, lo que representa una barrera económica para desarrollar una industria de hidrogenación sostenible.¹³

El disolvente desempeña un papel importante en el proceso de hidrogenólisis de lignina. La solubilización eficaz de la lignina dará lugar a un buen desarrollo de hidrogenólisis. Tanto las interacciones electrostáticas como las de polarización son los predominantes de las propiedades estructurales de la disolución, como las fuertes interacciones de enlace de hidrógeno entre el etilenglicol y los grupos de hidroxilo libre presentes en la lignina, que contribuyen a la disolución de lignina.¹⁴

De manera muy importante, el solvente tiene una influencia considerable en el proceso de hidrogenólisis catalítica en tres aspectos: (1) velocidad de reacción, (2) estabilización del catalizador y (3) distribución del producto. La catálisis heterogénea para la hidrogenólisis catalítica puede verse profundamente afectada por la variedad y composición del disolvente, porque la catálisis tiene lugar en la interfaz solvente-catalizador. La variación del disolvente también podría afectar significativamente la estabilidad del catalizador durante el proceso catalítico. El disolvente también tiene un impacto sustancial en la distribución del producto de las reacciones de deshidrogenación con ácido fórmico como donante de hidrógeno.¹³

2.4 MOLÉCULAS DONADORAS DE HIDRÓGENO

El proceso de hidrogenólisis de lignina es asociado con un consumo de hidrógeno. Por esta razón la búsqueda de fuentes renovables para su producción es fundamental, en varias investigaciones se han utilizado moléculas donadoras de hidrógeno, por ejemplo, ácido fórmico, metanol, etanol, isopropanol, etc. Para el proceso de hidrogenólisis se necesitan dos pasos primordiales 1) la despolimerización de lignina en fragmentos pequeños; y 2) La hidrogenólisis de los fragmentos pequeños a monómeros. En ambos pasos, el disolvente donante de hidrógeno es esencial, porque desempeña dos funciones diferentes: como molécula de solvólisis y como donante de hidrógeno.¹⁴

2.4.1 Ácido Fórmico

El ácido fórmico (AF) es una molécula donadora de hidrógeno. La hidrogenólisis catalítica con AF implica muchas ventajas, de las cuales las más importantes son que el AF tiene la capacidad volumétrica más alta para el almacenamiento de hidrógeno en comparación con otros tipos de materiales de almacenamiento de hidrógeno (por ejemplo, hidruros complejos/químicos o hidrógeno líquido criocomprimido), y el uso de AF como donador de hidrógeno evita la necesidad de H₂ a alta presión y, por lo tanto, logra procesos más ecológicos y sostenibles con mayor seguridad, eficiencia y menos impactos ambientales.¹³

El hidrógeno almacenado en el AF se puede liberar mediante una reacción de deshidrogenación catalítica y por una vía de deshidratación no deseada, que lleva a la formación de agua más monóxido de carbono (ec.2):



Esta última reacción debe restringirse ya que podría reducir la estabilidad del catalizador debido a la tolerancia intrínsecamente baja al CO de los sitios metálicos.¹³ En el siguiente esquema se muestra el ciclo catalítico para el almacenamiento de H₂ en el ácido fórmico.

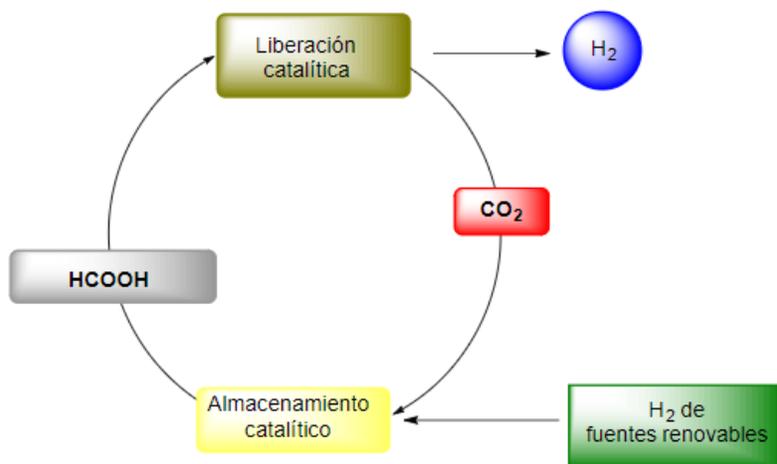


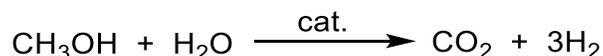
Figura 5. Ciclo catalítico sustentable para el almacenamiento de H₂ en AF.¹⁵

En general, los portadores de hidrógeno orgánicos líquidos se consideran candidatos prometedores para el almacenamiento y la liberación reversibles de hidrógeno. Entre ellos el AF, con una capacidad de hidrógeno de 53 gL⁻¹ o 4.4% en peso, ha atraído una atención considerable. A pesar del TOF extremadamente alto y la selectividad obtenida con algunos catalizadores existentes, todavía existen varios desafíos.

2.4.2 Alcoholes

Otra fuente de hidrógeno sustentable es a partir de una mezcla de disolventes entre alcoholes (metanol, etanol, isopropanol, etc.) y agua. En algunas investigaciones se ha encontrado que las

mezclas alcohol/agua se pueden convertir parcialmente en hidrógeno en presencia de catalizadores metálicos. El agua como medio juega un papel crucial en la reacción de hidrogenación sobre los catalizadores reducidos. El agua puede participar en la reacción y proporcionar una interfaz adicional para la hidrogenación de los enlaces C–O. Además, el agua puede reaccionar con sustancias químicas donadoras de hidrógeno (p. ej., metanol y etanol) para producir hidrógeno a través del reformado en fase acuosa.¹² La siguiente reacción muestra la formación de H₂ a partir de un alcohol y agua en presencia de un catalizador:



Este uso de disolventes reduce la demanda de solventes más tóxicos y logra un sistema más ecológico sin el uso de hidrógeno externo para las reacciones de hidrogenólisis.

2.5 CATALIZADORES

La catálisis es un fenómeno cuando la velocidad de reacción cambia en presencia de un catalizador. El catalizador es una sustancia que afecta a la velocidad de reacción; hace que la energía de activación baje, y no se gasta por sí misma en cantidades significativas. Algunas de sus ventajas es que:

- El catalizador aumenta la rapidez de reacción
- No afecta el ΔH_r
- No puede desplazar la posición de equilibrio termodinámico.

De manera muy general, se pueden clasificar la catálisis en homogénea y heterogénea, esto dependiendo de cómo encuentren los componentes en el medio o fase de reacción. A continuación, se describen brevemente los 2 tipos de catálisis.

2.5.1 Catálisis homogénea

La catálisis homogénea se utiliza entre el 10 y 15% en los procesos industriales, una de sus características es que son reactivos y los productos y los catalizadores están en la misma fase (líquido o gaseoso). Las ventajas que poseen estos catalizadores es que son activos, las condiciones son suaves y todas las moléculas del catalizador están disponibles para la reacción. Las más grandes desventajas es que su recuperación y reutilización son difíciles.

2.5.2 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se utiliza en más del 80% de los procesos industriales. Algunas de sus características son que se encuentran en 2 o 3 fases, son catalizadores sólidos, son reactivos y sus productos están en fase líquida y/o gaseosa. Las ventajas son que tiene una fácil separación y se puede reutilizar el catalizador por más tiempo. Las desventajas más comunes son que los

reactivos solo interactúan con la superficie del catalizador, y su desactivación puede generarse por el sinterizado de la superficie o el envenenamiento irreversible.

Dentro de estos catalizadores existen dos grandes grupos, los catalizadores másicos y los catalizadores soportados. Los másicos por sí mismos ya tienen un área superficial grande y están constituidos exclusivamente por una fase activa aun cuando no presenten en ellos los sitios activos en cualquier punto de su masa, un ejemplo son las zeolitas. Por otro lado, los soportados se componen de una fase activa, un soporte y un promotor. La fase activa es la parte que cataliza la reacción, el soporte provee un área grande al catalizador y permite dispersar la fase activa y por último el promotor mejora la actividad de la fase activa.

Los materiales de soporte a menudo se consideran inertes y su función principal es anclar las partículas finas de metal y mejorar su estabilidad. Sin embargo, en el campo de las reacciones de hidrogenólisis por transferencia catalítica, el soporte también puede facilitar la transferencia de electrones hacia o desde las partículas metálicas y proporcionar una funcionalidad adicional, como acidez o basicidad, al catalizador metálico soportado en general.¹³

2.5.3 Catalizadores de átomo único

Recientemente, la investigación sobre los catalizadores de átomo único ha recibido un alto interés científico, debido a su estructura y propiedades.

Un catalizador de átomo único contiene sólo átomos aislados dispersos en un material de depósito. No debe haber ningún orden especial ni ningún otro tipo de interacciones apreciables entre los átomos individuales aislados. Los sitios activos generalmente consisten en los átomos metálicos individuales, así como los átomos vecinos inmediatos de la superficie de soporte u otras especies funcionales. La propiedad catalítica de los sitios activos individuales puede ser similar o diferente dependiendo de la interacción entre el átomo de metal único y sus átomos vecinos.¹⁶

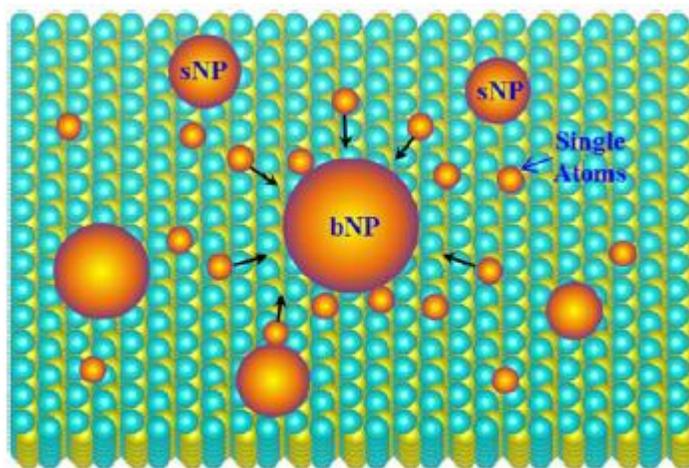


Figura 6. Diagrama mostrando átomos únicos, sNP: nanopartículas pequeñas y bNP: nanopartículas grandes.¹⁶

Dentro de las ventajas de los SACs encontramos que:

- Muestran excelentes desempeños catalíticos.
- Maximizan la eficiencia atómica de los metales.
- Presentan fuertes interacciones entre las fases metálicas y los materiales soportados en óxidos.
- Pueden considerarse ligantes rígidos para el anclaje de átomos de un solo metal.

Por otro lado, una de las desventajas es la posible formación de nanopartículas por aglomeración, además es un reto el anclaje de los átomos al material de depósito.

2.5.3.1 Catalizadores de átomo único depositados en carbono

Una de las alternativas más estudiadas es el carbono como material de depósito en los SACs. Investigaciones recientes describen la encapsulación de metales no nobles (Ni, Fe, Co), en carbono dopado con átomos de N, que demostraron ser una estrategia útil para el desarrollo de procesos de hidrogenólisis catalítica de bajo costo, pero de alta eficiencia.

Los carbonos dopados con N se aplicaron ampliamente como materiales de depósito de catalizadores para reacciones de hidrogenólisis catalítica debido a su modificación electrónica hacia los metales. La fuerte interacción entre el metal y el dopante N facilita no solo la eficiencia catalítica sino también la estabilidad del catalizador. Se encontró que los átomos de un solo metal estabilizados con C-N eran activos en la deshidrogenación de AF.¹³

2.6 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se han desarrollado varias estrategias de síntesis para lograr la dispersión atómica del metal, algunas de ellas son: el método de inmersión, síntesis de alta temperatura, deposición electroquímica, método fotoquímico, técnica de deposición de capa atómica, método de química húmeda, entre otras estrategias químicas.¹⁷ Siendo el método de síntesis química el de mayor interés para este trabajo.

En términos generales, la mayoría de los métodos químicos se pueden emplear para sintetizar SACs metálicos soportados. En el enfoque de la química húmeda, debido a que los materiales precursores ya contienen especies de metal de un solo átomo, el objetivo es anclar los complejos metálicos en los materiales a través de una reacción química mientras se evita su agregación durante los procesos de síntesis y postratamiento. Experimentalmente, el anclaje de complejos organometálicos mononucleares en soportes se puede lograr mediante la coordinación de los ligantes de los complejos a los grupos de superficie de los materiales de apoyo.¹⁶

Para llevar a cabo este método de química húmeda requiere de una combinación de procesos secuenciales:

1. La introducción del precursor metálico en el soporte ya sea por impregnación/intercambio iónico, coprecipitación o precipitación por deposición.
2. Secado y calcinación, por último
3. Reducción o activación.

Las ventajas de este método es que no requiere equipo especializado y tiene una fácil preparación.¹⁶

El desarrollo de tecnologías avanzadas de caracterización a nivel atómico de los SAC juega un papel significativo en la identificación de la estructura y en la comprensión del comportamiento catalítico de los SACs. A continuación, se describen algunas caracterizaciones que se utilizaron en este trabajo:

2.6.1 DRX

La difracción por rayos-X es una técnica muy usada para el análisis y estudio de materiales, es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales cristalinos, así como su composición. La muestra es irradiada con un haz de rayos-x monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo, es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna. Esta técnica se emplea en materiales como: cristales líquidos, películas de polímeros, microemulsiones, catalizadores, etc.¹⁸

La condición de difracción está dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{ec.3}$$

Donde:

n: número entero conocido como coeficiente de reflexión

λ : longitud de onda del haz incidente

d_{hkl} : distancia interplanar de la familia de planos hkl

θ : es el ángulo generado entre el haz refractado y la normal del plano de reflexión.

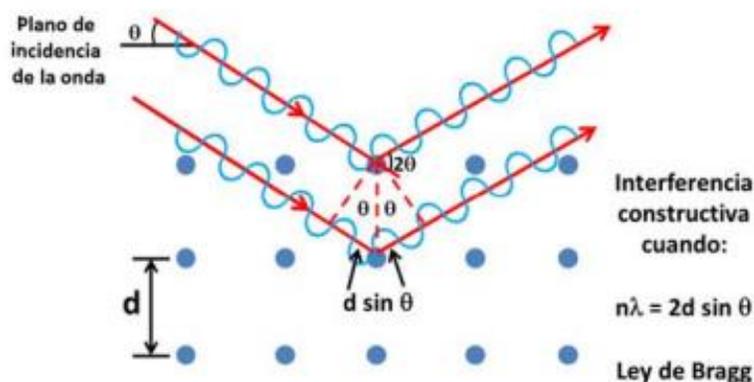


Figura 7. Descripción gráfica de la ley de Bragg.

Una vez que los rayos-X han incidido en la muestra un detector capta esas señales generando un espectro. En un sólido cristalino con un arreglo estructural ordenado, los rayos X que se difractan

de acuerdo con la ley de Bragg provocarán haces de dispersión que se observarán en el difractograma como picos bien definidos, los cuales son característicos de cada compuesto que se analiza.

2.6.2 EPR

Otra de las técnicas de caracterización muy importante para los catalizadores es la Resonancia Paramagnética Electrónica o Resonancia de Spin Electrónico (ESR), es un método físico para observar la absorción de potencia de microondas por espines electrónicos no apareados en un campo magnético. Permite detectar y estudiar especies paramagnéticas estables o transitorias, como los radicales libres, algunos iones de metales de transición y defectos en materiales, en un amplio rango de temperaturas. Es ideal para el análisis de sistemas que contengan electrones desapareados (especies paramagnéticas). Es de gran utilidad para estudiar la estructura del catalizador y el material donde se encuentra anclado.

Esta técnica está basada en el fenómeno Zeeman Electrónico, el cual es el desdoblamiento de estados de espín de electrones libres, por aplicación de un campo magnético estático externo, este fenómeno es el que da origen a la espectroscopía.

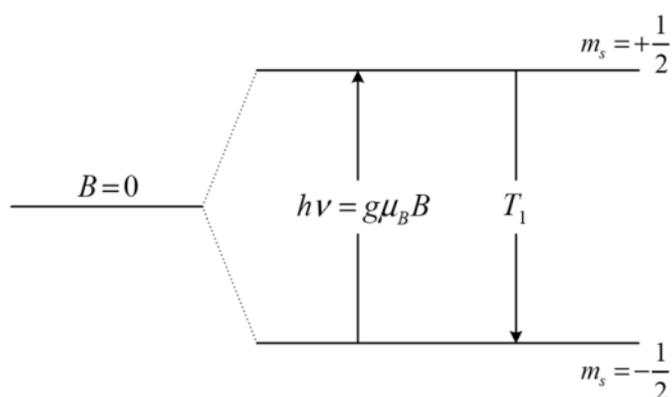


Figura 8. Efecto Zeeman electrónico.

Donde:

$h = 6.6256 \times 10^{-27}$ erg·s es la constante de Planck

ν : es la frecuencia del fotón

g : es el factor giromagnético (igual a 2.0023 para el electrón libre)

$\mu_B = 9.27 \times 10^{-21}$ erg/G es el Magnetón de Bohr

B : es el campo magnético externo

La g es el parámetro que se obtiene como resultado de la medición y este nos va a dar información acerca de la identidad de los electrones desapareados del sistema. El espectro que se obtiene es la primera derivada de la curva de absorción de la muestra.¹⁹

2.6.3 TEM

La Microscopía Electrónica de Transmisión es una caracterización fundamental para el estudio de diversos materiales y muestras biológicas, permite observar la estructura de los sólidos, dando acceso a detalles micro y ultra estructurales. Se utiliza para la caracterización de materiales nanoestructurados, nanopartículas, nanotubos, grafeno, catalizadores, entre otros.

La principal característica de la TEM es que utiliza electrones transmitidos o que atraviesan la muestra para su caracterización, estos electrones son generados en el cañón de electrones el cual está constituido por un filamento de Tungsteno. Su funcionamiento consiste en que un haz sale de este cañón y pasa por una lente condensadora en donde se filtra para conseguir un haz más monocromático, luego este llega a la muestra donde parte del haz es absorbido y otra parte es atravesada, luego el haz pasa la apertura limitadora de campos cuya función es seleccionar el tipo de haz que ha pasado, este llega a una lente magnética objetiva cuya función es ampliar la imagen que servirá de objeto para una segunda lente magnética que es la que proyectará la imagen sobre una pantalla fluorescente. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización.²⁰ La siguiente imagen muestra un esquema del funcionamiento de la TEM.

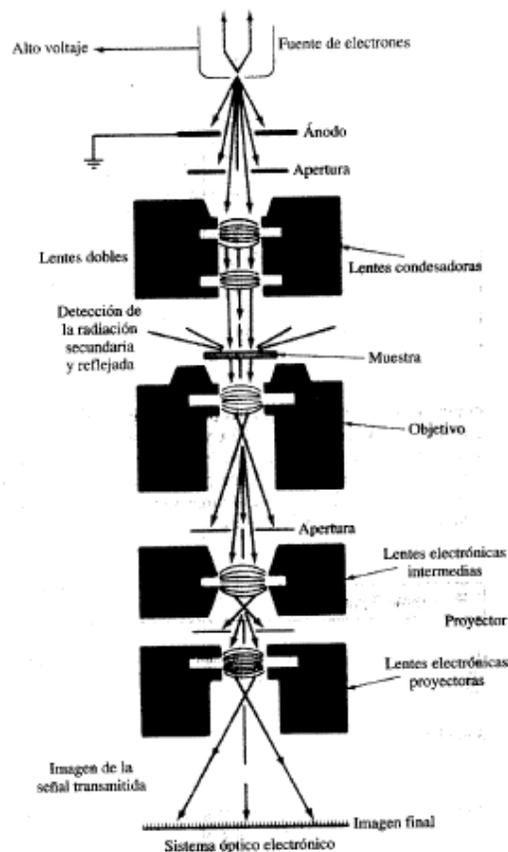


Figura 9. Esquema de un TEM.²⁰

Esta técnica tiene una ventaja fundamental ya que permite mostrar los defectos en los materiales lo que es muy difícil de estudiar con otras técnicas, aumenta las imágenes hasta 200000 veces y

también se puede obtener el patrón de difracción de las muestras. Las desventajas son que sólo forman imágenes bidimensionales (2D) y el grosor de la muestra tienen que ser muy delgadas.²⁰

2.6.4 XPS

La técnica analítica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es altamente sensible para analizar principalmente la composición elemental, estado químico, estructura electrónica general y densidad de los estados electrónicos en la superficie de las muestras. Esta espectroscopía está basada en el principio del efecto fotoeléctrico.

Su funcionamiento consiste en impactar la muestra con un haz de rayos-x la cual va a incidir en la superficie, aproximadamente de 1 – 10 nanómetros y es así como se conocen los átomos o las moléculas de la superficie. Para medir toda la superficie de la muestra se hace un barrido. El tubo de rayos-X que se utiliza para hacer estas mediciones se compone de un ánodo de Mg (1253.6 eV) o de Al (1486.6 eV). El haz de la fuente va a incidir con los electrones y si la energía cinética que se obtiene es lo suficientemente fuerte para salir del material este saldrá como fotoelectrón.²¹

La energía cinética de este electrón es característica de cada material dependiendo de la función del trabajo (ϕ) que el material tenga y la energía de enlace que contenga el electrón. La ecuación que rige este fenómeno es la siguiente:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad \text{ec.4}$$

Donde:

$h = 6.6256 \times 10^{-27}$ erg·s es la constante de Planck

ν : es la frecuencia de radiación de excitación

ϕ : es la función trabajo del espectrómetro

E_b : es la energía de unión del electrón con el orbital atómico del que proviene (nivel de Fermi de la muestra)

La energía de unión es característica para cada orbital y elemento, de manera que se puede utilizar para obtener información de la composición superficial de la muestra, así como del estado de oxidación de cada elemento. La radiación es monocromatizada aprovechando la intensidad de radiación máxima e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra. Luego los electrones son atraídos a un analizador y después pasan por un detector para saber cuántos electrones fueron inyectados con cierta energía cinética, obteniendo un espectro.²⁰ A continuación, se muestran dos imágenes, la primera de los componentes de un sistema XPS y la segunda de la representación de la fotoemisión de un electrón del nivel de energía 1s.

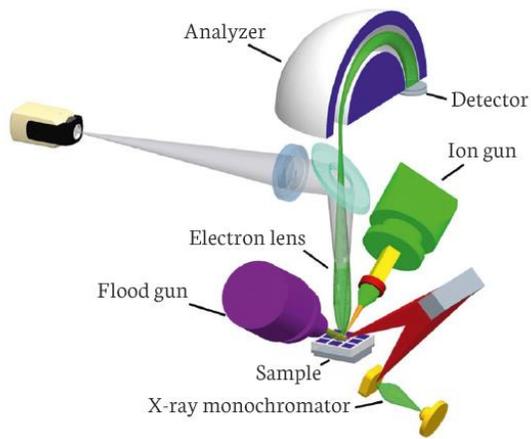


Figura 10. Componentes de un sistema XPS.

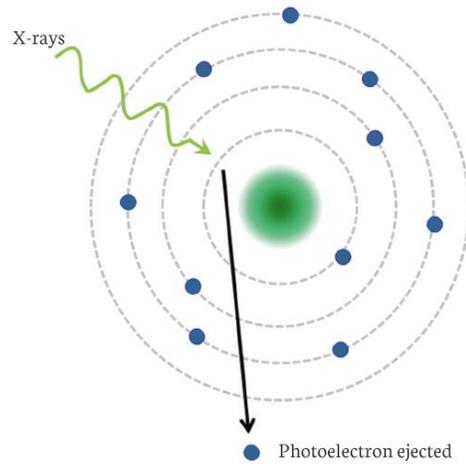


Figura 11. Representación de la fotoemisión de un electrón del nivel de energía 1s.

Las ventajas de esta técnica es que es un método no destructivo, es sensible a la superficie y tiene medidas cuantificadas. Las desventajas son que es costoso, necesita de un alto vacío y su procesamiento es lento.

3 HIPÓTESIS

Con el empleo de plantillas se pueden obtener materiales catalíticos de átomo único del tipo M-N-C de hierro y níquel, lo cuales pueden ser activos en la hidrogenólisis catalítica de moléculas modelo de lignina y de lignina residual utilizando moléculas donadoras de hidrógeno como ácido fórmico, con la finalidad de obtener de manera selectiva productos químicos de alto valor para la industria química.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Generar una nueva metodología que permita la hidrogenólisis catalítica por transferencia de hidrógeno de moléculas modelo de lignina y lignina residual, se utilizarán catalizadores heterogéneos de hierro y níquel depositados sobre carbono, así como sus precursores homogéneos con ligantes nitrogenados, para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar moléculas modelo de lignina del tipo aril éter.
- Preparar catalizadores del tipo M-N-C para evaluar su actividad catalítica en la hidrogenólisis de moléculas modelo de lignina, se emplearán moléculas donadoras de hidrógeno (ácido fórmico, etanol).
- Caracterizar los catalizadores que hayan presentado una buena actividad catalítica en la hidrogenólisis catalítica de moléculas modelo mediante DRX, EPR, ATR-IR, TEM y XPS.
- Llevar a cabo la hidrogenólisis catalítica de lignina residual obtenida de pino empleando moléculas donadoras de hidrógeno.

5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe la metodología empleada para preparar cada uno de los catalizadores de hierro y níquel, así como la síntesis de la molécula modelo, la descripción de las reacciones de hidrogenólisis con la MM-3, la lignina de pino y las reacciones con fenoles. También se enlistan los reactivos, disolventes y equipos que se utilizaron para realizar este proyecto.

5.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los siguientes reactivos y disolventes se utilizaron para la síntesis de los catalizadores, la síntesis de la molécula modelo (MM3), la extracción de lignina de pino, las reacciones del compuesto C1, las reacciones con fenoles, las reacciones de hidrogenólisis de la molécula modelo (MM3) y de lignina organosolv.

Reactivos:

- ❖ Nitrato de Zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) de Sigma-Aldrich, 99%
- ❖ Nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de Sigma-Aldrich, 98.55%
- ❖ 2-Metilimidazol de Sigma-Aldrich, 99%
- ❖ 1,10-fenantrolina de Sigma-Aldrich, 99%
- ❖ Acetato de níquel tetrahidratado ($Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$) de Sigma-Aldrich, 98%
- ❖ Óxido de magnesio (MgO) de Sigma-Aldrich, <50 nm
- ❖ Acetato de Hierro ($Fe(OAc)_2$) de Sigma-Aldrich, 99.99%
- ❖ Triflato de escandio ($Sc(OTf)_3$), 99%
- ❖ Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) RA, 95-98%
- ❖ Ácido Clorhídrico (HCl) RA, 36.5- 38%
- ❖ Ácido Fórmico (HCOOH) RA, 95%
- ❖ Guaiacol de Sigma-Aldrich, 98%
- ❖ 4-hidroxi-3-metoxiacetofenona de Sigma-Aldrich, 98%

Disolventes:

- | | |
|------------------------------------|---|
| ❖ Metanol (MeOH) RA, 99.8% | ❖ Carbonato de propileno anhidro, 99.7% |
| ❖ Etanol (EtOH) absoluto RA, 99.5% | ❖ 1,4-dioxano RA, 99% |
| ❖ Agua MiliQ | ❖ Éter dietílico anhidro RA, 99% |
| ❖ Tolueno seco | ❖ Agua destilada |

5.2 EQUIPOS

En la siguiente tabla se muestran los equipos que se utilizaron en las diferentes técnicas de caracterización y síntesis de los catalizadores.

Tabla 2. Equipos utilizados para caracterización y síntesis de los catalizadores.

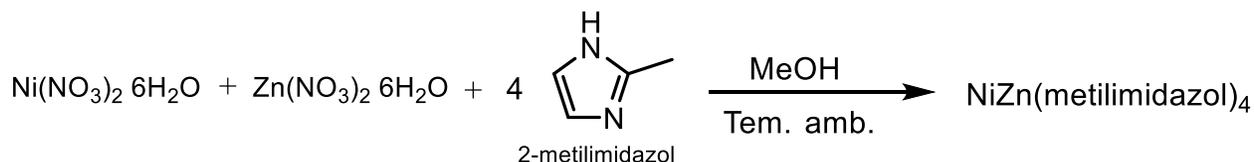
| Técnica | Equipo | Lugar |
|---------------------|--|-------------------------|
| Centrifugado | Centrifugadora Benchmark MyFUGETM Mini. | Instituto de Química |
| CG-MS | Cromatógrafo Agilent 7890A/5975C con columna capilar DB-5 ms, 30 m x 0.32 mm, He 99.999% | Facultad de Química |
| EPR | Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica Jeol, JES-TE300. | Instituto de Química |
| FTIR-ATR | FT-IR NICOLET IS-50, Thermo Fisher Scientific | Instituto de Química |
| RMN | Espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz | Instituto de Química |
| TEM | TEM/STEM JEOL ARM-200F | LUME - IIM |
| TGA | TA Instruments TGA Q5000 IR | LUME - IIM |
| Tratamiento térmico | Mufla 12 X 19 X 11 cm, análoga con indicador, 1,100 °C, sens. 2 °C, 120 voltios marca ARSA | Instituto de Química |
| XPS | Thermo Fisher Scientific Co. | CICATA - IPN |
| XRD | Difractómetro para polvos en modo haz rasante, Rigaku modelo ULTIMA IV, con radiación CuK α (1.54183 Å) a 40 kV y 44 mA de 3 a 80 ° | Instituto de Materiales |

5.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE NI Y FE

5.3.1 Catalizador Ni/Zn-2-Meth

El catalizador Ni/Zn-2-Meth se preparó de acuerdo al procedimiento descrito.²² Ni(NO₃)₂ 6H₂O (0.545 g, 1.8 mmol) y Zn(NO₃)₂ 6H₂O (1.116 g, 3.8 mmol) se mezclaron y se disolvieron en 30 ml de metanol como solución 1. Luego, 2- metilimidazol (1.232 g) se añadió en un matraz bola con 30 ml de metanol como solución 2. La solución 1 se añadió gota a gota posteriormente a la solución 2 agitando vigorosamente durante 6 horas a temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos se recogieron por centrifugación (centrifugadora Benchmark MyFUGETM Mini) a 5000 rpm durante 20 minutos, se lavaron tres veces con metanol y finalmente se secaron durante la noche.

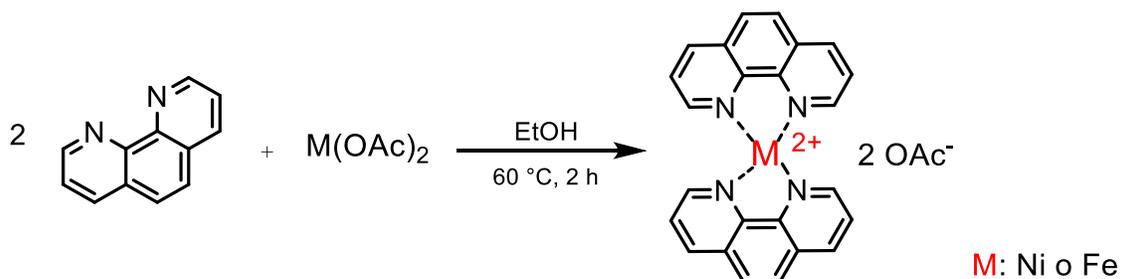
A continuación, se muestran las reacciones químicas efectuadas:

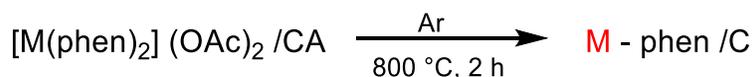
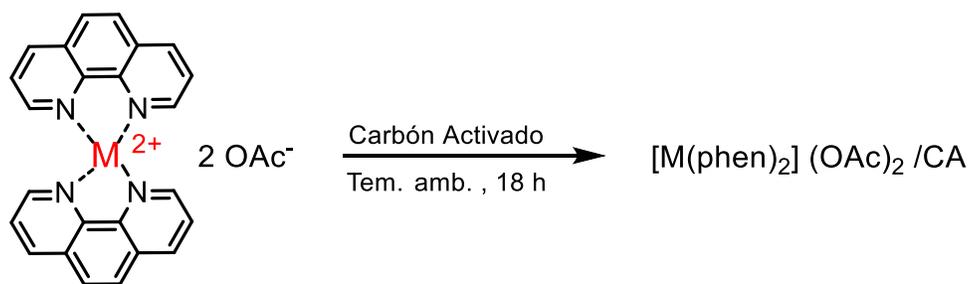


5.3.2 Catalizador Ni/C- 800

El siguiente catalizador se realizó utilizando una metodología previa.²³ Un matraz de fondo redondo de 50 ml se cargó con Ni(OAc)₂ 4H₂O (0.127 g, 0.5 mmol) y 20 mL de etanol y se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. A esta solución se añadió 1,10-fenantrolina (0.182 g, 1 mmol) y se agitó durante 2 h a 60 °C. Se añadió carbón activado (0.696 g), la suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. El disolvente se retiró a presión reducida y se secó durante 8 h en vacío. El sólido resultante fue molido en un mortero de ágata, y el polvo fino fue transferido a un crisol con una tapa y pirolizado a 800 °C durante 2 h bajo atmósfera de argón.

A continuación, se muestran las reacciones químicas efectuadas:





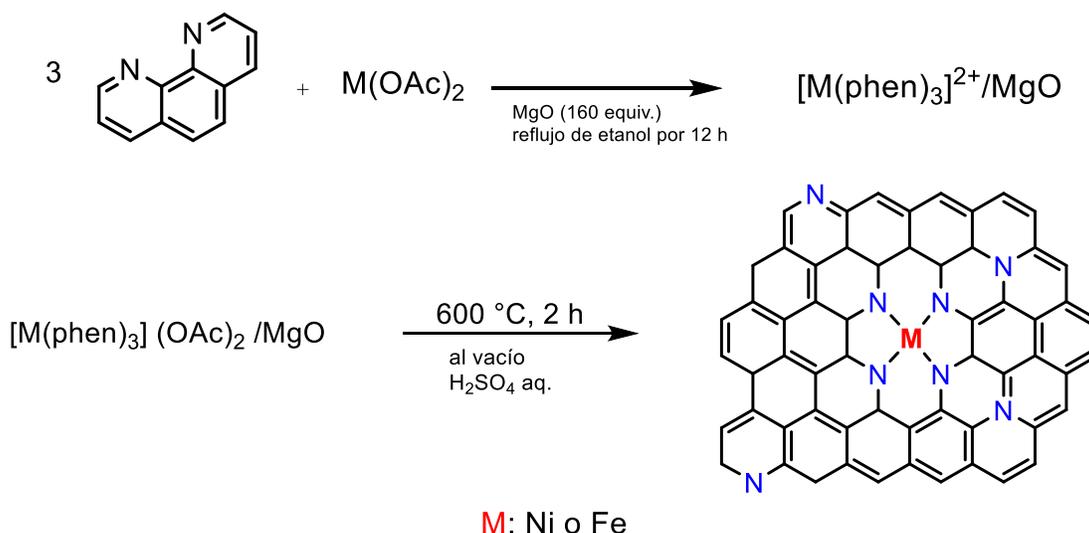
5.3.3 Catalizador Fe/C- 600

Este catalizador se realizó con la misma metodología ya descrita en el punto 5.3.2²³ cambiando algunos parámetros. En un matraz de fondo redondo de 50 mL se cargó con Fe(OAc)₂ (0.087 g, 0.5 mmol) y 20 mL de etanol y se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. A esta solución se añadió 1,10-fenantrolina (0.180 g, 1 mmol) y se agitó durante 2 h a 60 °C. Se añadió carbón activado (0.696 g), la suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. El disolvente se retiró a presión reducida y se secó durante 8 h en vacío. El sólido resultante fue molido en un mortero de ágata, el polvo fino fue transferido a una ampollita y sellada a vacío. El material se pirolizó a 600 °C por 2h.

5.3.4 Catalizador Ni-1 y Fe-1

Estos catalizadores se prepararon de acuerdo con un procedimiento previamente descrito.²⁴ Se añadió una mezcla de Ni(OAc)₂ 4H₂O (0.25 mmol) y 1,10-fenantrolina (0.75 mmol) a etanol y se le colocó en el baño de ultrasonido a temperatura ambiente durante 10 min, seguido de la adición de MgO (1.6010 g) y se le aplicó un sonicado durante otros 10 minutos. A continuación, la mezcla se agitó con reflujo a 60 °C durante la noche. Después de eliminar el etanol por evaporación, el sólido se secó a 60 °C durante 12 h y luego se transfirió a una ampollita y se selló al vacío. El material se piroliza a 600 °C durante 2 h. El sólido negro se agita en una disolución de 70 mL a 0.5 M de solución de H₂SO₄ a 80 °C durante 8 h para eliminar el MgO. El sólido recuperado se lavó con agua hasta que el filtrado se volvió neutro y luego se secó en vacío durante 12 h. Para la preparación de Fe-1, se utilizó Fe(OAc)₂ (0.25 mmol).

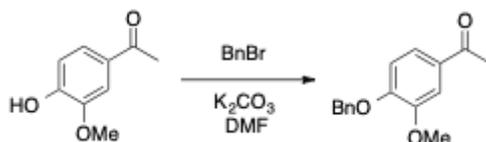
A continuación, se muestran las reacciones químicas efectuadas:



5.4 SÍNTESIS DE MOLÉCULAS MODELO

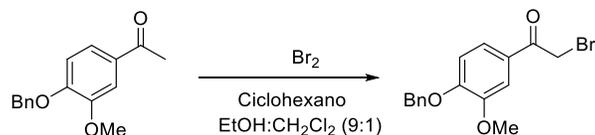
Esta molécula fue con la que se realizaron más experimentos, la síntesis se realizó con un procedimiento ya descrito.²³ Para lograr la molécula se llevaron a cabo diferentes reacciones que a continuación se describirán:

5.4.1 Reacción 1



Se hizo una solución de 4-hidroxi-3-metoxiacetofenona (10 g, 60 mmol), bromuro de bencilo (7.5 mL, 43.8 mmol) y carbonato de potasio (12.5 g, 90 mmol) en DMF seco (200 mL). La mezcla se agitó y calentó a 40 °C durante la noche hasta la conversión completa, se verificó con TLC. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, luego se vierte sobre hielo y el sólido resultante se filtra. El sólido blanco se lavó y secó para dar 1-(4-benciloxi-3-metoxifenil)etenona (15.2g).

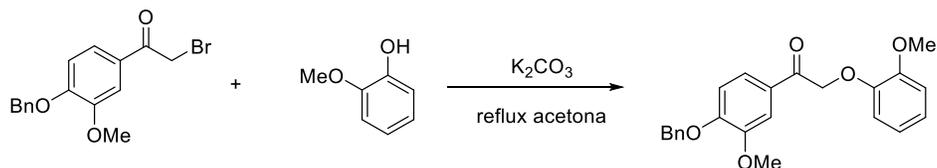
5.4.2 Reacción 2



Una solución de Br₂ (3.34 mL, 41.75 mmol, 1.1 equiv.) en ciclohexano (34.32 mL) se añadió gota a gota a una solución de 1-(4-benciloxi-3-metoxifenil)etenona (15.2 g, 59.77 mmol) en una mezcla de EtOH:CH₂Cl₂ (9:1, 340 mL) a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón. La mezcla se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente hasta que se observó la conversión completa según

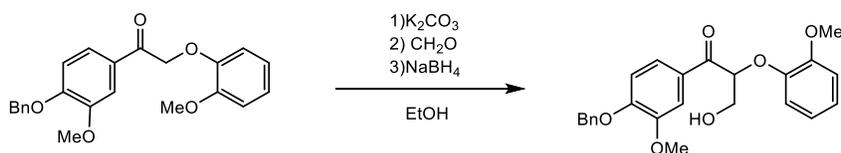
lo indicado por TLC y el color de bromo se había disipado. La mezcla de reacción se enfrió sobre hielo y el sólido blanco resultante se recogió por filtración y se lavó con etanol frío.

5.4.3 Reacción 3



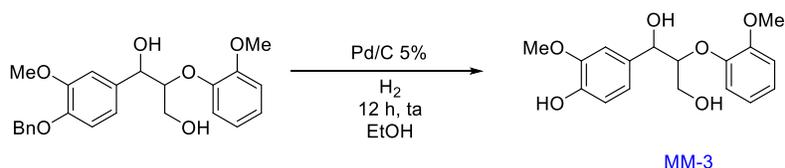
A una solución de 1-(4-(benciloxi)-3-metoxifenil)-2-bromoetano-1-ona (14.15 g, 42.21 mmol, 1.0 equiv.) en acetona (71 mL) se le añadió guaiacol (4.6 mL, 1.0 equiv.) seguido de K_2CO_3 (8.7 g, 1.5 equiv.). La mezcla se calienta a reflujo durante 2 h, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y se concentra en vacío. El aceite resultante se diluye en MeOH y se rascó vigorosamente con una espátula para inducir la cristalización. El sólido resultante se recogió por filtración y se lavó con MeOH frío para producir el compuesto que es un polvo blanco (9.3 g). TLC (Hexano: EtOAc, 7:3 v/v).

5.4.4 Reacción 4



Se realizó una suspensión en agitación de K_2CO_3 (3.72 g, 27 mmol) en etanol (99.5%) (230 mL), 1-(4-(benciloxi)-3-metoxifenil)-2-(2-metoxifenoxi)etano-1-ona (9.3 g, 24.6 mmol) a temperatura ambiente y se añadió una solución de formaldehído (36.5-38%) (2.38 mL, 80 mmol). La reacción fue monitoreada por TLC, después de que terminara el consumo completo de material de partida se agregó NaBH_4 (0.86 g, 22.7 mmol) y se agitó la mezcla de reacción durante 1 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentró en vacío. Luego se apaga por la adición lenta de NH_4Cl en una solución saturada (100 mL) y fue extraído con éter dietílico (2 x 200 mL). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con salmuera y se secaron sobre MgSO_4 anhidro, se filtró y se evaporó para obtener un aceite. El aceite fue purificado por una cromatografía en columna (Hexano:AcOEt, 1:1 v/v) para dar 1-(4-(benciloxi)-3-metoxifenil)-3-hidroxi-2-(2-metoxifenoxi)propan-1-ona

5.4.5 Reacción 5



En un matraz se desgasifica una solución de 1-(4-(benciloxi)-3-metoxifenil)-3-hidroxi-2-(2-metoxifenoxi) propan-1-ona (12.3 g, 30.11 mmol, 1,0 equiv.) en EtOAc:EtOH (1:2, 310 mL) durante 15 minutos al vacío. Se añadió 5% de Pd/C (613 mg). Se colocó un globo de hidrógeno y después la mezcla se agitó vigorosamente durante la noche. La mezcla de reacción fue filtrada y concentrada en vacío para producir la molécula modelo (MM3).

5.5 EXTRACCIÓN DE LIGNINA DE VIRUTAS DE MADERA DE PINO

Brevemente, se extrajeron 30 g de aserrín de madera blanda con 1,4-dioxano/agua (8:2, 200 ml) que contenía 0.1 M de HCl a reflujo durante 1 h. La mezcla se enfrió, filtró y se concentró en vacío. El aceite resultante fue disuelto en acetona/agua (9:1) y precipitado en agua (10 v). El polvo resultante fue recogido por filtración y secado con vacío. La lignina bruta se disolvió en acetona/metanol (9:1) y se precipitó en éter dietílico (10 v). La lignina purificada se recogió por filtración y se secó en vacío para dar lignina dioxasolv de madera blanda, se obtuvo 400 mg de lignina.^{11,25}

5.6 HIDROGENÓLISIS CATALÍTICA CON MOLÉCULAS MODELO

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces de vidrio de 25 mL equipados con un agitador y una tapa de teflón, los cuales fueron cargados con la molécula modelo (37.8 mg, 0.12 mmol), disolvente (EtOH, agua miliQ, carbonato de propileno o tolueno), en atmósfera de argón y se añadió ácido fórmico (14.5 µL, 3.0 equiv.). Se colocó en un baño de aceite durante 24 h y 150°C, al concluir el tiempo de calentamiento se realizó una placa cromatográfica para observar de manera cualitativa los productos, finalmente se evaporó el disolvente y se analizó su composición por RMN y por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM).

5.7 REACCIONES CON FENOLES

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces de vidrio de 25 mL equipados con un agitador y una tapa de teflón, los cuales fueron cargados con diferentes precursores (6 mmol) y disolvente (Carbonato de propileno), en atmósfera inerte. Se colocó en un baño de aceite durante 24 h y 150°C, al concluir el tiempo de calentamiento, se analizó su composición por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM).

5.7.1 Síntesis del compuesto C

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces de vidrio de 25 mL equipados con un agitador y una tapa de teflón, los cuales fueron cargados con guaiacol (0.58 mL), disolvente Carbonato de propileno (0.5 mL) y catalizador Ni/Zn – 2-Meth (12 mg, 1%mol), en atmósfera de argón. Se colocó en un baño de aceite durante 24h y 150°C, al concluir el tiempo de calentamiento se realizó una

placa cromatográfica para observar de manera cualitativa los productos, se analizó su composición por RMN y por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM). Posteriormente se llevó a cabo una cromatografía en columna (Hexano:AcOEt, 7.5:2.5 v/v) para aislar el aceite 1-(2-metoxifenoxi)propan-2-ol (C). Finalmente se evaporó a vacío el disolvente hasta obtener el compuesto C.

Aceite incoloro. 1-(O-tolyloxy)propan-2-ol. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 -*d*1) δ 6.87 – 6.73 (m, 4H), 4.20 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 4.12 (qd, J = 6.5, 3.3 Hz, 1H), 3.82 (dd, J = 9.5, 3.6 Hz, 1H), 3.75 (dd, J = 9.6, 7.5 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 1.19 (d, J = 6.4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 149.81, 148.19, 121.98, 121.48, 121.05, 115.01, 113.72, 112.11, 111.92, 77.48, 77.16, 76.84, 75.65, 65.93, 55.80, 18.53. **IR (ATR, cm^{-1}):** 3476, 2970, 2930, 1795, 1593, 1503, 1454, 1250, 1222, 1178, 1122, 936, 740. **Masas (IE):** m/z =182.

5.7.2 Hidrogenólisis del compuesto C

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces de vidrio de 25 mL equipados con un agitador y una tapa de teflón, los cuales fueron cargados con 1-(2-metoxifenoxi)propan-2-ol (60 mg), disolvente carbonato de propileno (2 mL) y catalizador Ni/Zn – 2-Meth (5.8 mg, 1%mol), en atmósfera de argón. Se colocó en un baño de aceite durante 24 h y 150 °C, al concluir el tiempo de calentamiento se realizó una placa cromatográfica para observar de manera cualitativa los productos, se evaporó a vacío el disolvente. Se analizó su composición por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM).

5.8 HIDROGENÓLISIS CATALÍTICA DE LIGNINA DE PINO

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces de vidrio de 25 mL equipados con un agitador y una con tapa de teflón, los cuales fueron cargados con lignina dioxasolv (50 mg), disolvente (EtOH, agua miliQ o carbonato de propileno), en atmósfera de argón y se añadió ácido fórmico (14.5 μL). Se colocó en un baño de aceite por 24 h, al concluir el tiempo de calentamiento se realizó una placa cromatográfica para observar de manera cualitativa los productos, finalmente se evaporó el disolvente y se analizó su composición por RMN.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado se describirán los resultados obtenidos de las caracterizaciones de cada catalizador y la evaluación catalítica en la hidrogenólisis de moléculas modelo y lignina dioxanosolv.

Primero se presentan las reacciones que se efectuaron con guaiacol como materia prima utilizando un catalizador de Ni/Zn-2-Meth, seguido de 5 reacciones efectuadas con diferentes fenoles como materia prima utilizando el mismo catalizador, después se explicará las reacciones que se realizaron con el compuesto C proveniente de la primera reacción con guaiacol observando el efecto con el $ZnCl_2$, $HCOOH$ y el $Sc(OTf)_3$. Por último, para terminar con el apartado de catalizadores de Ni se discutirá la reacción de hidrogenólisis usando como sustrato una molécula modelo de lignina en un sistema etanol-agua con diferentes catalizadores.

Posteriormente se discutirán los resultados que se recabaron en la hidrogenólisis catalítica de la MM3 con los diferentes catalizadores de hierro en los disolventes: carbonato de propileno y el sistema etanol/agua.

Se finaliza con los resultados de la despolimerización de la lignina dioxanosolv, con los catalizadores Fe-1, Fe/C y Ni-1.

6.1 CATALIZADORES DE NÍQUEL

6.1.1 Caracterizaciones de los catalizadores de Ni

6.1.1.1 Catalizador Ni/Zn-2-Meth

Inicialmente, se sintetizó el catalizador Ni/Zn-2-Meth como se describe en el apartado 5.3.1 *catalizador Ni/Zn-2-Meth*, este material se intentó pirolizar en atmósfera inerte para obtener estructura del tipo M-N-C de átomo único, sin embargo, no fue posible.

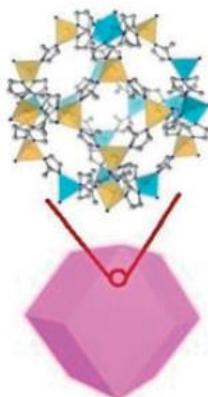


Figura 12. Estructura del catalizador Ni/Zn-2-Meth.²²

En la **Figura 13** se muestra la caracterización que se efectuó para Ni/Zn-2-Meth, se puede observar el espectro de infrarrojo y el difractograma de rayos X de polvos, el cual concuerda con el informado por Liu y colaboradores.⁵ Por otra parte, el termograma nos indica que el Zn comienza a evaporarse después de los 450 °C. En el espectro de EPR realizado en estado sólido a 77 K no se presenta ninguna señal.

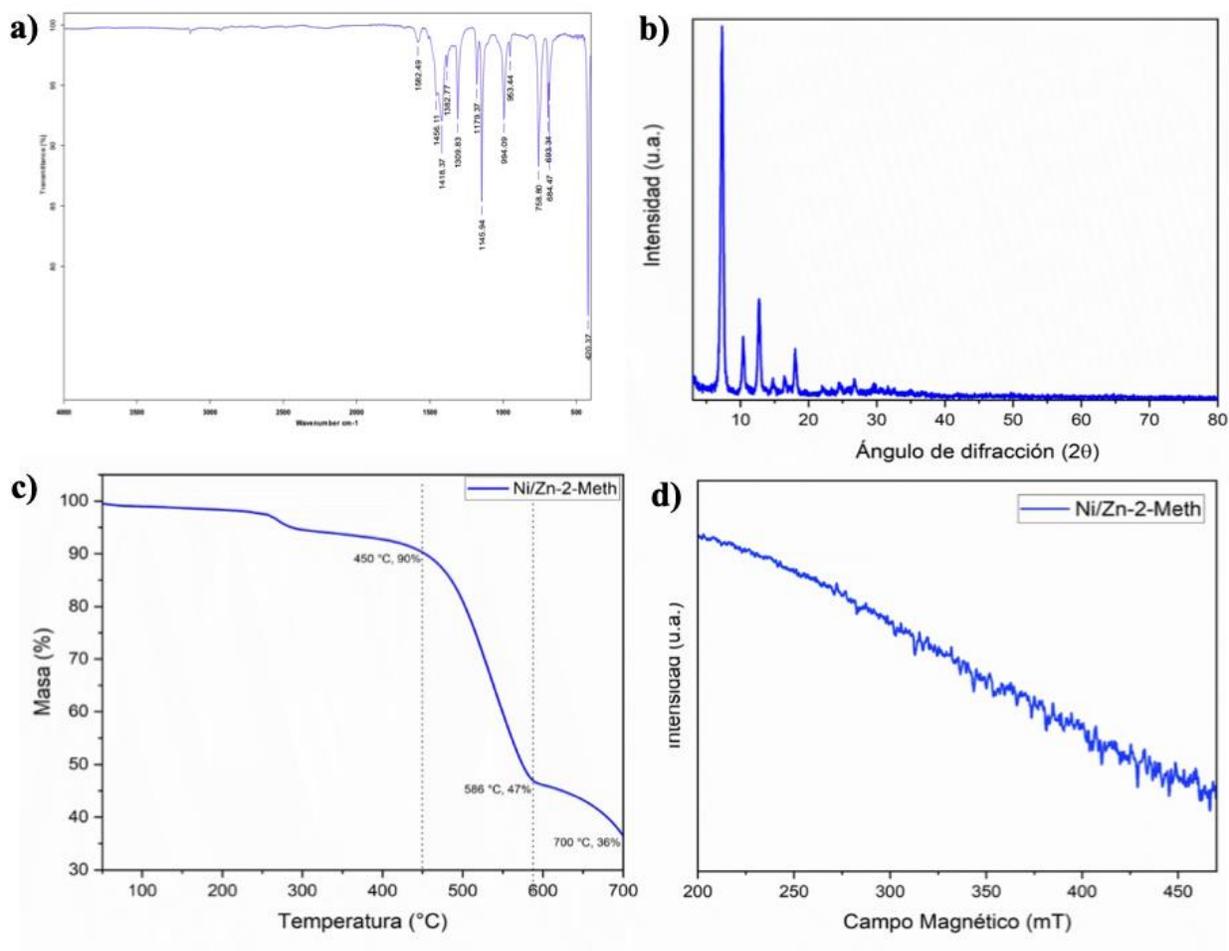


Figura 13. Caracterización del material Ni/Zn-2-Meth. a) espectro de IR (ATR), b) difractograma de rayos-X de polvos, c) termograma de TGA y d) espectro de EPR en estado sólido a 77 K.

6.1.1.2 Catalizador Ni-1

Se sintetizó el catalizador de Ni-1 como se describe en el apartado 5.3.4 *Catalizadores Ni-1 y Fe-1*, la estructura del catalizador es tipo M-N-C (metal-nitrógeno-carbono) como se muestra en la **Figura 14**. Se caracterizó empleando XRD, IR-ATR, EPR, XPS (**Figura 15**) y TEM (**Figura 16**).

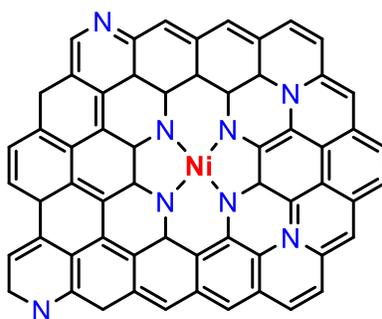


Figura 14. Estructura del catalizador Ni-1

Se analizó el difractograma de XRD, en el cual muestra un pequeño pico correspondiente a un plano de reflexión para el carbono, no se encontraron picos correspondientes a MgO u especies de níquel. Por otra parte, el espectro de EPR no presenta señales para especies ferromagnéticas de níquel o para la presencia de Ni-NPs, solo se puede observar una señal con valor de $g = 2.0023$ que es típica para el material de carbono.

En el espectro de XPS se encontró que se tiene un porcentaje en peso de Ni de 4.13%, los estados de oxidación de Ni corresponden a Ni^{II} principalmente y que las señales de N corresponden a N piridínico, este sirve como sitios de coordinación para las especies de metales de transición.²⁴

Las imágenes TEM (**Figura 16**) no muestran cúmulos por lo que podemos descartar nanopartículas y proponer que se puede tratar de un material de átomo único.

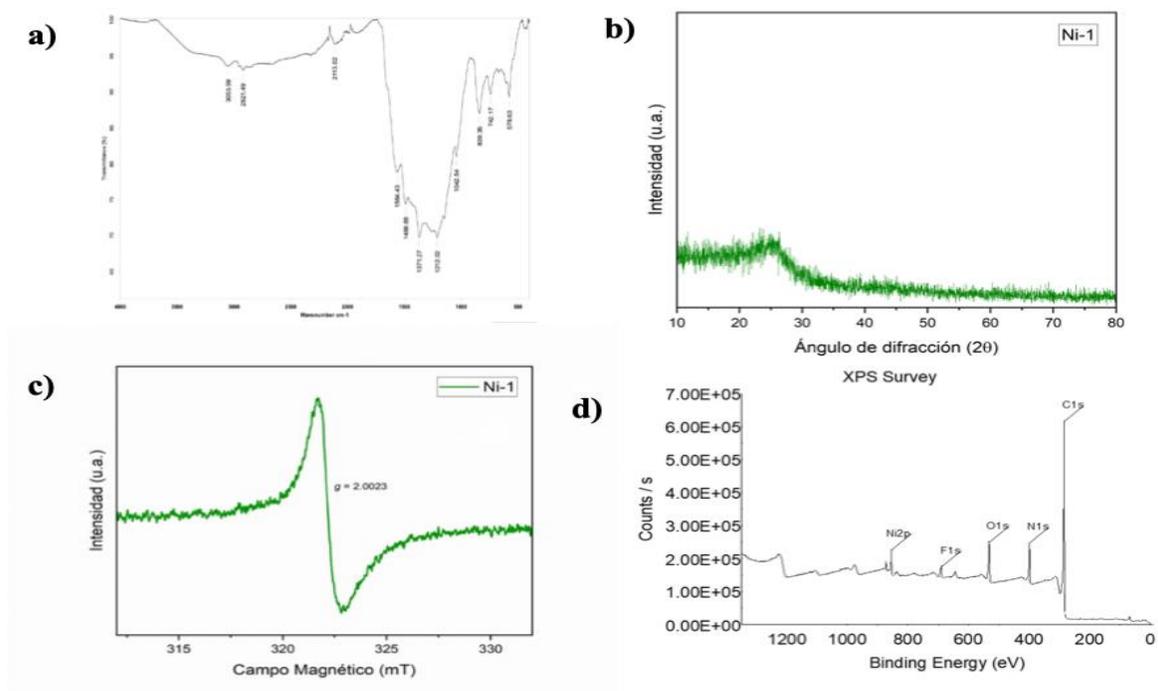


Figura 15. Caracterización del material Ni-1 a) espectro de IR (ATR), b) difractograma de rayos-X de polvos, c) espectro de EPR en estado sólido a 77 K y d) espectro obtenido por XPS.

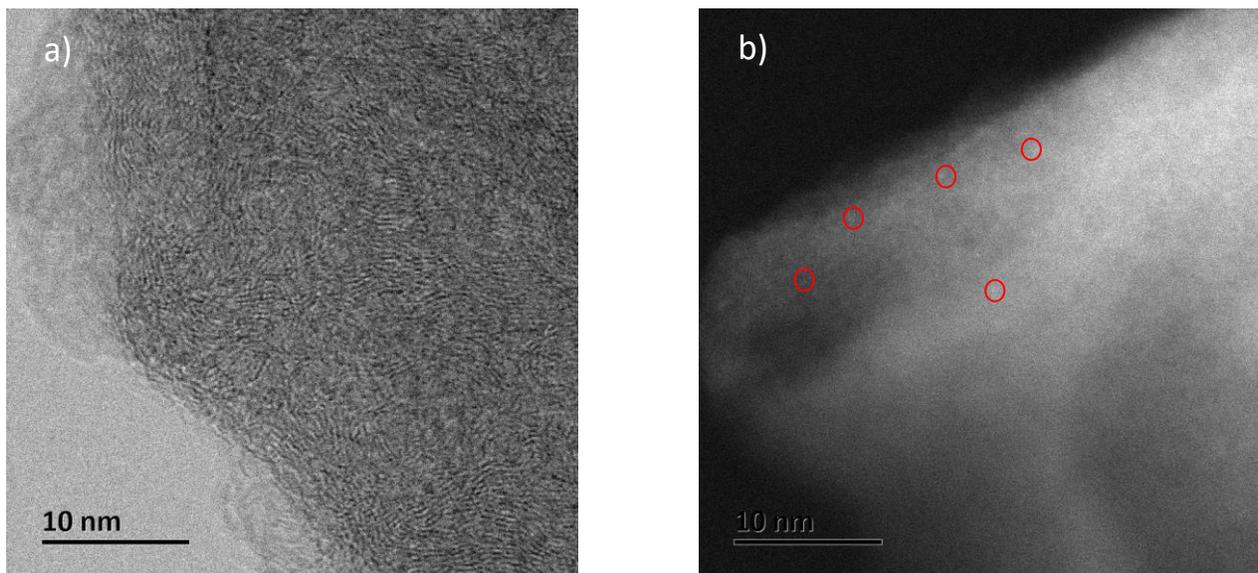


Figura 16. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (escala 10 nm) para el material Ni-1.

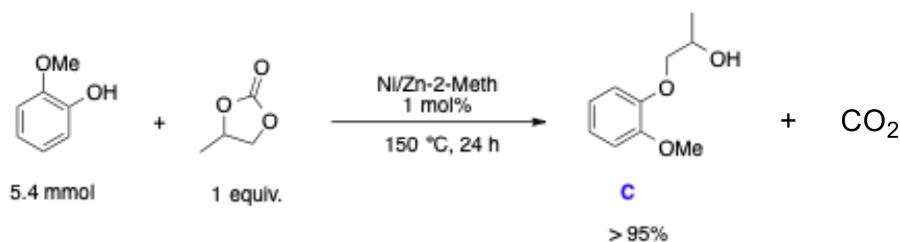
6.1.2 Evaluación Catalítica

6.1.2.1 Catalizador Ni/Zn-2-Meth

El guaiacol es un monolignol que constituye aproximadamente entre el 70 – 80% de la madera blanda, es un fenol con un grupo metoxilo pegado al anillo aromático, también conocido como 2-metoxifenol. Este compuesto es un precursor útil para la síntesis de otros compuestos. Al derivarse de la biomasa, es un componente potencial de los combustibles verdes. En el ámbito alimenticio, el guaiacol es precursor de varios aromatizantes incluyendo la vainillina la cual es un producto bastante utilizado en esta industria. En la medicina, el guaiacol se usa como expectorante, antiséptico y anestésico local. Por estos usos su síntesis es muy sustancial y al ser un producto proveniente de la biomasa su investigación es muy importante.

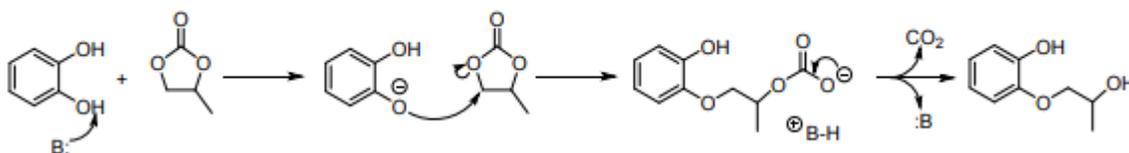
En la actualidad, el uso de disolventes más económicos y amigables con el medio ambiente es un reto, algunos estudios nos presentan los carbonatos orgánicos como solventes con esas cualidades. Para las siguientes reacciones se eligió el PC; ejemplo de carbonatos orgánicos, por ser un disolvente verde, tener un punto de ebullición alto (242 °C) y tener una gran reactividad con los alcoholes aromáticos y alifáticos, esto debido a sus sitios electrofílicos.²⁶

Para la siguiente reacción se utilizó como sustrato el guaiacol, el proceso de síntesis se encuentra descrito en el apartado 5.7.1 *Síntesis del compuesto C*, se utilizó 1 equiv. de PC obteniendo casi como único producto el compuesto C (1-(2-metoxifenoxi)propan-2-ol) con un rendimiento de más del 95%, es importante mencionar que en ausencia del material de Ni/Zn-2-Meth no se observa la formación del compuesto C.



Esquema 1. Síntesis del compuesto C catalizada por Ni/Zn-2-Meth.

En la literatura se encontró el siguiente mecanismo, el cual puede explicar la síntesis del 1-(2-metoxifenoxi)propan-2-ol (C). El grupo hidroxilo es desprotonado por el catalizador, el anión del guaiacolato (es un nucleófilo "más suave" debido a la resonancia de la carga negativa en el anillo aromático) es capaz de realizar el ataque nucleofílico en el sitio electrofílico "blando" más disponible del PC, lo que lleva a la formación de un intermedio inestable, que sufre rápidamente una descarboxilación que, al final, conduce al compuesto C.²⁷



Esquema 2. Mecanismo para la síntesis del compuesto C.²⁷

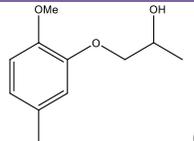
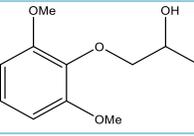
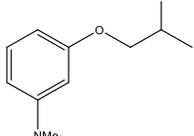
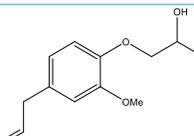
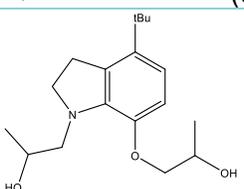
Se realizaron diferentes reacciones con fenoles como sustrato para hacer una comparación con la reacción de guaiacol, debido a que también es un fenol. Los resultados descritos en la **Tabla 3**, nos indican que el catalizador de Ni/Zn-2-Meth es muy activo porque en todas las reacciones, sin importar la presencia de otros sustituyentes, se presentan rendimientos superiores al 90%.

Como podemos ver los productos de las reacciones con los fenoles nos dan un producto similar al compuesto C, el propanol pegado al éter se puede observar en todos los productos resultantes, esto se debe a que el alcohol aromático de cada estructura reacciona con el PC formando dichos compuestos.



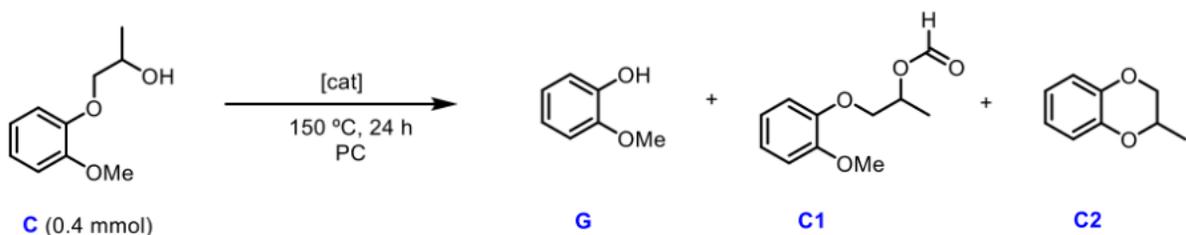
Esquema 3. Reacciones con distintos fenoles.

Tabla 3. Reactividad de distintos fenoles con carbonato de propileno.

| Entrada | Fenol | Producto (%) ^c |
|----------------|---------------------------|---|
| 1 ^a | 2-Metoxi-5-Metilfenol |  (91) |
| 2 ^a | 2,6-Dimetoxifenol |  (98) |
| 3 ^a | 3-(Dimetilamino)fenol |  (99) |
| 4 ^a | Eugenol |  (98) |
| 5 ^b | 2-amino-4-tert-butilfenol |  (99) |

^a Con 0.5 ml de carbonato de propileno. ^b con 2 mL de carbonato de propileno. ^c Obtenido por CG-EM.

Después de haber sintetizado 1-(2-metoxifenoxi)propan-2-ol (compuesto C) se realizaron diversas reacciones descritas en el apartado 5.7.2 *Hidrogenólisis del compuesto C*. Los resultados encontrados en la **Tabla 4**, nos indican los rendimientos y la importancia del catalizador de Ni/Zn-2-Meth y el AF en las reacciones de hidrogenólisis. Como se puede observar en la entrada 2, con 1% mol del catalizador Ni/Zn-2-Meth y 3 equiv. de AF se observa una conversión del 71% para el producto de esterificación 1-(2-metoxifenoxi) formiato de propan-2-il (compuesto C1). En el caso de la entrada 4 se observa que el AF en conjunto con el ZnCl₂ como catalizador se llegó a un rendimiento del 67% dando como producto principal el compuesto C1, como producto secundario el guaiacol y como producto terciario el compuesto C2, la obtención del compuesto C2 se obtienen en presencia del ácido de Lewis y en ausencia del catalizador de níquel. En la entrada 3, se aprecia que el rendimiento fue muy bajo a pesar de que se tenían ambos catalizadores y 3 equiv. de AF, esto debido a una serie de reacciones en equilibrio que ocurren al reaccionar el guaiacol con el carbonato de propileno provocando la apertura de este para producir el compuesto C. Para finalizar, se compararon ambos catalizadores Ni/Zn-2-Meth y ZnCl₂ (entrada 1 y 5) sin AF para analizar su efecto, las conversiones fueron nulas en ambos casos, con estos experimentos podemos asegurar que el AF es de suma importancia para la producción de H₂ y la obtención de buenos rendimientos.



Esquema 4. Hidrogenólisis catalítica del compuesto C

Tabla 4. Resultados de la hidrogenólisis catalítica del compuesto C.

| Entrada | Ni/Zn-2-Meth (mol%) | ZnCl ₂ (mol%) | HCOOH (equiv.) | T (°C) | t (h) | Conv. (%) | G: C1:C2 |
|---------|---------------------|--------------------------|----------------|--------|-------|-----------|----------|
| 1 | - | 10 | - | 150 | 24 | 0 | 0:0:0 |
| 2 | 1 | - | 3 | 150 | 24 | 71 | 0:71:0 |
| 3 | 1 | 10 | 3 | 150 | 24 | 25 | 1:24:0 |
| 4 | - | 10 | 3 | 150 | 24 | 67 | 7:57:3 |
| 5 | 1 | - | - | 150 | 24 | 0 | 0:0:0 |

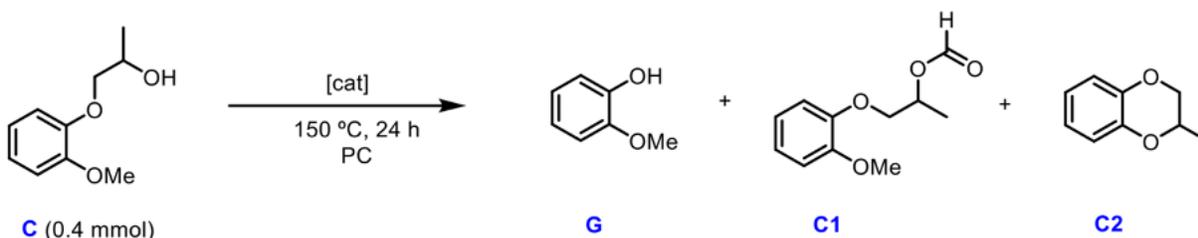
Por otra parte, el compuesto C (1-(2-metoxifenoxi)propan-2-ol) en presencia de triflato de escandio (Sc(OTf)₃) ocurre su hidrogenólisis para producir guaiacol, el Sc(OTf)₃ funciona como un ácido de Lewis haciendo que sea más activo y selectivo para la ruptura de enlaces éter y éster.¹² En la **Tabla 5** se muestran los resultados obtenidos, donde se varió la temperatura y el tiempo de reacción.

Como se puede observar el Sc(OTf)₃ da unos porcentajes de rendimiento arriba del 65%, en estas reacciones no se modificó la cantidad de catalizador (10 % mol) ni de AF, este se utilizó como donante de hidrógeno con una equivalencia de 1.1 en cada una de estas, siendo esta la cantidad mínima requerida para la hidrogenólisis.

Si se compara la entrada 1 y 4 donde se encontraron los rendimientos más altos (100%) se aprecia que en ambos se obtienen distintos productos a excepción del guaiacol, esto se debe al tiempo de reacción, puesto que en la entrada 4 tenemos en mayor porcentaje (70%) del compuesto C1. Por otra parte, al comparar la entrada 1 con la 3 se observa que, aunque tienen las mismas condiciones el efecto del disolvente es notorio porque el PC (entrada 1) tiende a generar un poco más del compuesto C2 a diferencia del tolueno (entrada 3) que sigue favoreciendo la producción del guaiacol. Al examinar las entradas 1, 4 y 5 tenemos que la diferencia son los tiempos en los que se efectuó la reacción y los productos, en las entradas 4 y 5 se producen los mismos compuestos (guaiacol y C1) aunque en la entrada 4 se obtiene un mayor rendimiento esto debido al tiempo, en

la entrada 1 al tener un tiempo de 6h se estima una mayor conversión en los productos, además de obtener el compuesto C2 y un aumento en el guaiacol.

Por último, el efecto de la temperatura es muy importante ya que al tener más o menos los mismos tiempos de reacción se observa un mejor rendimiento en la entrada 4 (100%) que se efectuó a 150 °C que en la entrada 2 (76%) con una temperatura de 130 °C, el compuesto C1 se formó a esta temperatura porque esta favorecido termodinámicamente.



Esquema 5. Hidrogenólisis catalítica del compuesto C con triflato de escandio.

Tabla 5. Resultados de la hidrogenólisis catalítica del compuesto C con Sc(OTf)₃.

| Entada | Sc(OTf) ₃ (mol%) | HCOOH (equiv.) | T (°C) | t (h) | Conv. (%) | G:C1:C2 |
|----------------|-----------------------------|----------------|--------|-------|-----------|----------|
| 1 | 10 | 1.1 | 150 | 6 | 100 | 53:0:47 |
| 2 | 10 | 1.1 | 130 | 3.5 | 76 | 27:16:33 |
| 3 ^a | 10 | 1.1 | 150 | 6 | 100 | 61:0:39 |
| 4 | 10 | 1.1 | 150 | 3 | 100 | 30:70:0 |
| 5 | 10 | 1.1 | 150 | 1 | 66 | 16:51:0 |

^a Tolueno como disolvente

6.1.2.2 Sistema Etanol-Agua para la molécula modelo MM3 (A)

Se realizaron diversas reacciones con distintos catalizadores de níquel, descritas en el apartado 5.6 *Hidrogenólisis catalítica con moléculas modelo* utilizando AF como donante de hidrógeno (3.0 equiv.) en un sistema de etanol-agua. En la **Tabla 6** se encuentran los resultados de la hidrogenólisis catalítica de la MM3 con diferentes catalizadores de Ni. Podemos observar que en la entrada 4 el mejor rendimiento en estas condiciones fue utilizando un catalizador de Ni/C (**Figura 17**), este tipo de catalizadores son ampliamente utilizados por su bajo costo y alta actividad en la escisión de enlaces C–O en la hidrogenólisis. La conversión fue de 85 % teniendo la mayor formación de guaiacol con un 39%. En la entrada 3 encontramos una conversión del 69% utilizando un catalizador homogéneo de Ni, igualmente dando preferencia a la formación de guaiacol en un

30%. El catalizador Ni-1 (entrada 1) no mostró una actividad muy alta (30%) como el catalizador de Ni/C, para favorecer la hidrogenólisis de MM-3 (entrada 8) se agregó 5 equiv. de Et₃N logrando alcanzar una conversión de 84% favoreciendo la producción de guiacol (42%) e isougenol (27%), la trietil amina favorece a la deshidrogenación del AF. El catalizador Ni-2 (entrada 7) tuvo una conversión del 27%, este catalizador tenía un aspecto más grisáceo y voluminoso en comparación del Ni-1, como podemos observar en la **Figura 18** aún se detectan picos correspondientes al MgO (36.80°, 42° y 62.23°), además al utilizar una temperatura menor se deduce que no pirolizó adecuadamente, por estas razones se cree que el catalizador no fue tan activo ni selectivo. En estos catalizadores el dopaje de N desempeña un papel crucial para mejorar la velocidad de reacción a través de una fuerte interacción entre los dopantes.¹²

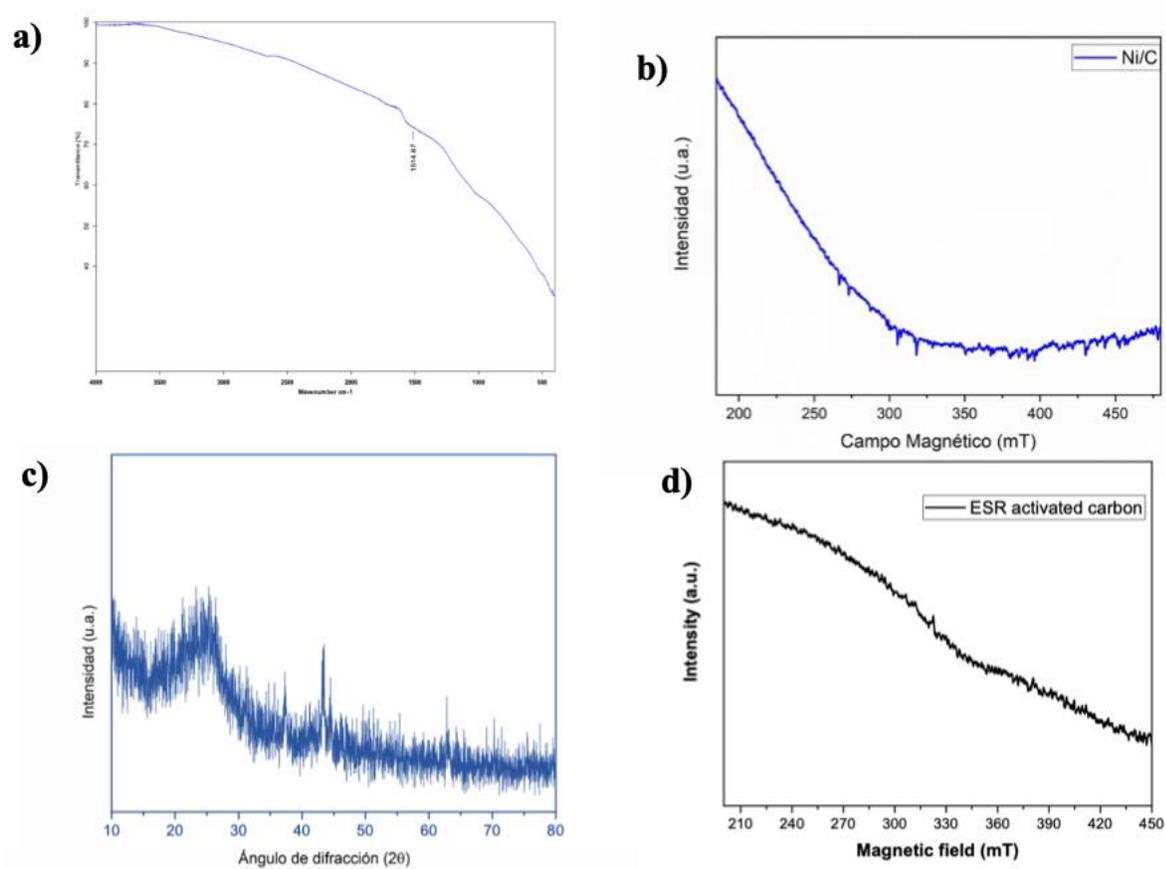


Figura 17. Caracterización del material Ni/C a) espectro de IR (ATR), b) espectro de EPR en estado sólido a 77 K, c) difractograma de rayos-X de polvos y d) espectro de EPR en estado sólido a 77 K para el carbón activado.

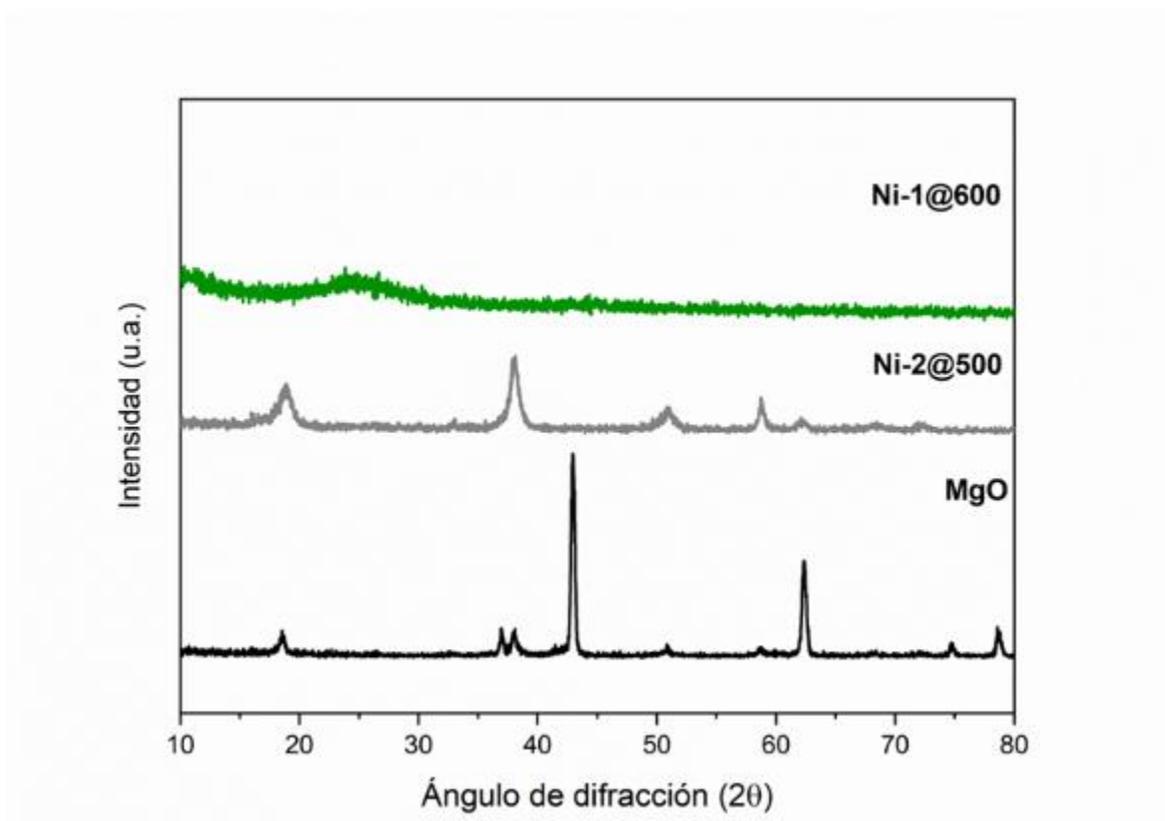
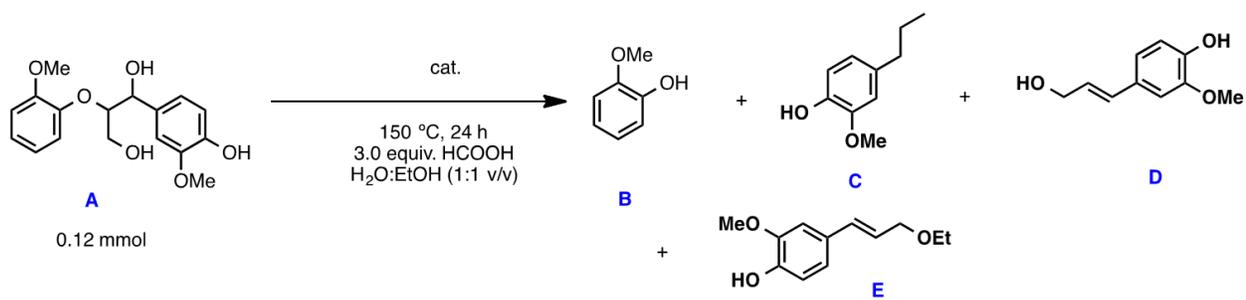


Figura 18. Difractograma de Rayos X de polvos para los materiales Ni-1 a 600°C, Ni-2 a 500°C y MgO.

Por último, en las entradas 5 y 6 se utilizó el catalizador Ni/Zn-2-Meth que anteriormente se empleó para la síntesis e hidrogenólisis del compuesto C, este catalizador tuvo una conversión de 34% un poco más alta que la de Ni-1, esto podemos atribuirlo a la presencia de Zn, por otro lado, en la entrada 6 se puede observar una vez más el efecto del AF como molécula donadora de hidrógeno, ya que en esta reacción la conversión fue nula debido a que no se añadió AF.

Observamos que todos los catalizadores de Ni funcionan como un ácido de Lewis, esta característica ayuda a polarizar el enlace C–O dando origen a estos productos, como se observó, en casi todas las reacciones el producto predominante fue el guaiacol.



Esquema 6. Hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Ni.

Tabla 6. Resultados de la hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Ni.

| Entrada | cat. | cat. (mg) | Conversión (%) | A:B:C:D:E ^d |
|------------------|---|-----------|----------------|------------------------|
| 1 | Ni-1 | 20 | 30 | 70:6:10:1:13 |
| 2 | [Ni(phen) ₃](OAc) ₂ /MgO | 20 | 24 | 76:10:0:4:10 |
| 3 | [NiCl ₂ glyme] | 5% mol | 69 | 31:30:1:0:27 |
| 4 | Ni/C | 20 | 85 | 15:39:0:28:7 |
| 5 | Ni/Zn-2-Meth | 5 | 34 | 66:12:0:1:22 |
| 6 ^a | Ni/Zn-2-Meth | 5 | 0 | 100:0:0:0:0 |
| 7 | Ni-500 | 20 | 27 | 73:15:0:7:5 |
| 8 ^{b,c} | Ni-1 | 20 | 84 | 16:42:0:0:15 |

^aSin ácido fórmico, ^b 5 equiv. de Et₃N, ^c27% de isoeugenol como producto, ^d todos los rendimientos se determinaron por CG-EM

6.2 CATALIZADORES DE HIERRO

6.2.1 Caracterizaciones de los catalizadores de Fe

6.2.1.1 Catalizador Fe-1

Se sintetizó el catalizador de Fe-1 como se describe en el apartado 5.3.4 *Catalizadores Ni-1 y Fe-1*, la estructura del catalizador es tipo M-N-C (metal-nitrógeno-carbono) como se muestra en la **Figura 19**.

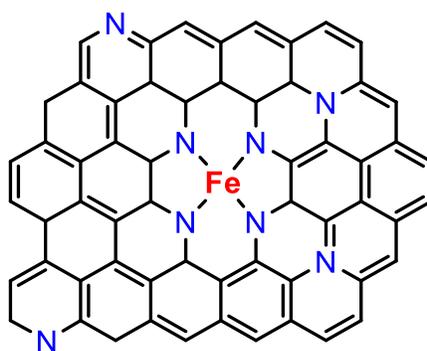


Figura 19. Estructura del catalizador Fe-1.

Las caracterizaciones que se realizaron fueron XRD, IR-ATR, EPR, XPS y TEM. En el difractograma XRD de polvos (**Figura 20**) para el catalizador Fe-1 se encontró un pequeño pico correspondiente a un plano de reflexión de carbono, no se encontraron picos correspondientes a MgO. También, se caracterizó el catalizador Fe-1 reciclado y se determinó que no hubo cambios

en su estructura. El espectro de EPR realizado en estado sólido a 77 K se presentan 2 señales, una con un valor de $g = 4.233$, característico²⁸ para especies de Fe(III) de alto espín (5/2) coordinado a átomos de nitrógeno, y la que corresponde al material de carbono con $g = 2.0023$.

En el espectro de XPS se encontró que se tiene un porcentaje en peso de Fe de 1.40% por lo que la incorporación del hierro es pequeña, los niveles de oxidación de Fe corresponden a Fe^{II} y Fe^{III}, las señales de N corresponden a N piridínico, este sirve como sitios de coordinación para las especies de metales de transición.²⁴

Finalmente, en las micrografías obtenidas por TEM (**Figura 21 a) y b)** se puede observar la presencia de NPs de 3-5 nm de diámetro, por lo que se puede interpretar que existen nanopartículas y átomos únicos.

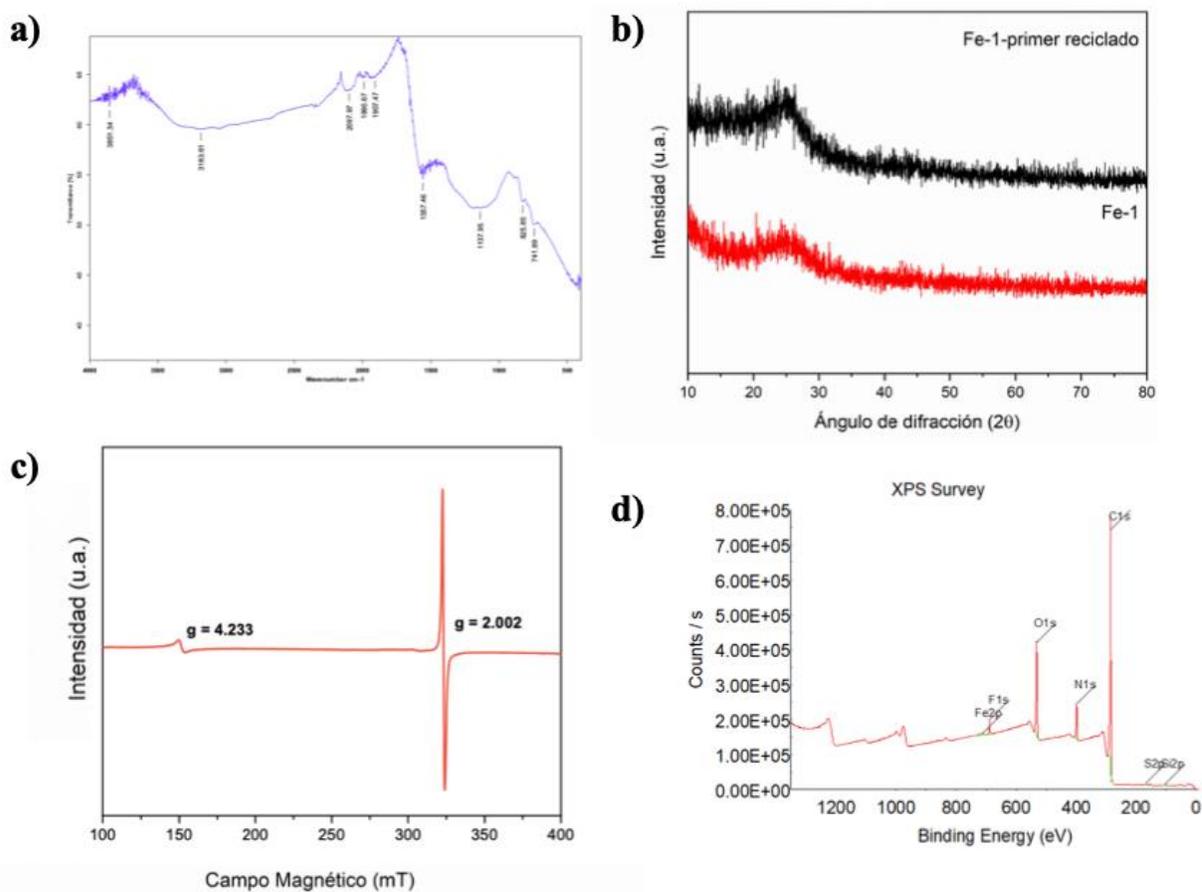


Figura 20. Caracterización del material Fe-1 a) espectro de IR (ATR), b) difractograma de rayos-X de polvos, c) espectro de EPR en estado sólido a 77 K y d) espectro obtenido por XPS.

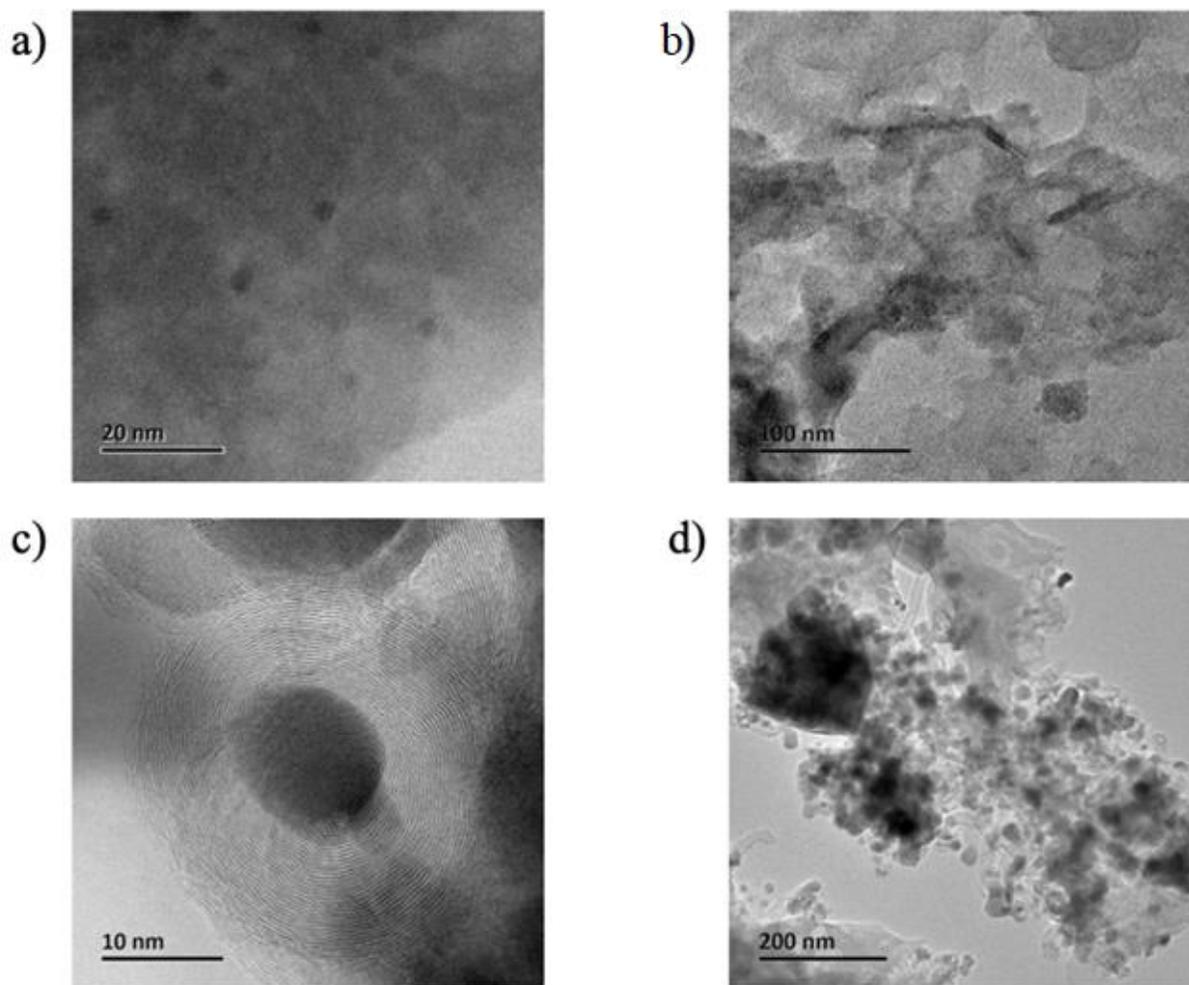


Figura 21. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión para el material a) Fe-1 (escala 20 nm), b) Fe-1 (escala 100 nm), c) Fe-ZIF-600 (escala 10 nm) y d) Fe-ZIF-600 (escala 200 nm).

6.2.1.2 Catalizador Fe/C

El material de Fe/C se sintetizó como se describe en el apartado 5.3.3 *Catalizador Fe/C-600*, las caracterizaciones empleadas fueron EPR, IR-ATR y XRD. En la **Figura 22**, en el espectro de EPR (a) solo se observa el pico característico al material de carbón $g = 2.0023$. En el difractograma de XRD de polvos (b) al igual que en el catalizador de Fe-1, solo se percibe el pico correspondiente a un plano de reflexión de carbono, al no observar más picos se deduce que existe una buena dispersión del átomo de Fe en el material de carbono.

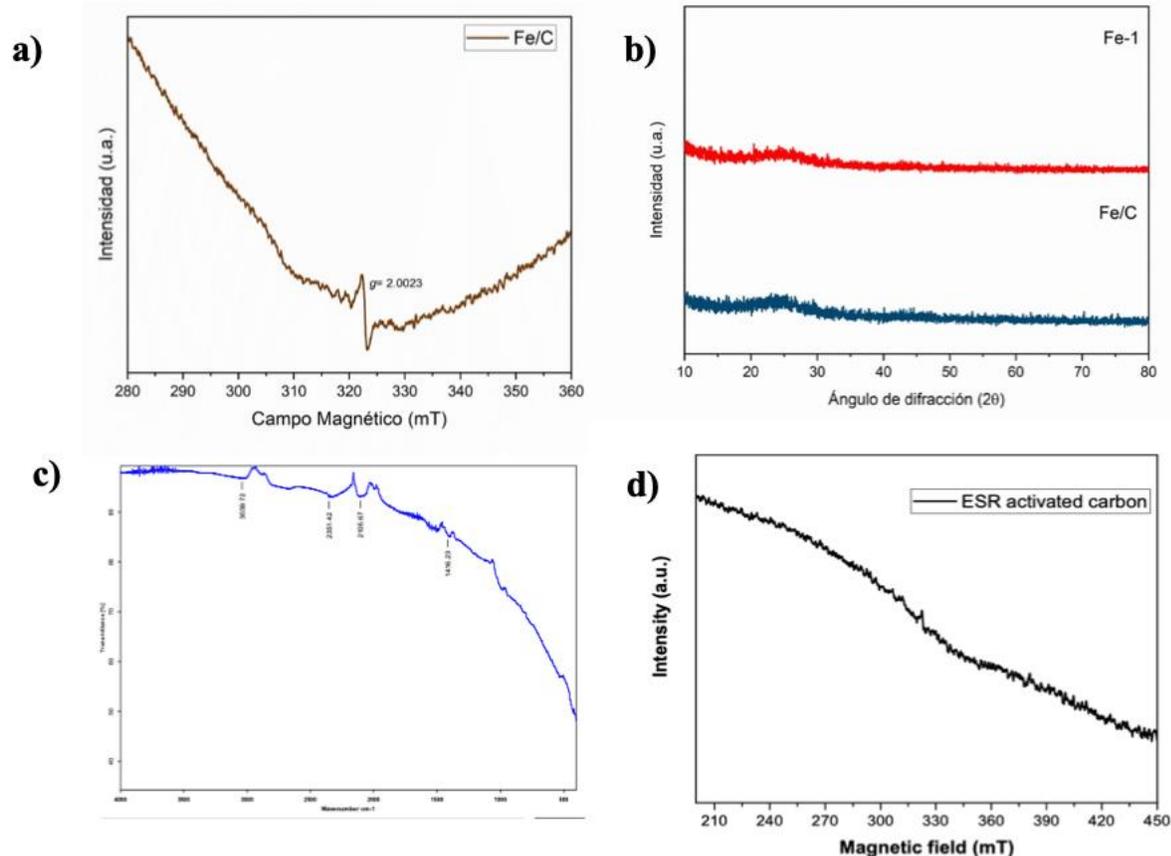


Figura 22. Caracterización del material Fe/C a) espectro de EPR en estado sólido a 77 K, b) difractograma de rayos-X de polvos, c) espectro de IR (ATR) y d) espectro de EPR en estado sólido a 77 K para el carbón activado.

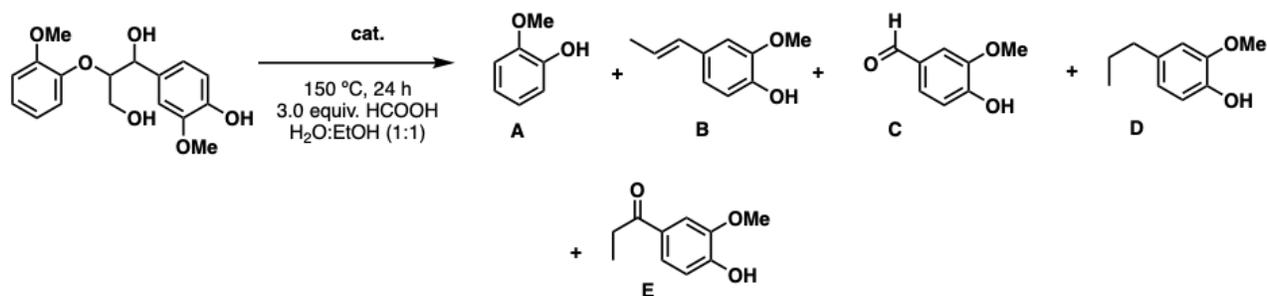
6.2.2 Evaluación catalítica

Se realizaron las siguientes reacciones de hidrogenólisis con distintos catalizadores de hierro, descritas en el apartado 5.6 *Hidrogenólisis catalítica con moléculas modelo* utilizando 3.0 equiv. de AF como molécula donadora de hidrógeno en un sistema etanol-agua. En la **Tabla 7** se encuentran los resultados de las reacciones de hidrogenólisis con catalizadores de Fe. Como se puede observar los catalizadores de Fe resultaron ser muy activos para la ruptura del enlace C-O y selectivos en la producción de guaiacol y en algunos casos de isoeugenol, se alcanzaron rendimientos de hasta 100%.

En la entrada 5 se utilizó el catalizador Fe-ZIF-600 a 200 °C siendo el más activo de todos (100%), pero no muy selectivo, ya que se obtuvieron cinco diferentes productos siendo el guaiacol y la vainillina los que se encuentran en mayor proporción 54% y 24% respectivamente, la vainillina es un compuesto altamente utilizado en la industria alimentaria, el 80% de los alimentos contienen vainillina, actualmente ya existe un proceso para generar vainillina a partir de guaiacol y lignina.²⁹

El catalizador Fe-1 (entrada 1, **Tabla 7**) fue el segundo más activo con una conversión de 98% y el más selectivo para el guaiacol (A) e isoeugenol (B), esto se debe a la fuerte influencia de la estructura de los ligantes que contienen nitrógeno y a la pirólisis del complejo Fe-1 precursor, porque al evaluar la actividad catalítica del precursor (entrada 2) se encontró que el rendimiento no fue tan alto (21%) como el catalizador tratado a 600 °C (Fe-1), aunque si tiene una enorme selectividad para el guaiacol en su totalidad (21%), por estas razones se afirma que la pirólisis es crucial para que la actividad catalítica sea alta. En la micrografía para Fe-ZIF-600 (**Figura 21 c** y **d**) se observan NPs de diámetro superior a 10 nm.

El catalizador Fe/C se utilizó para dos reacciones, obteniendo rendimientos de 30% y 55%, lo que cambia es la adición de Et₃N (entrada 3) y el aumento de temperatura (entrada 4). Aunque no se haya obtenido una alta conversión, la selectividad de este catalizador fue muy alta, ya que se produjo guaiacol (28%), la trietilamina ayuda en la deshidrogenación del ácido fórmico, en el primer paso que implica una desprotonación. Por el contrario, al usar Fe/C a 200 °C se determinó una mayor conversión, esto debido al aumento de la temperatura, también se observó gran selectividad en el rendimiento de guaiacol (36%) e isoeugenol (18%), al no utilizar Et₃N en esta reacción se puede concluir que el AF junto con el EtOH son suficientes para la producción de hidrógeno.



Esquema 7. Hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Fe.

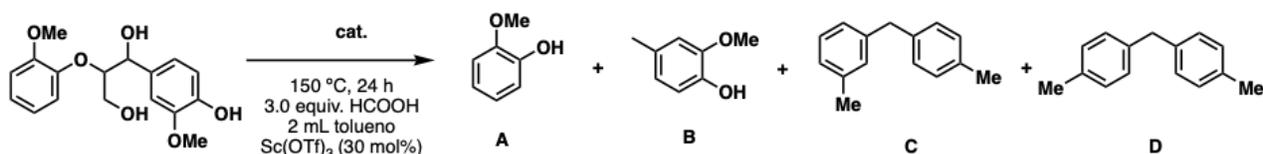
Tabla 7. Resultados de la hidrogenólisis catalítica de la MM3 con catalizadores de Fe.

| Entrada | cat. | cat. (mg) | Conv. (%) | A:B:C:D:E |
|----------------|----------------|-----------|-----------|--------------|
| 1 | Fe-1 | 20 | 98 | 45:43:1:0:0 |
| 2 | Fe-1 precursor | 20 | 21 | 21:1:0:0:0 |
| 3 ^a | Fe/C | 20 | 30 | 28:1:0:0:1 |
| 4 ^b | Fe/C | 20 | 55 | 36:18:0:1:0 |
| 5 ^b | Fe-ZIF-600 | 20 | 100 | 54:2:24:3:11 |

^a5 equiv. de Et₃N, ^b200 °C. Todos los rendimientos se determinaron por CG-EM.

En la **Tabla 8** se encuentran los resultados de la hidrogenólisis de la molécula modelo MM3 utilizando Sc(OTf)₃ y Fe/C como catalizadores. Como se puede observar en ambas reacciones se tiene una conversión del 100%, confirmando que estos catalizadores en estas condiciones son altamente activos, también muy selectivos para la formación de guaiacol porque en ambas reacciones este es el porcentaje de productos más alto que se obtiene, aunque como se puede

observar en la entrada 1 el porcentaje de guaiacol producido es mayor que en la entrada 2, debido a estos resultados se concluye que la presencia de Fe en la reacción ayuda a que sea aún más selectivo para la síntesis de guaiacol. En la obtención del compuesto 2-metoxi-4-metil fenol (B) se propone que es el producto de la hidredesoxigenación de la vainillina, ya que en unos experimentos posteriores con catalizadores de Fe/C se muestra la obtención de vainillina con hasta un 68% de conversión y con menores tiempos de reacción. El efecto del disolvente es muy importante, ya que se piensa que el tolueno tuvo un gran impacto en la reacción y pudo actuar como sustrato para producir los compuestos 1-metil-3-(4-metilbencil)benzeno (C) y di-*p*-tolil metano (D).



Esquema 8. Hidrogenólisis de la MM3 con tolueno y triflato de escandio.

Tabla 8. Resultados de hidrogenólisis de la MM3 con tolueno y Sc(OTf)₃.

| Entrada | cat. | cat. (mg) | Conv. (%) | A:B:C:D |
|---------|----------------------------|-----------|-----------|----------|
| 1 | Fe/C, Sc(OTf) ₃ | 20 | 100 | 85:1:7:6 |
| 2 | Sc(OTf) ₃ | - | 100 | 79:1:9:8 |

6.3 DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA DE PINO

Se extrajo lignina dioxanosolv como se describe en el apartado 5.5 *Extracción de lignina de virutas de madera de pino* para hacer evaluaciones catalíticas, una vez que se separó la lignina se mandó analizar a un equipo de RMN de 400 MHz. En la **Figura 23** se encuentra un espectro HSQC para conocer la estructura de la lignina dioxanosolv. En el espectro encontramos señales asociadas a los grupos metoxilos (3.3 – 4.5), sistemas aromáticos (6.5 - 8) y grupos hidroxilo (2.5 - 5), si se retoma la **Figura 1** se pueden identificar estos grupos en la estructura nativa de la lignina.

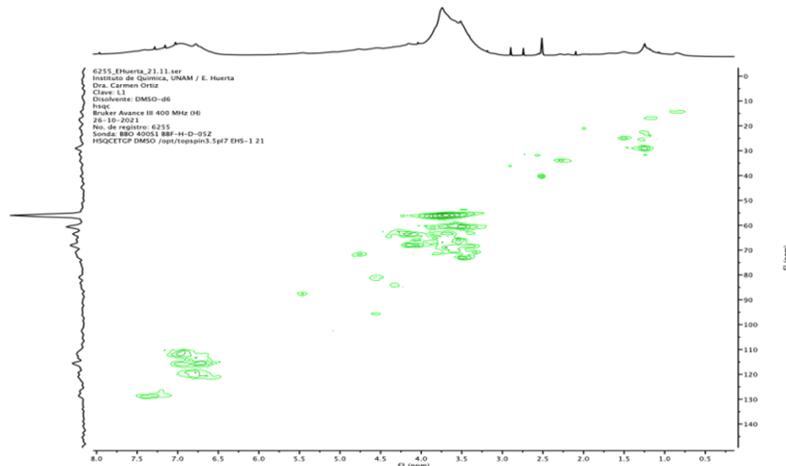


Figura 23. Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC (DMSO- d_6 , 400 MHz) para la lignina soluble en dioxano extraída de virutas de madera de pino.

Se realizaron reacciones de hidrogenólisis con lignina dioxanosoluble y lignina kraft como se describe en el apartado 7.8 *Hidrogenólisis catalítica con lignina de pino* para evaluar la actividad catalítica de Fe-1, Fe/C y Ni-1. A continuación, en la **Figura 24** se encuentran los espectros HSQC comparando la lignina dioxanosolv con los productos de hidrogenólisis catalítica utilizando Fe-1, en el espectro b) se muestran las diferencias con respecto a la lignina dioxanosolv mostrando grupos metoxilo y aromáticos que no se encontraban antes, afirmando que hubo un cambio en la estructura de la lignina obteniendo nuevos productos.

Por otro lado, en la **Figura 25** se encuentran los espectros HSQC para la hidrogenólisis catalítica con Fe/C donde se muestra la aparición de grupos metoxilo que igualmente no se encontraban en la estructura original de la lignina dioxanosolv. Todos estos compuestos probablemente correspondan a los monolignoles de la lignina, afirmando que los catalizadores de hierro son activos en la escisión de enlaces C-O.

Se espera mandar los productos de hidrogenólisis a cromatografía de permeación de gases (GPC), para cuantificar y determinar con exactitud los rendimientos obtenidos en las reacciones de hidrogenólisis de lignina de pino.

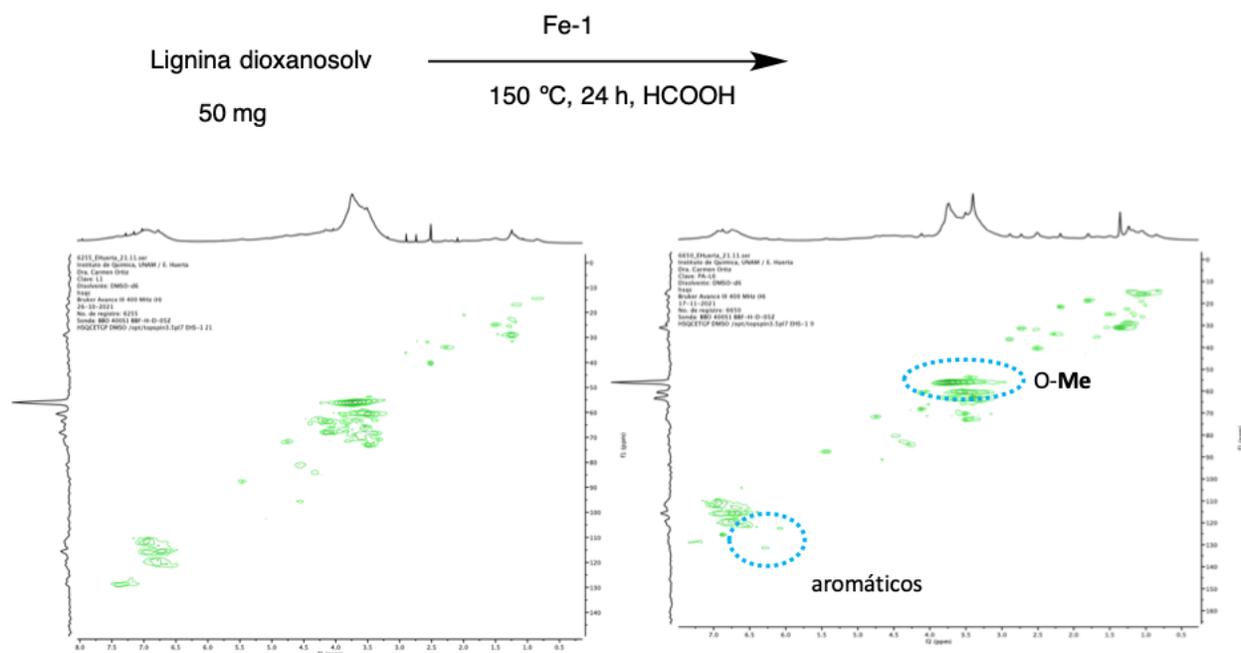


Figura 24. Espectros ^1H - ^{13}C gHSQC (DMSO- d_6 , 400 MHz) para los productos de hidrogenólisis de la lignina con Fe-1.

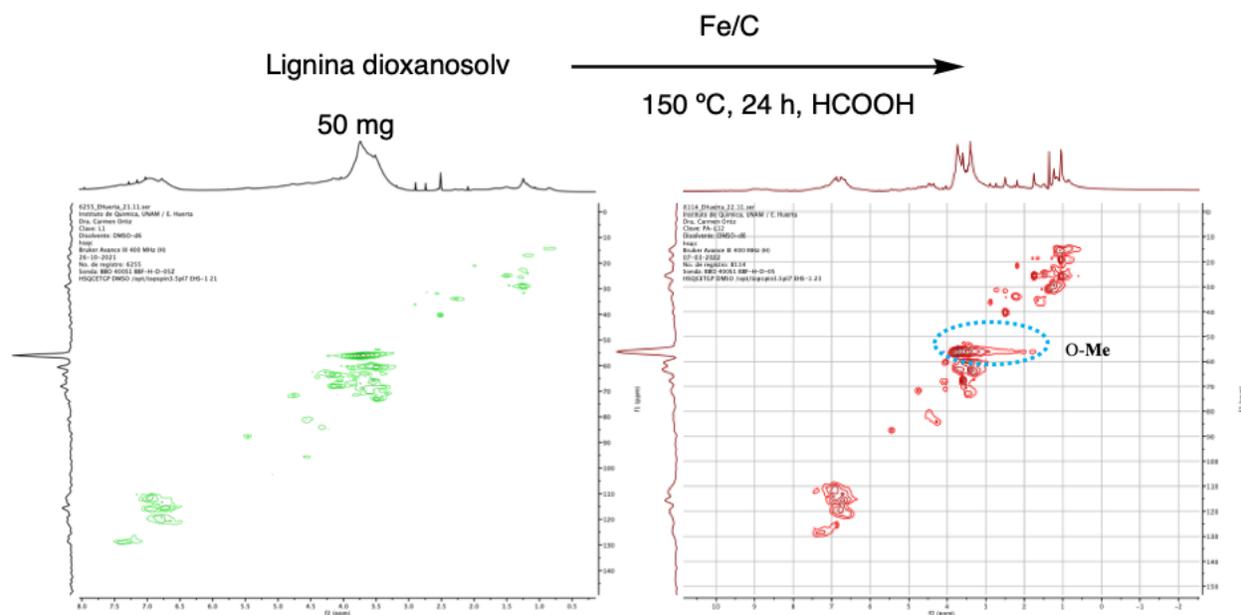


Figura 25. Espectros ^1H - ^{13}C gHSQC (DMSO- d_6 , 400 MHz) para los productos de hidrogenólisis de la lignina con Fe/C.

Se analizaron las reacciones de hidrogenólisis que se hicieron con Fe/C y Ni-1 con IR-ATR. En la **Figura 26** se muestra la comparación de la lignina dioxanosoluble con la reacción empleada con Fe/C, identificando señales para enlaces éteres, fenoles y monolignoles asociados a guaiacol y siringol libres.

Para las reacciones de Ni-1 se utilizó lignina kraft, en la **Figura 27** se muestran las comparaciones de los espectros de IR-ATR de esta lignina con dos reacciones de Ni, en una de ella se utilizó $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ como catalizador. Al sobreponer los resultados se puede identificar un cambio, principalmente señales de grupos metoxilo; los cuales no se distinguen en la lignina, señales asociadas a monolignoles como el guaiacol y siringol, grupos fenólicos y señales asociadas a enlaces $-\text{CH}_2$. Entre la reacción Ni-1 y Ni-1/ $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ no muestran muchos cambios significativos por lo que se puede suponer que la diferencia está en la selectividad de los productos.

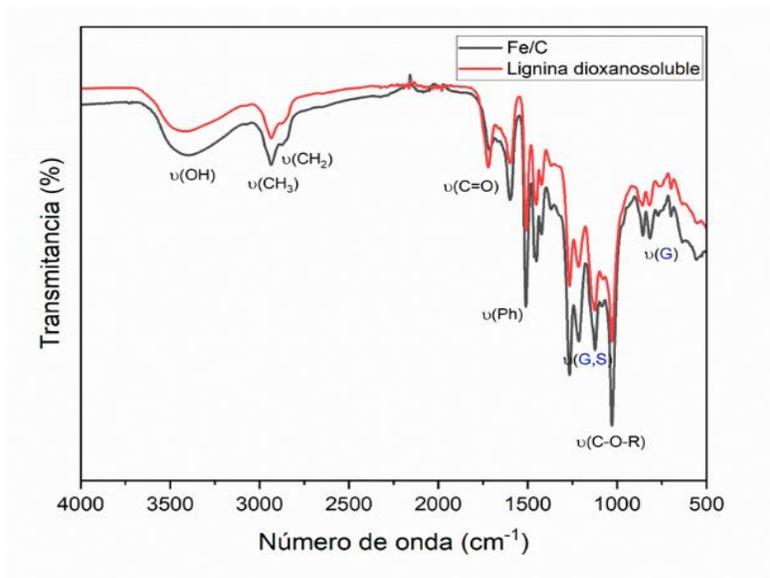


Figura 26. Espectro de IR (ATR) del producto de hidrogenólisis de lignina dioxanosoluble con Fe/C.

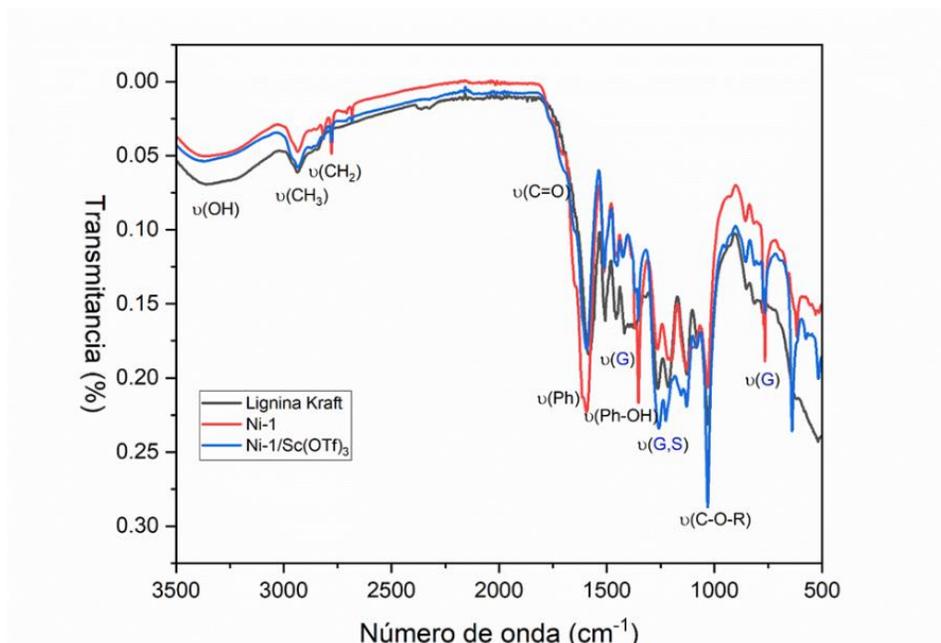


Figura 27. Espectro de IR (ATR) del producto de hidrogenólisis de lignina dioxanosoluble con Ni-1.

7 CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores de hierro y níquel depositados en carbono con ligantes nitrogenados para obtener catalizadores de átomo único. Posteriormente los catalizadores fueron caracterizados por XRD, TEM, IR-ATR, XPS, EPR y TGA, y se evaluó su desempeño en reacciones de hidrogenólisis de moléculas modelo de lignina y de lignina residual.

La caracterización por TEM y XRD del material catalítico Ni-1 muestran que se formó un catalizador de átomo único, esto debido a que no se observan nanopartículas en TEM ni picos característicos en XRD. En cuanto a su evaluación catalítica presentó una buena actividad para la lignina kraft y moléculas modelo utilizando ácido fórmico como molécula donadora de hidrógeno.

Los catalizadores de Ni/Zn-2-Meth y Ni/C presentaron una excelente actividad en la apertura del anillo del carbonato de propileno y la subsecuente reacción con fenoles. Adicionalmente, con moléculas modelo de lignina, utilizando carbonato de propileno como disolvente y en un sistema etanol-agua se obtiene una actividad alta para la reacción de hidrogenólisis. El catalizador Ni/C mostró gran selectividad para la obtención de guaiacol por la ruptura del enlace C-O. El uso de moléculas donadoras de hidrógeno fue fundamental para que las reacciones tuvieran buenos rendimientos.

El $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ demostró ser un catalizador muy activo para la ruptura de enlaces éter y éster, y selectivo para la obtención de guaiacol, al combinarse con el catalizador Fe-1 se observó una disminución en productos intermediarios obteniendo una mayor selectividad.

Los catalizadores de hierro mostraron una excelente actividad y selectividad catalítica en moléculas modelos de lignina y lignina dioxanosolv. La caracterización por TEM y XPS muestran que en el material catalítico Fe-1 coexisten nanopartículas de 3-5 nm de diámetro y átomos únicos, también indican una baja incorporación de hierro en el material.

En conclusión, los materiales catalíticos de Fe mostraron una mejor actividad y selectividad para la ruptura de enlaces C-O y la obtención de productos de valor para la industria como el guaiacol y la vainillina. Los catalizadores de Ni, aunque no fueron mejores que los de Fe, también presentan una buena actividad para la escisión de enlaces C-O.

8.1.2 Compuesto C

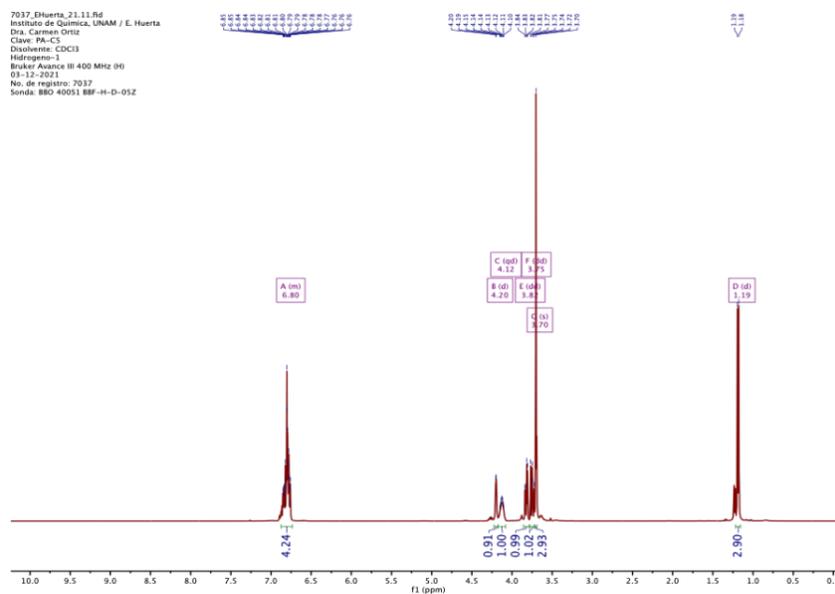


Figura A3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) para el compuesto C.

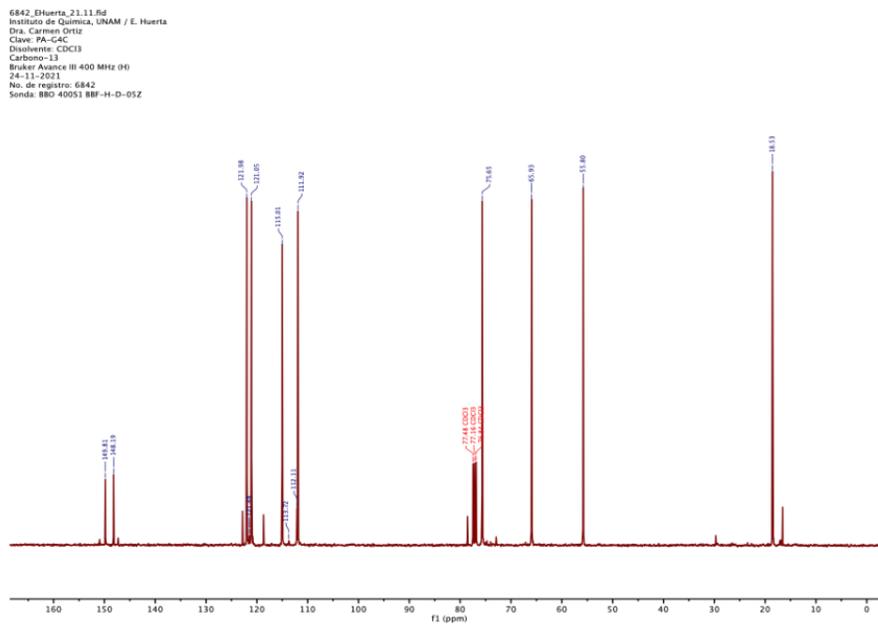


Figura A4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (400 MHz, CDCl_3) para el compuesto C.

8.2 CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS DE MASAS

8.2.1 Compuesto C

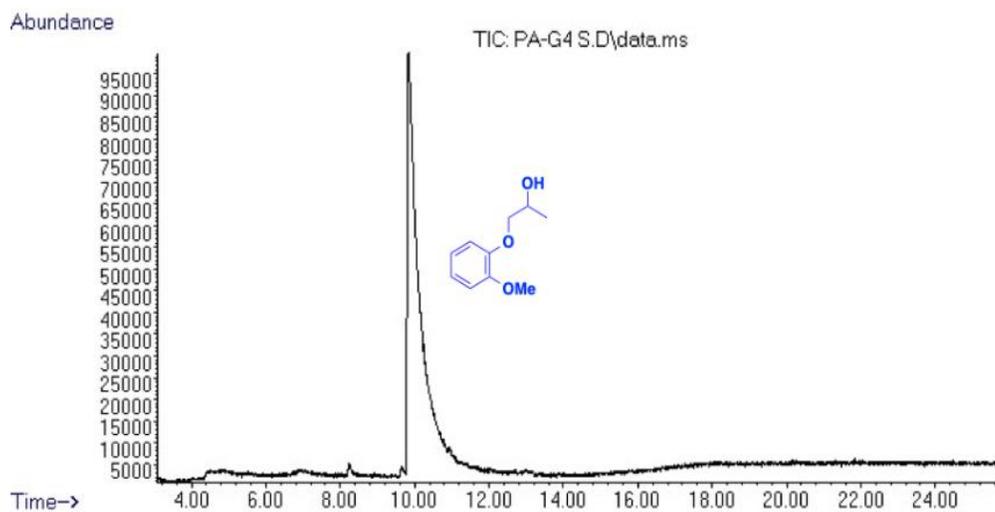


Figure A5. Cromatograma del compuesto C.

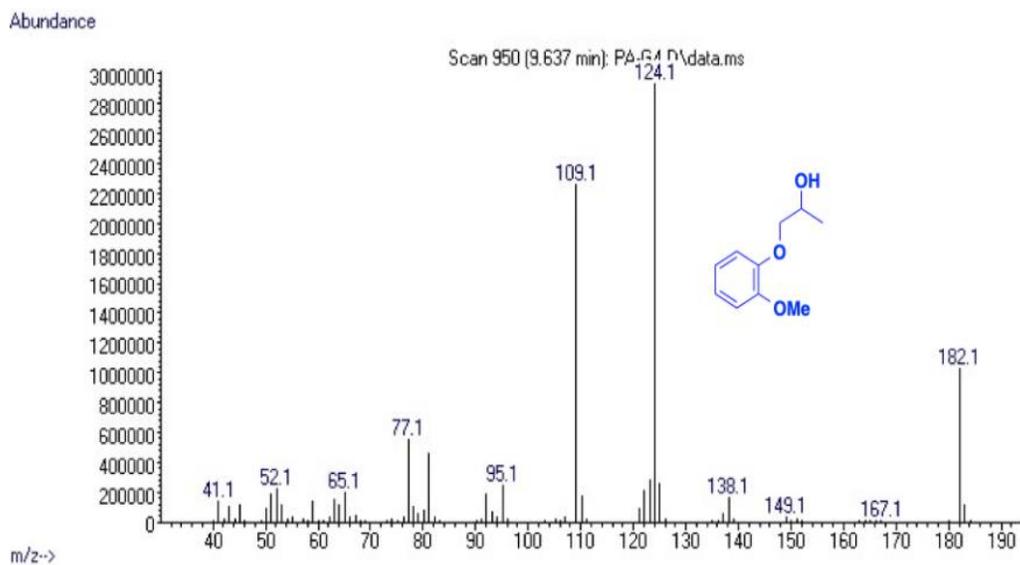


Figure A6. Espectro de masas para el compuesto C.

8.2.2 Reacciones con Fenoles

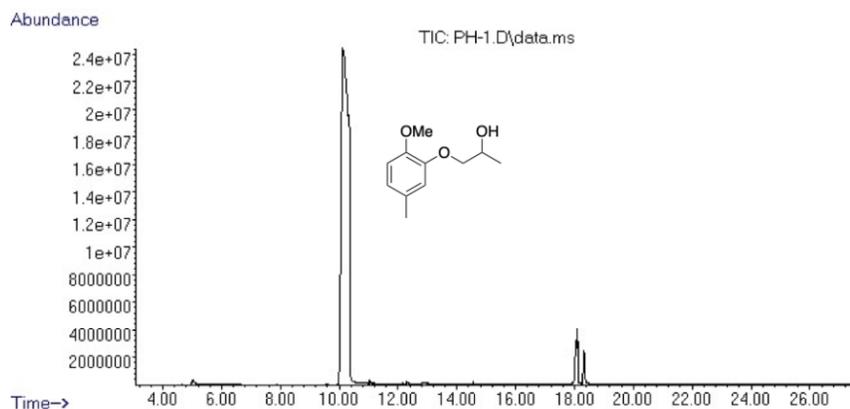


Figure A7. Cromatograma del compuesto PH-1.

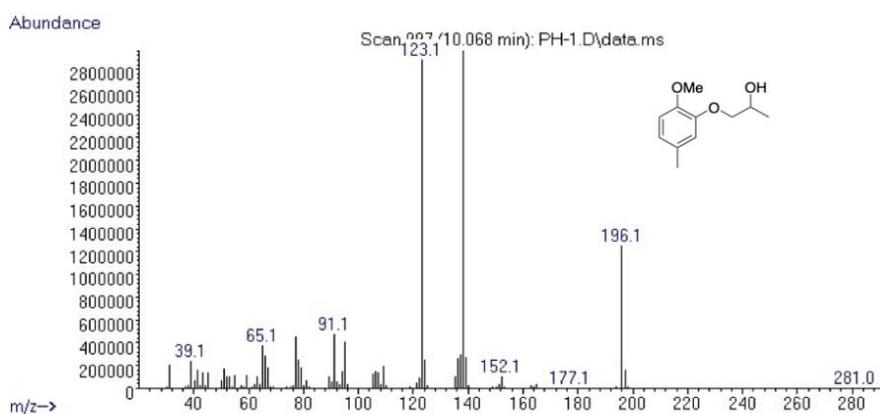


Figure A8. Espectro de masas para el compuesto PH-1.

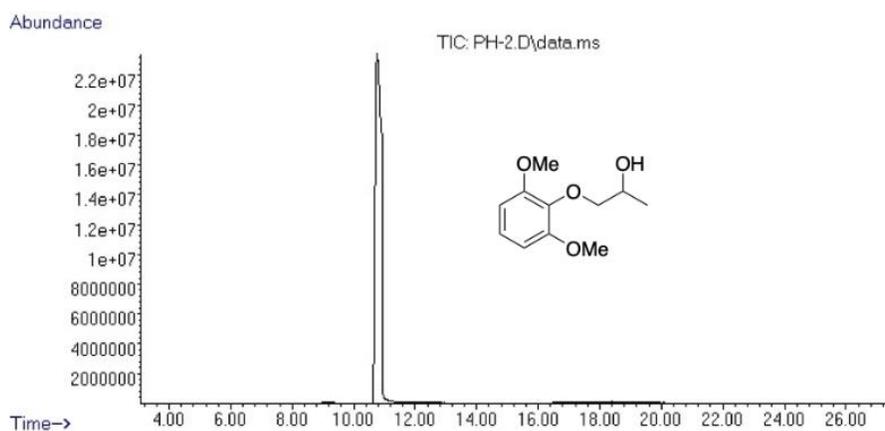


Figure A9. Cromatograma del compuesto PH-2.

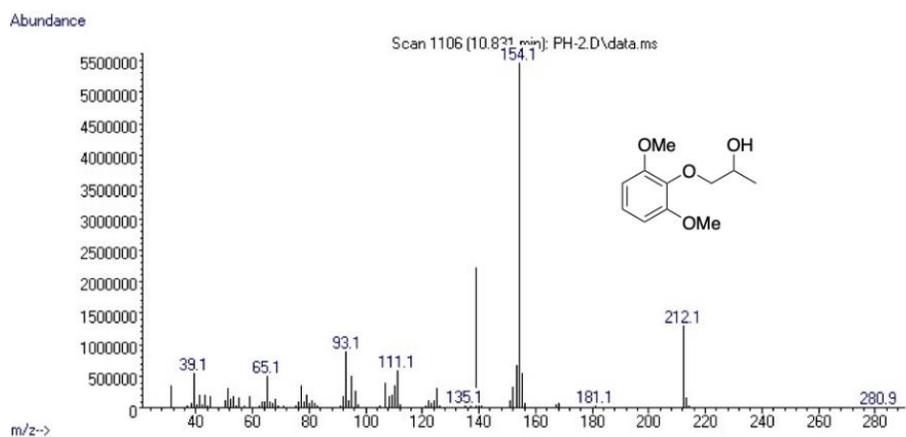


Figure A10. Espectro de masas para el compuesto PH-2.

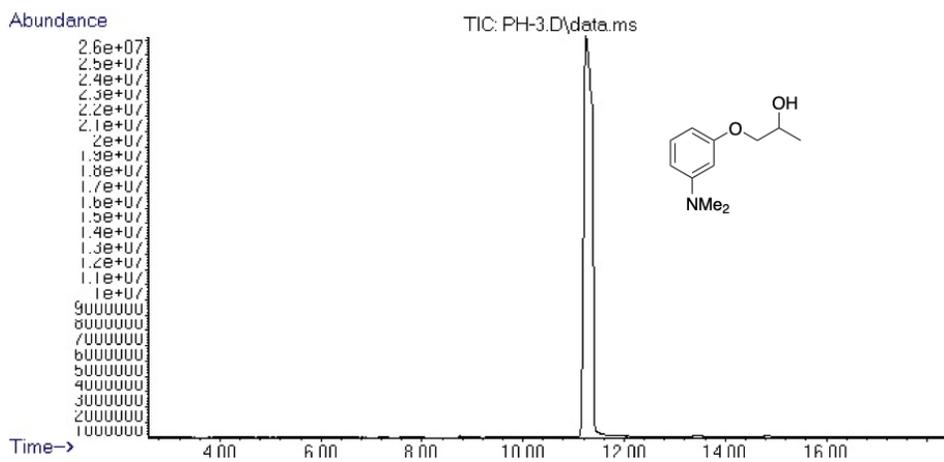


Figure A11. Cromatograma del compuesto PH-3.

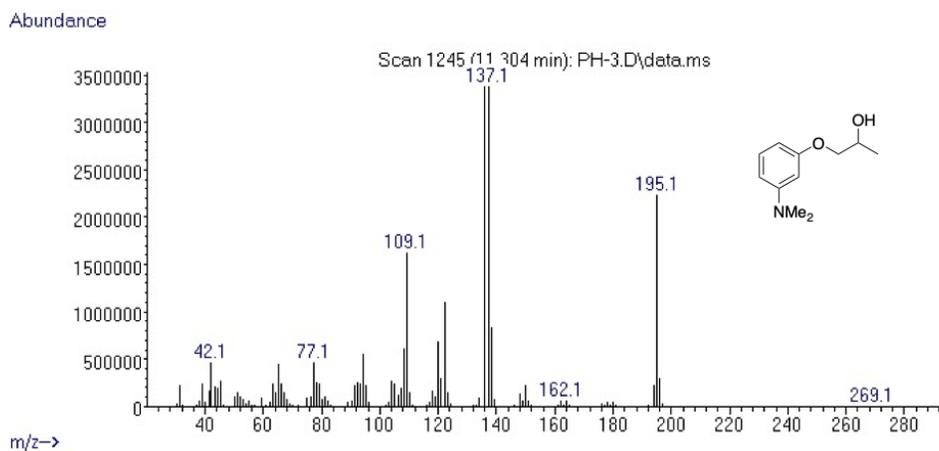


Figure A12. Espectro de masas para el compuesto PH-3.

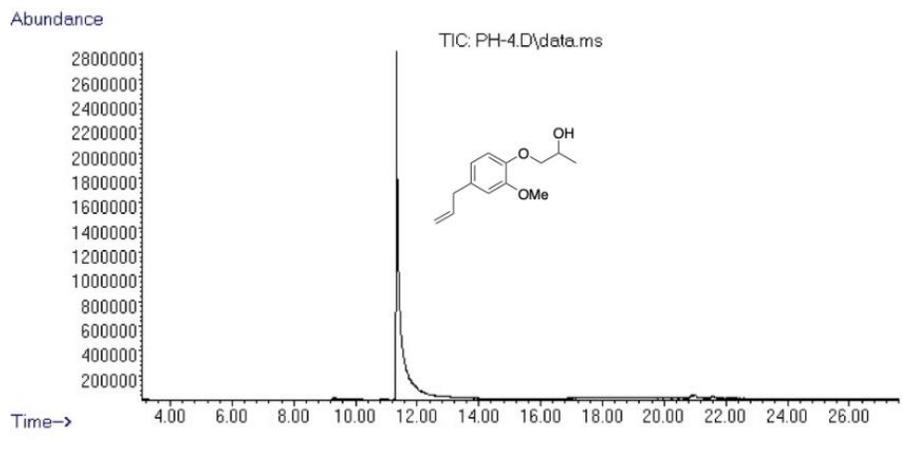


Figure A13. Cromatograma del compuesto PH-4.

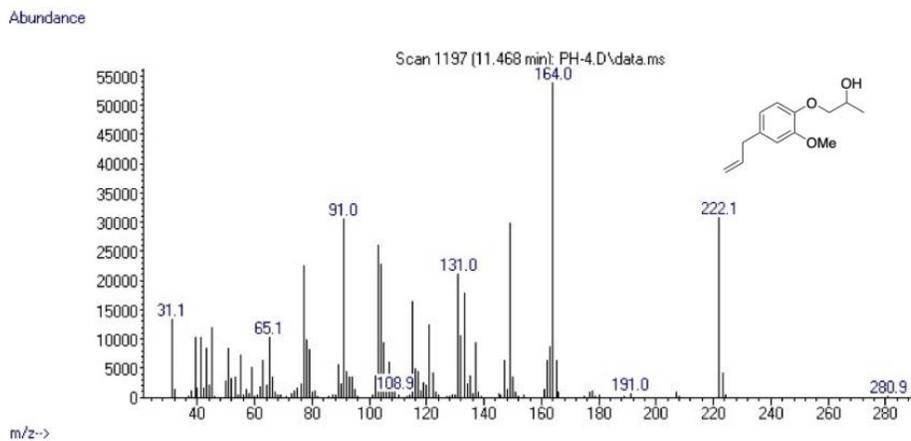


Figure A14. Espectro de masas para el compuesto PH-4.

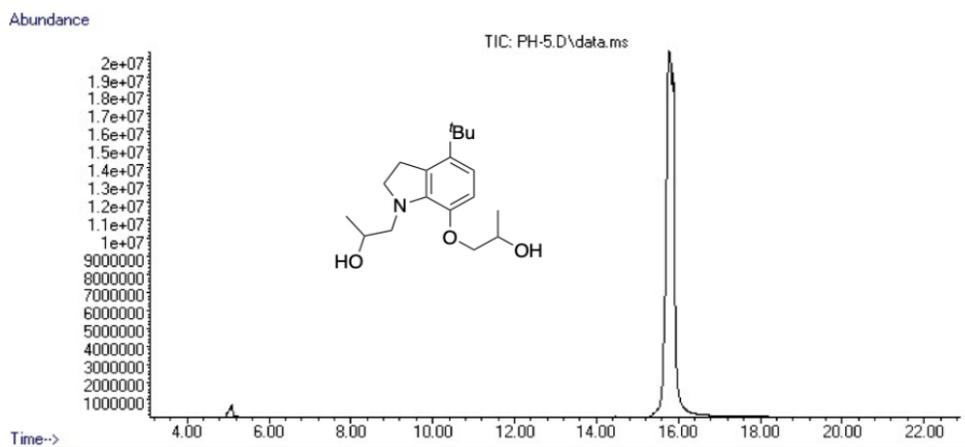


Figure A15. Cromatograma del compuesto PH-5.

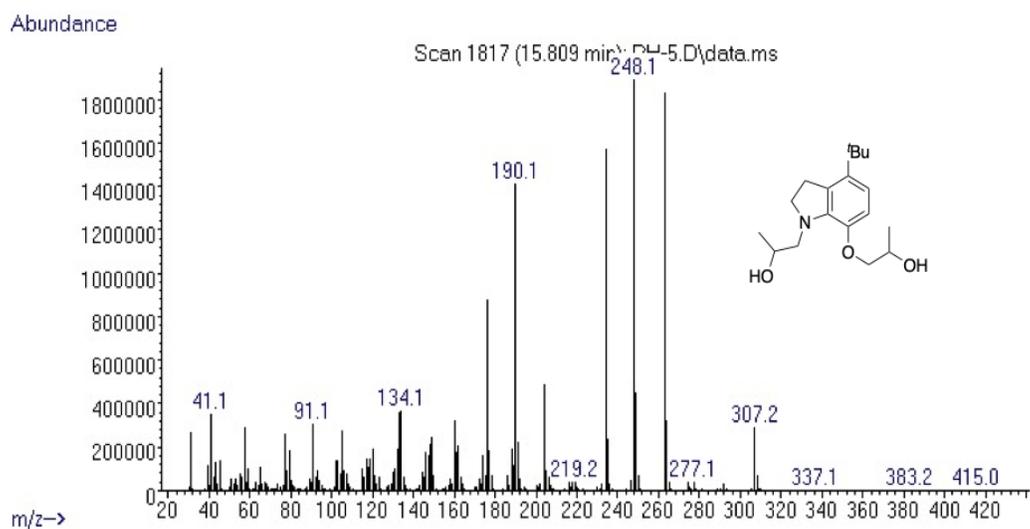


Figure A16. Espectro de masas para el compuesto PH-5.

8.2.3 Sistema con PC

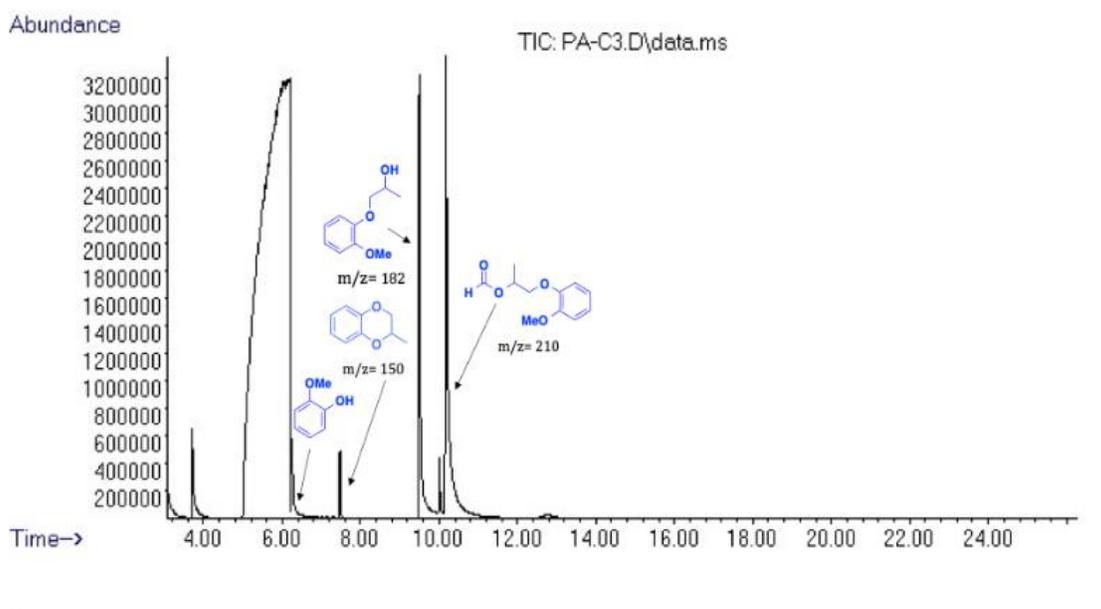


Figura A17. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis en PC con catalizador de Ni.

8.2.4 Sistema EtOH/H₂O

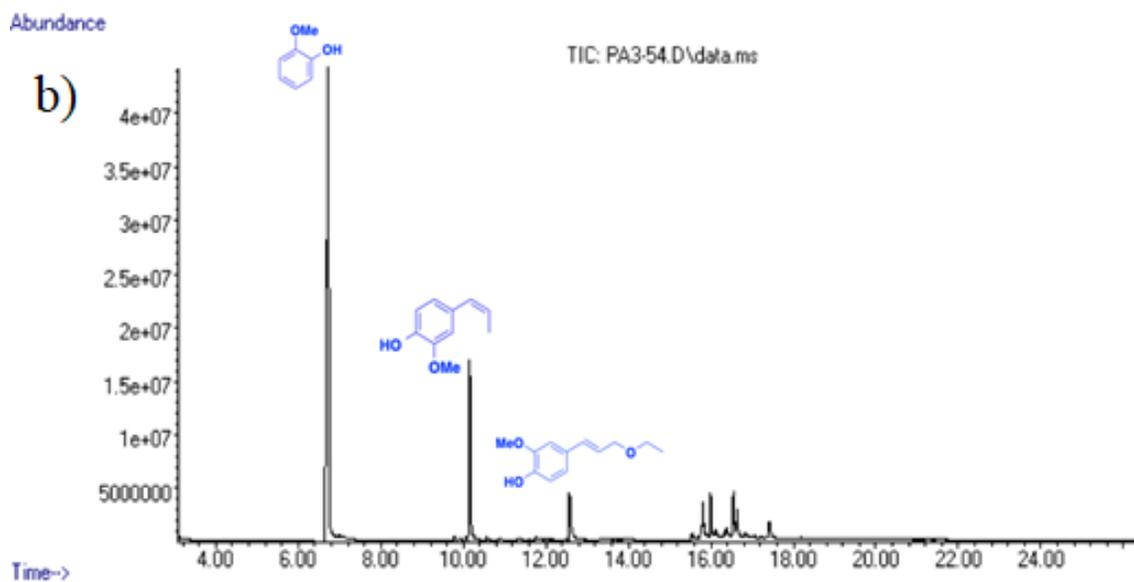
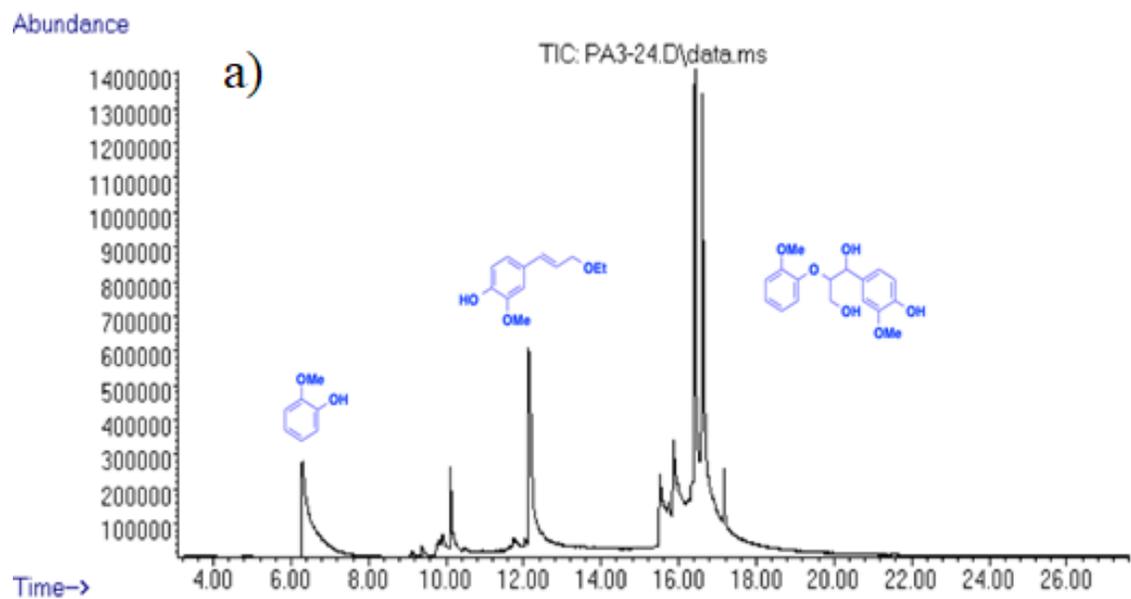


Figura A18. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis en un a) sistema etanol-agua b) más trietilamina (5 equiv.) con catalizador de Ni-1.

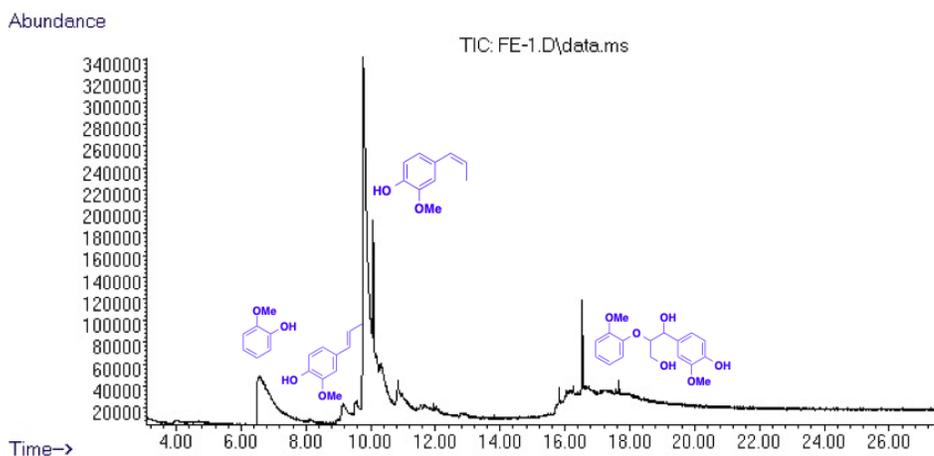


Figura A19. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis en un sistema etanol-agua con catalizador de Fe.

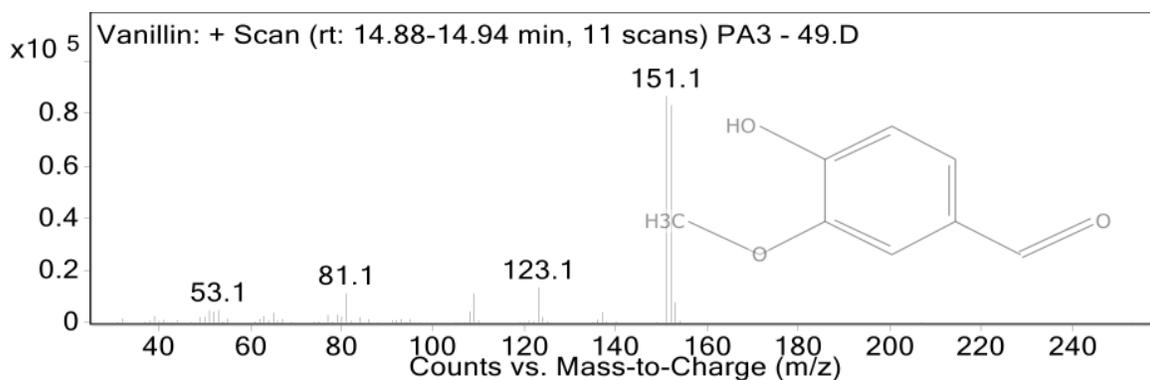


Figura A20. Espectro de masas para vainillina.

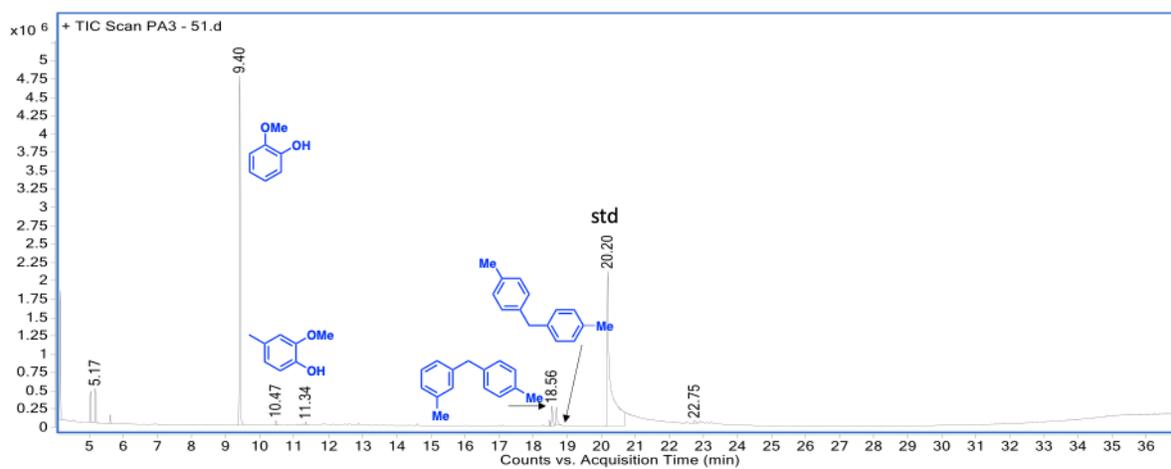


Figura A21. Cromatograma representativo de la hidrogenólisis con catalizadores de hierro y triflato de escandio.

8.3 ESPECTROS DE FTIR-ATR

8.3.1 Compuesto C

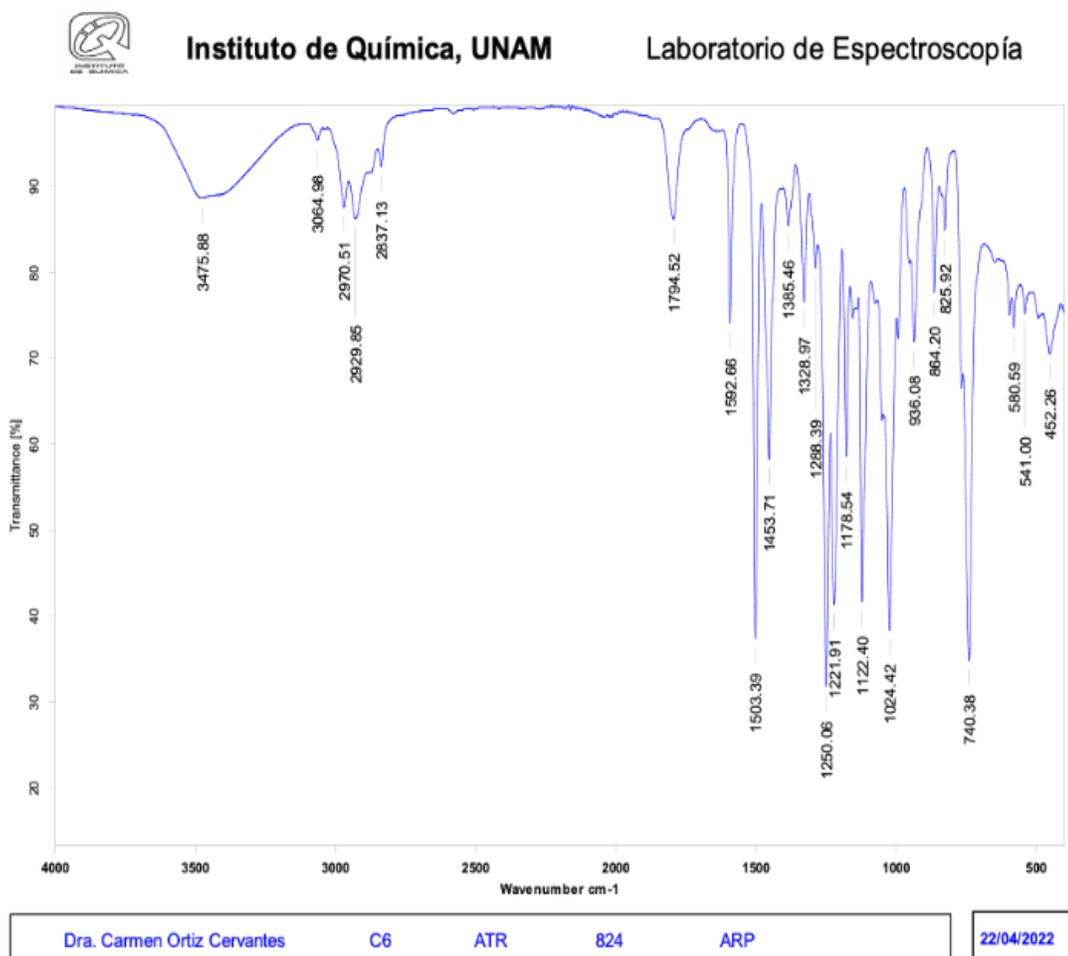


Figura A22. Espectro de IR (ATR) del compuesto C.

8.4 GRAFICAS XPS

8.4.1 Catalizador Ni-1

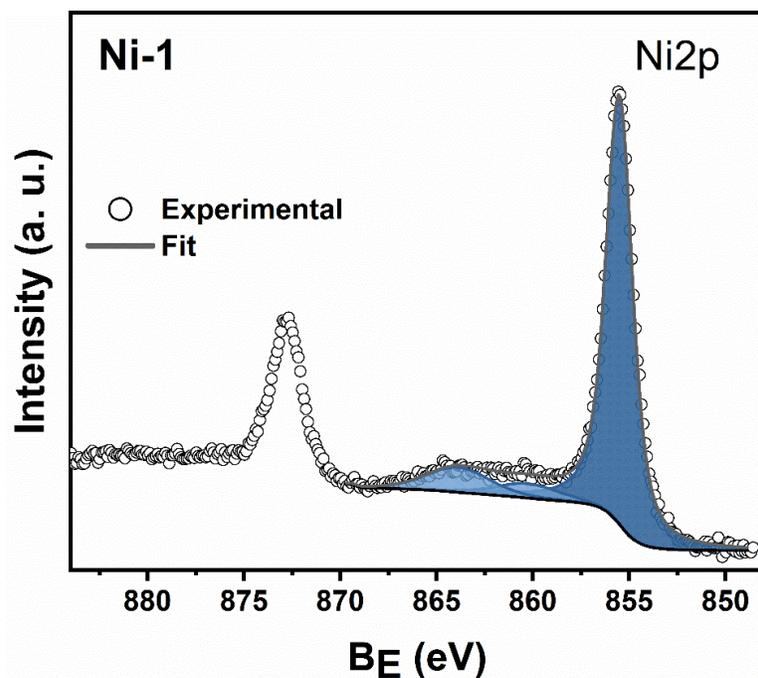


Figura A23. Espectro de XPS para Ni del catalizador Ni-1.

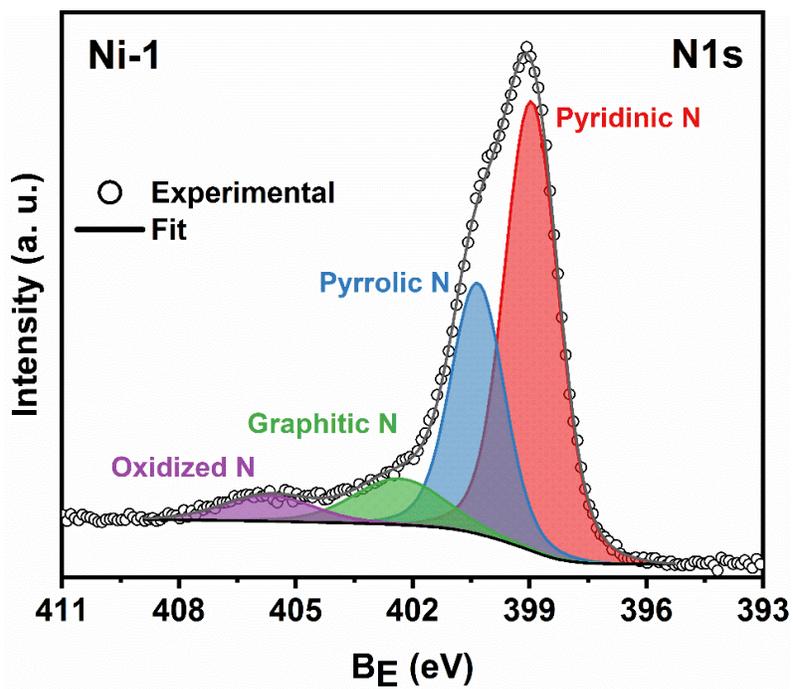


Figura A24. Espectro de XPS para N del catalizador Ni-1.

8.4.2 Catalizador Fe-1

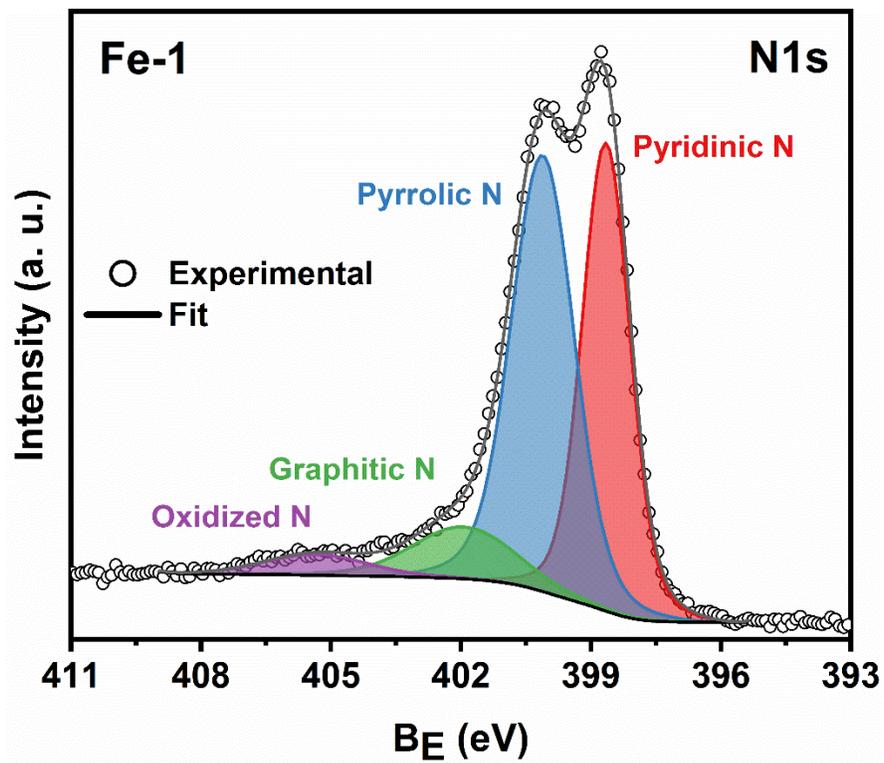


Figura A25. Espectro de XPS para N del catalizador Fe-1

9 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Robles García, M.; Gutiérrez Lorandi, L.; Alejandra López Rodríguez, C.; Rodríguez González Miguel Ángel Ramos Morga Cristian Omar Ortiz Hernández Aline Villarreal Medina Irving Delit López, Z.; Castillo Velasco, N. Inventario de Residuos Sólidos de La Ciudad de México. **2020**.
- (2) Luque, R.; Triantafyllidis, K. Valorization of Lignocellulosic Biomass. *ChemCatChem* **2016**, *8* (8), 1422–1423. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600226>.
- (3) Kümmerer, K.; Clark, J. H.; Zuin, V. G. Rethinking Chemistry for a Circular Economy. *Science* (80-.). **2020**, *367* (6476), 369–370. <https://doi.org/10.1126/science.aba4979>.
- (4) Anderson, E. M.; Stone, M. L.; Katahira, R.; Reed, M.; Beckham, G. T.; Román-Leshkov, Y. Flowthrough Reductive Catalytic Fractionation of Biomass. *Joule* **2017**, *1* (3), 613–622. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.10.004>.
- (5) Liu, X.; Li, H.; Xiao, L. P.; Sun, R. C.; Song, G. Chemodivergent Hydrogenolysis of Eucalyptus Lignin with Ni@ZIF-8 Catalyst. *Green Chem.* **2019**, *21* (6), 1498–1504. <https://doi.org/10.1039/c8gc03511c>.
- (6) Kärkäs, M. D.; Matsuura, B. S.; Monos, T. M.; Magallanes, G.; Stephenson, C. R. J. Transition-Metal Catalyzed Valorization of Lignin: The Key to a Sustainable Carbon-Neutral Future. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (6), 1853–1914. <https://doi.org/10.1039/c5ob02212f>.
- (7) Gillet, S.; Aguedo, M.; Petitjean, L.; Morais, A. R. C.; da Costa Lopes, A. M.; Łukasik, R. M.; Anastas, P. T. Lignin Transformations for High Value Applications: Towards Targeted Modifications Using Green Chemistry. *Green Chem.* **2017**, *19* (18), 4200–4233. <https://doi.org/10.1039/C7GC01479A>.
- (8) Chen, J.; Lu, F.; Si, X.; Nie, X.; Chen, J.; Lu, R.; Xu, J. High Yield Production of Natural Phenolic Alcohols from Woody Biomass Using a Nickel-Based Catalyst. *ChemSusChem* **2016**, *9* (23), 3353–3360. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601273>.
- (9) Díaz de León, J. N.; Aguilar Pliego, J. La Catálisis En México. *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencia y Nanotecnología* **2017**, *10* (18), 7–15. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2017.18.60052>.
- (10) Liu, L.; Wang, B.; Gao, R.; Zhang, D.; Xu, W.; Chen, L.; Yan, X.; Li, Y. Biomass-Derived Fe-NC Hybrid for Hydrogenation with Formic Acid: Control of Fe-Based Nanoparticle Distribution. *RSC Adv.* **2020**, *10* (18), 10689–10694. <https://doi.org/10.1039/d0ra01356k>.
- (11) Zhai, Y.; Li, C.; Xu, G.; Ma, Y.; Liu, X.; Zhang, Y. Depolymerization of Lignin: Via a Non-Precious Ni-Fe Alloy Catalyst Supported on Activated Carbon. *Green Chem.* **2017**, *19* (8), 1895–1903. <https://doi.org/10.1039/c7gc00149e>.
- (12) Cao, Y.; Zhang, C.; Tsang, D. C. W.; Fan, J.; Clark, J. H.; Zhang, S. Hydrothermal Liquefaction of Lignin to Aromatic Chemicals: Impact of Lignin Structure. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (39), 16957–16969. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01617>.

- (13) Nie, R.; Tao, Y.; Nie, Y.; Lu, T.; Wang, J.; Zhang, Y.; Lu, X.; Xu, C. C. Recent Advances in Catalytic Transfer Hydrogenation with Formic Acid over Heterogeneous Transition Metal Catalysts. *ACS Catal.* **2021**, *11* (3), 1071–1095. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04939>.
- (14) Cheng, C.; Shen, D.; Gu, S.; Luo, K. H. State-of-the-Art Catalytic Hydrogenolysis of Lignin for the Production of Aromatic Chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (24), 6275–6296. <https://doi.org/10.1039/C8CY00845K>.
- (15) Cervantes, M. del C. O. REACTIVIDAD DEL ÁCIDO LEVULÍNICO CON COMPLEJOS Y NANOPARTÍCULAS DE Ru Y Pd, UNAM, 2015.
- (16) Liu, J. Catalysis by Supported Single Metal Atoms. *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 34–59. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01534>.
- (17) Xi, J.; Jung, H. S.; Xu, Y.; Xiao, F.; Bae, J. W.; Wang, S. Synthesis Strategies, Catalytic Applications, and Performance Regulation of Single-Atom Catalysts. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (12), 2008318. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008318>.
- (18) Perez, J. Difracción de Rayos X. Introducción. *Univ. Politec. Cart.* **2012**, 8–11.
- (19) D. Moronta, V. D. S. Introducción Teórico-Práctica a La Resonancia Paramagnética Electrónica. **2018**.
- (20) Universidad Autónoma de Madrid. Tema 14. Microscopía Electrónica 14.1.; 2005; pp 1–6.
- (21) Sobol, P. E.; Chastain, J. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Edited By.
- (22) Li, X.; Surkus, A.; Rabeah, J.; Anwar, M.; Dastagir, S.; Junge, H.; Brückner, A.; Beller, M. Cobalt Single-Atom Catalysts with High Stability for Selective Dehydrogenation of Formic Acid. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, *59* (37), 15849–15854. <https://doi.org/10.1002/anie.202004125>.
- (23) Rautiainen, S.; Di Francesco, D.; Katea, S. N.; Westin, G.; Tungasmita, D. N.; Samec, J. S. M. Lignin Valorization by Cobalt-Catalyzed Fractionation of Lignocellulose to Yield Monophenolic Compounds. *ChemSusChem* **2019**, *12* (2), 404–408. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802497>.
- (24) Liu, W.; Chen, Y.; Qi, H.; Zhang, L.; Yan, W.; Liu, X.; Yang, X.; Miao, S.; Wang, W.; Liu, C.; Wang, A.; Li, J.; Zhang, T. A Durable Nickel Single-Atom Catalyst for Hydrogenation Reactions and Cellulose Valorization under Harsh Conditions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (24), 7071–7075. <https://doi.org/10.1002/anie.201802231>.
- (25) Deuss, P. J.; Lancefield, C. S.; Narani, A.; De Vries, J. G.; Westwood, N. J.; Barta, K. Phenolic Acetals from Lignins of Varying Compositions: Via Iron(III) Triflate Catalysed Depolymerisation. *Green Chem.* **2017**, *19* (12), 2774–2782. <https://doi.org/10.1039/c7gc00195a>.
- (26) Kühnel, I.; Saake, B.; Lehnen, R. Oxyalkylation of Lignin with Propylene Carbonate: Influence of Reaction Parameters on the Ensuing Bio-Based Polyols. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *101*, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.002>.
- (27) Tabanelli, T.; Giliberti, C.; Mazzoni, R.; Cucciniello, R.; Cavani, F. An Innovative Synthesis Pathway to Benzodioxanes: The Peculiar Reactivity of Glycerol Carbonate and Catechol. *Green Chem.* **2019**, *21*

- (2), 329–338. <https://doi.org/10.1039/C8GC02811G>.
- (28) Bracci, M.; Bruzzese, P. C.; Famulari, A.; Fioco, D.; Guidetti, A.; Liao, Y.-K.; Podvorica, L.; Rezayi, S. F.; Serra, I.; Thangavel, K.; Murphy, D. M. Paramagnetic Species in Catalysis Research: A Unified Approach towards (the Role of EPR in) Heterogeneous, Homogeneous and Enzyme Catalysis. In *Electron Paramagnetic Resonance*; 2020; Vol. 27, pp 1–46. <https://doi.org/10.1039/9781839162534-00001>.
- (29) Solvay. Los Procesos Sintéticos Hacia Vainillina. *Food Ingredients Bras.* **2014**, *31*, 80–83.