



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Doctorado en Ciencias con Mención en Química

**OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS MODELO
DE LIGNINA CON ENLACE β -O-4 UTILIZANDO POMS
CON ESTRUCTURA TIPO-KEGGIN.**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción
para optar al grado académico de Doctor en Ciencias con Mención en Química

POR: JUAN DANIEL DÍAZ SANTIBÁÑEZ

Profesor Guía: David Rodrigo Contreras Pérez
Departamento de Química Analítica e Inorgánica,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

Profesor Co-guía: Luis René Pizzio
Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas
Dr. Jorge J. Ronco, Universidad de La Plata.

marzo 2023

Concepción, Chile.

- Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen:

Al Programa Iniciativa Científica Milenio-NCN2021_090.

Al Proyecto Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo ANID-FONDECYT
1201895.

A la Beca de Doctorado ANID chilena/2018-21181942.

A Tesis de Doctorado en Área Productiva N° T7819120007.

A ANID/Programa de Cooperación Internacional/REDES180165

A FONDAP SERC-CHILE 1510019

Por apoyar financieramente esta investigación.

RESUMEN

RESUMEN

En la primera parte de este trabajo de tesis se prepararon mediante un método hidrotermal, una serie de sales de tetrabutil amonio (TBA) de polioxoaniones tipo-Keggin con V incluido en reemplazo de W ($\text{TBA}_4\text{PW}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) y Mo ($\text{TBA}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) en la estructura primaria. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis), análisis termogravimétrico (TGA), análisis elemental CHN (AE), espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y técnicas de fisisorción de N_2 para evaluar sus propiedades fisicoquímicas/texturales y correlacionarlas con sus prestaciones catalíticas. Según FT-IR y DRS UV-Vis, los aniones $(\text{PV}_x\text{W}(\text{Mo})_{12-x}\text{O}_{40})^{(3+x)-}$ (con $x=1$ o 2) son los polianiones presentes en las sales de TBA. Además, CHN-AE e ICP-MS revelaron que se obtuvo la estequiometría deseada. En resumen, los resultados arrojaron que los catalizadores propuestos fueron sintetizados exitosamente, presentando la estructura Keggin y confirmando la inclusión exitosa de V en la estructura, y en el número esperado. Luego, tanto en la serie de Mo como en la de W, se comprobó que tras la sustitución de los átomos *addenda* (W o MO) por V, existió una mejora en la actividad catalítica con respecto a los materiales preparados sin la sustitución de los mismos ($\text{TBA}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{TBA}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Posteriormente, se estudiaron sus actividades catalíticas en la oxidación en fase líquida y aeróbica de alcohol bencílico a benzaldehído a 5 bar de O_2 y 170 °C. Independientemente de la naturaleza del átomo de adición, la actividad catalítica aumentó con el número de V en la estructura del anión Keggin. Para ambas series de catalizadores, las sales TBA de polioxometalatos con el mayor grado de sustitución V ($\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) mostraron la mayor actividad. La máxima conversión de alcohol bencílico obtenida fue del 93% y 97% utilizando $\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ como catalizadores, respectivamente. En todos los casos, la selectividad hacia el benzaldehído fue superior al 99%. En la segunda parte de este trabajo de tesis se realizó un estudio para la optimización de las condiciones

operacionales en la reacción de oxidación catalítica de fenetoxibenceno con el catalizador (TBA)₅[PMo₁₀V₂O₄₀]. La optimización se realizó en dos etapas, la primera consistió en la determinación de las variables estadísticamente significativas, para lo que se utilizó un diseño factorial fraccionado de 4 variables, las que fueron temperatura (T, °C), tiempo (t, h) Presión O₂ (PO₂, bar) y masa de catalizador (Mcat, mg). A partir de la validación estadística del modelo mediante un análisis ANOVA del modelo, este mostró ser significativo para un 95% de confianza (P < 0,05) y presenta un buen ajuste para explicar la variabilidad de la respuesta a partir de las variables, con un R² de 0,984. Las variables estadísticamente significativas de acuerdo con el modelo son la temperatura (X1) y el tiempo (X2), con valores-P < 0,05. Para la segunda etapa, se utilizó un diseño compuesto central circunscrito (CCC) para tres variables (T, t y Mcat) y tres niveles (con puntos estrella). El modelo fue analizado y validado estadísticamente mediante ANOVA, el que fue significativo para un 95% de confianza y tuvo un R² de 0,948, asegurando un ajuste adecuado para los datos. Como resultado se obtuvo que las variables independientes significativas (P < 0,05), fueron los términos cuadráticos temperatura (X1²), tiempo (X2²), y masa de catalizador (X3²). Las condiciones óptimas para obtener un 77,0 % de conversión de fenetoxibenceno fueron una temperatura de 137 °C, tiempo de 3,5 h y masa de catalizador de 200 mg. Finalmente la validación experimental del modelo matemático arrojó un valor experimental de conversión (%) de 76,7 ± 0,2. Además, la depolimerización se confirmó mediante GPC con la disminución de la distribución de masa molar M_w de 7,34 kDa a 1,97 kDa, también se detectó una disminución del índice de polidispersidad PDI de 6 a 3. Por último, la ruptura exitosa del enlace β-O-4 se verificó mediante el análisis GC-MS de los productos de reacción. Finalmente, el enfoque de optimización mediante el diseño experimental de las variables operacionales, para la reacción de oxidación catalítica del fenetoxibenceno con el catalizador tipo Keggin (TBA)₅[PMo₁₀V₂O₄₀] demostró ser una herramienta útil en el diseño de un sistema catalítico para la oxidación de fenetoxibenceno con catalizadores basados en polioxometalatos tipo-Keggin, con miras a la valorización de la lignina. Las características antes estudiadas, demuestran claramente los efectos de las características estructurales de

los POMs tipo Keggin sobre la actividad catalítica en la oxidación catalítica selectiva de sustratos modelo de la lignina.

ABSTRACT

In the first part of this thesis work, a series of tetrabutyl ammonium (TBA) salts of Keggin-type polyoxoanions with V included instead of W ($\text{TBA}_4\text{PW}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ and $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) and Mo ($\text{TBA}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ and $\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) as added atoms were prepared by a hydrothermal method. These synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), diffuse reflectance UV-Vis (DRS UV-Vis), thermogravimetric analysis (TGA), CHN elemental analysis (EA), inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS) and N_2 physisorption techniques to evaluate their physicochemical/textural properties and correlate them with their catalytic performances. According to FT-IR and DRS UV-Vis, $(\text{PV}_x\text{W}(\text{Mo})_{12-x}\text{O}_{40})^{(3+x)-}$ anions are the main species present in TBA salts. In addition, CHN-EA and ICP-MS revealed that the desired stoichiometry was obtained. In summary, the results showed that the proposed catalysts were successfully synthesized, preserving the Keggin structure and confirming the successful inclusion of V in the structure, and in the expected number. Then, in both Mo and W series, it was found that after substitution of the addenda atoms by V, there was an improvement in catalytic activity concerning the unsubstituted atoms. Subsequently, their catalytic activities were studied in the liquid-phase, aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde at 5 bar O_2 and 170°C . Regardless of the nature of the addition atom, the catalytic activity increased with the number of V in the Keggin anion structure. For both series of catalysts, the TBA salts of polyoxometalates with the highest degree of V substitution ($\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ and $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) showed the highest activity. The maximum benzyl alcohol conversion obtained was 93% and 97% using $\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ and $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ as catalysts, respectively. In all cases, the selectivity towards benzaldehyde was higher than 99%. In the second part of this thesis work, a study was carried out for the optimization of the operational conditions in the catalytic oxidation reaction of phenethoxybenzene with $(\text{TBA})_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ catalyst. The optimization was carried out in two stages, the first one consisted of the determination of the variables A fractional factorial design of 4 variables was used, which were

temperature (T, °C), time (t, h) O₂ pressure (PO₂, bar) and catalyst mass (M_{cat}, mg). Statistical validation of the model using an ANOVA analysis of the model, showed to be significant for 95% confidence (P < 0.05) and presents a good fit to explain the variability of the response from the variables, with an R² of 0.984. The statistically significant variables according to the model are temperature (X1) and time (X2), with P-values < 0.05. For the second stage, a central circumscribed composite design (CCC) was used for three variables (T, t and M_{cat}) and three levels (with star points). The model was analyzed and statistically validated by ANOVA, which was significant for 95% confidence and had an R² of 0.948, ensuring an adequate fit to the data. As a result, the significant independent variables (P < 0.05) were the quadratic terms temperature (X1²), time (X2²), and catalyst mass (X3²). The optimum conditions to obtain 77.0 % phenethoxybenzene conversion were a temperature of 137 °C, time of 3.5 h and catalyst mass of 200 mg. Finally, the experimental validation of the mathematical model yielded an experimental conversion value (%) of 76.7 ± 0.2. Furthermore, depolymerization was confirmed by GPC with the decrease of the Mw molar mass distribution from 7.34 kDa to 1.97 kDa, a decrease of the PDI polydispersity index from 6 to 3 was also detected. Also, the successful cleavage of the β-O-4 bond was verified by GC-MS analysis of the reaction products. Finally, the optimization approach through the experimental design of the operational variables for the catalytic oxidation reaction of phenethoxybenzene with the Keggin-type catalyst (TBA)₅[PMo₁₀V₂O₄₀] proved to be a useful tool in the design of a catalytic system for the oxidation of phenethoxybenzene with Keggin-type polyoxometalate catalysts, with a view to the valorization of lignin. The characteristics studied above, clearly demonstrate the effects of the structural features of the Keggin-type POMs on the catalytic activity in the selective catalytic oxidation reaction of lignin model substrates.

ÍNDICES

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	V
ABSTRACT	VIII
ÍNDICES	X
TABLA DE CONTENIDO	XI
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	XIV
ÍNDICE DE TABLAS	XVII

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

1. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.	2
1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.2 HIPÓTESIS	18
1.3 OBJETIVOS	19
1.3.1 Objetivo general	19
1.3.2 Objetivos específicos	19

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2. METODOLOGÍA.	21
2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	21
2.1.1 SÍNTESIS DE LOS HETEROPOLICOMPUESTOS [N(BUTIL)₄]₃[PMO₁₂O₄₀]-TBA₃PMO Y [N(BUTIL)₄]₃[PW₁₂O₄₀]-TBA₃PW.	21
2.1.2 SÍNTESIS DE [N(BUTIL)₄]_(3+X)[PV_XMO_{12-X}O₄₀] CON X=1 (TBA)₄PMOV Y X=2 ((TBA)₅PMOV₂.	21
2.1.3 SÍNTESIS DE [N(BUTIL)₄]_(3+X)[PV_XW_{12-X}O₄₀] CON X=1 (TBA)₄PWV Y X=2 (TBA)₅PWV₂.	22
2.1.4 CARACTERIZACIÓN.	22
2.2 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOL BENCÍLICO	23
2.3 REUSO CATALÍTICO	25
2.4 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN	25
2.5 OPTIMIZACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENETOXIBENCENO MEDIANTE MODELAMIENTO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA	26
2.5.1 MATERIALES	26
2.5.2 CONDICIONES DE REACCIÓN	26
2.5.3 METODOLOGÍA ANALÍTICA	27
2.5.3.1 CONVERSIÓN DE FENETOXIBENCENO	27
2.5.3.2 DETERMINACIÓN DE LIGNINA KRAFT	28

Oxidación catalítica de compuestos modelo de Lignina con enlace β-O-4 utilizando POMs con estructura tipo-Keggin.

2.5.3.2.1 EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE REACCIÓN EN LA DESPOLIMERIZACIÓN DE UNA LIGNINA KRAFT COMERCIAL.	28
2.5.3.2.2 DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS.	28
2.5.4 DISEÑO EXPERIMENTAL	29
2.5.4.1 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA SELECCIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS	30
2.5.4.2 DISEÑO DE OPTIMIZACIÓN	31

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 SÍNTESIS DE MATERIALES	37
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	38
3.3 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOL BENCÍLICO	49
3.4 REUSO CATALÍTICO	55
3.5 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN	58
3.6 ESTUDIO COMPARATIVO EN OXIDACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO	59
3.7 OPTIMIZACIÓN MEDIANTE MSR DE VARIABLES DE REACCIÓN Y VALIDACIÓN DEL MODELO.	60
3.7.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.	60
3.7.1.1 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA SELECCIÓN DE VARIABLES SIGNIFICATIVAS.	60
3.7.1.2 DISEÑO DE OPTIMIZACIÓN.	62

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	79
4.1 CONCLUSIONES	80
4.2 PERSPECTIVAS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

CAPÍTULO V. NOMENCLATURA

5. GLOSARIO	83
-------------	----

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS.

6. REFERENCIAS	86
----------------	----

CAPÍTULO VII. PUBLICACIONES

7. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS	111
7.1 PUBLICACIONES DIRECTAMENTE RELACIONADAS CON LA TESIS DOCTORAL	111
7.2 OTRAS PUBLICACIONES	111
7.3 CONGRESOS Y PONENCIAS	113
7.4 PARTICIPACION EN PROYECTOS	113

CAPÍTULO VIII. ANEXOS

8. ANEXOS	116
8.1 ESTUDIO TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.	116
8.1.1 METODOLOGÍA	116
8.1.1.A SÍNTESIS	116
8.1.1.B CARACTERIZACIÓN	117
8.1.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	118
8.1.2.A SÍNTESIS	118
8.1.2.B CARACTERIZACIÓN	120
8.2 CONCLUSIONES	129

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES XIV

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

- FIGURA 1.1** ESQUEMA DE LA UBICACIÓN DE LA LIGNINA EN LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA [164]. 3
- FIGURA 1.2** A) REPRESENTACIÓN DE UN MODELO DE LIGNINA; B) REPRESENTACIÓN ENLACE B-O-4 5
- FIGURA 1.3** REPRESENTACIÓN POLIÉDRICA DE UN POM TIPO KEGGIN. 7

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

- FIGURA 2.1** ESQUEMA DEL REACTOR DE OXIDACIÓN CATALÍTICA SEMI-BATCH. 27
- FIGURA 2.2** DISEÑO COMPUESTO CENTRAL CIRCUNSCRITO, CCC, PARA LAS TRES VARIABLES (PUNTOS ESTRELLA NO ESTÁN INCLUIDOS). 33

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

- FIGURA 3.1** COLORES DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS: (A) $(TBA)_3PW$; (B) $(TBA)_4PWV$; (C) $(TBA)_5PWV_2$. 37
- FIGURA 3.2** ESPECTROS FT-IR DE SALES TBA DE POLIOXOMETALATOS DE TIPO KEGGIN PUROS Y V-SUSTITUÍDOS DE MO- (A) Y W- (B). 40
- FIGURA 3.3** PATRONES DE DRX DE POLIOXOMETALATOS DE TIPO KEGGIN PUROS Y SUSTITUÍDOS CON V DE MO- (A) Y W- (B). EL SÍMBOLO ROJO REPRESENTA LA COMPARACIÓN ENTRE DIFRACTOGRAMAS EQUIVALENTES CON LAS FICHAS JCPDS. 42
- FIGURA 3.4** ESPECTROS DRS UV-VIS DE POLIOXOMETALATOS DE MO-TIPO-KEGGIN PUROS Y SUSTITUÍDOS POR V. 43
- FIGURA 3.5** DIAGRAMAS TGA DE POLIOXOMETALATOS TIPO-KEGGIN PUROS Y SUSTITUÍDOS CON V DE MO (A) Y W (B). 46
- FIGURA 3.6** ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE N_2 DE POLIOXOMETALATOS TIPO-KEGGIN PUROS Y SUSTITUÍDOS CON V DE MO- (A) Y W- (B). 48
- FIGURA 3.7** LAS IMÁGENES SEM DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS DE LA SERIE MO (A) $(TBA)_3PMO$; (B) $(TBA)_4PMOV$; (C) $(TBA)_5PMOV_2$. 48

-
- FIGURA 3.8** CROMATOGRAMA HLPC-DAD DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO A LAS 4 H. EL BENZALDEHÍDO FUE EL ÚNICO PRODUCTO DE REACCIÓN, CONFIRMADO POR GC-MS. **49**
- FIGURA 3.9** CONVERSIONES TOTALES A) (%), BARRAS DE COLOR) Y CONSTANTES DE VELOCIDAD B) (S^{-1} , BARRAS GRISES) DE LA OXIDACIÓN AERÓBICA EN FASE LÍQUIDA DE ALCOHOL BENCÍLICO A 4H PARA CATALIZADORES PUROS Y SUSTITUIDOS DE MO- Y W (N=3). **50**
- FIGURA 3.10** CINÉTICAS DE CONVERSIÓN (%) PARA LA OXIDACIÓN AERÓBICA EN FASE LÍQUIDA DEL ALCOHOL BENCÍLICO A LO LARGO DEL TIEMPO PARA LOS CATALIZADORES DE MO Y W PUROS Y SUSTITUÍDOS CON V. **51**
- FIGURA 3.11** GRÁFICO DEL ANÁLISIS CINÉTICO DE PRIMER ORDEN PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN AERÓBICA EN FASE LÍQUIDA DEL ALCOHOL BENCÍLICO, PARA LOS CATALIZADORES DE MO Y W PUROS Y SUSTITUÍDOS. **52**
- FIGURA 3.12** REUSO DE $PMOV_2$ A 4H, 5H, 6H, 7H. **56**
- FIGURA 3.13** ESPECTROS FT-IR (A) Y XRD (B) DEL CATALIZADOR $(TBA)_5PMOV_2$ REUTILIZADO (LÍNEA ROJA) Y FRESCO (LÍNEA VERDE), (C) ES LA MICROGRAFÍA SEM DEL CATALIZADOR $(TBA)_5PMOV_2$ REUTILIZADO. **58**
- FIGURA 3.14** GRÁFICO DE PARETO DE LOS EFECTOS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVOS. **62**
- FIGURA 3.15** (A) RESIDUALES VERSUS VALORES PREDICHOS Y (B) PROBABILIDAD NORMAL DE LOS RESIDUOS. **64**
- FIGURA 3.16** (A) SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA CONVERSIÓN CATALÍTICA (%) DEL FENETOXIBENCENO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA. (B) GRÁFICOS DE CONTORNO DE LA CONVERSIÓN (%) DEL FENETOXIBENCENO PREDICHOS A PARTIR DEL MODELO. AMBOS GRÁFICOS SE PRESENTAN A MASA DE CATALIZADOR (MCAT) CONSTANTE DE 200 MG. **67**
- FIGURA 3.17** CROMATOGRAMAS GPC DE LA LIGNINA KRAFT DE CONTROL (NEGRO) Y DE LA LIGNINA KRAFT TRATADA (ROJO). **70**
- FIGURA 3.18** CROMATOGRAMA GC-MS DEL PRODUCTO OBTENIDO DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA AEROBIA HIDROTERMAL DE LA LIGNINA Y ALGUNOS COMPUESTOS IDENTIFICADOS: 1. 1. MALONATO DE DIMETILO, 2. ÉSTER DIMETÍLICO DEL ÁCIDO 2-BUTENEDIOICO (Z)-, 3. ÉSTER METÍLICO DEL ÁCIDO BENZOICO, 4. ÉSTER METÍLICO DEL ÁCIDO P-HIDROXIBENZOICO, 5. 4-HIDROXI-3-METOXIBENZOATO DE METILO, 6. FENETOXIBENCENO, 7. 1-(2,4,6-TRIMETOXIFENIL)-2-PROPENO. (LISTA COMPLETA EN LA TABLA 3.12). **72**

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	78
CAPÍTULO V. NOMENCLATURA	82
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS.	85
CAPÍTULO VII. PUBLICACIONES	110
CAPÍTULO VIII. ANEXOS	115
FIGURA 8.1 COLORES OBTENIDOS PARA PMOV ₁ (A) AND PMOV ₂ (B).	119
FIGURA 8.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES: A) SÍNTESIS, B) SECADO, C) MOLIENDA, D) CALCINACIÓN, E) ETIQUETADO Y ALMACENAMIENTO.	120
FIGURA 8.3 ESTRUCTURA DEL HETEROPOLIIÓN DE KEGGIN Y DIFERENTES ÁTOMOS DE OXÍGENO.	121
FIGURA 8.4 ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE PMOV1 Y PMOV2 CALCINADOS A A) 200 °C Y B) 250 °C.	123
FIGURA 8.5 ESPECTROS DRX DE MATERIALES PMOV ₁ Y PMOV ₂ CALCINADOS A: A) 200°C Y B) 250°C.	124
FIGURA 8.6 EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN DE V(V) DENTRO DE LA UNIDAD KEGGIN EN EL ESPECTRO DRS, PARA MUESTRAS CALCINADAS A 200 °C.	126
FIGURA 8.7 ESPECTRO FT-IR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA DE HETEROPOLIÁCIDO PMOV1 A 250° C.	127
FIGURA 8.8 ISOTERMAS ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ A -196°C DE PMOV1 Y PMOV2 PARA A) 200°C Y B) 250°C.	128

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

TABLA 2.1	VARIABLES Y NIVELES USADOS EN LA METODOLOGÍA DE CRIBADO.	30
TABLA 2.2	DISEÑO DE CRIBADO FACTORIAL FRACCIONADO Y RESPUESTA OBTENIDA.	31
TABLA 2.3	VARIABLES Y NIVELES USADOS EN LA METODOLOGÍA DE OPTIMIZACIÓN, MEDIANTE UN DISEÑO CCC.	34
TABLA 2.4	DISEÑO OPTIMIZACIÓN COMPUESTO CENTRAL CIRCUNSCRITO (CCC) Y RESPUESTA OBTENIDA.	35

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

TABLA 3.1	ANÁLISIS DE METALES EN LOS CATALIZADORES PUROS Y SUSTITUÍDOS DE MO- Y W- DETERMINADOS POR ICP-MS.	38
TABLA 3.2	ANÁLISIS CHN DE LOS CATALIZADORES PUROS Y SUSTITUÍDOS CON V DE MO Y W MEDIANTE ANÁLISIS ELEMENTAL.	39
TABLA 3.3	BANDAS FT-IR CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES DE MO Y W PUROS Y SUSTITUÍDOS CON V.	41
TABLA 3.4	ENERGÍA DE BORDE DE ABSORCIÓN DE LOS CATALIZADORES PUROS Y SUSTITUÍDOS DE MO Y W.	44
TABLA 3.5	PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES PUROS Y SUSTITUÍDOS DE MO Y W.	47
TABLA 3.6	RENDIMIENTOS CATALÍTICOS EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO SOBRE DIVERSOS CATALIZADORES.	59
TABLA 3.7	ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA) PARA LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL DISEÑO DE CRIBADO FACTORIAL FRACCIONADO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS VARIABLES ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS EN LA CONVERSIÓN DE FENETOXIBENCENO.	60
TABLA 3.8	RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE REGRESIÓN DEL MODELO POLINÓMICO DE PRIMER ORDEN PARA EL DISEÑO DE CRIBADO FACTORIAL FRACCIONADO.	62
TABLA 3.9	ANÁLISIS DE LA VARIANZA (ANOVA) PARA EL MODELO POLINÓMICO CUADRÁTICO.	63
TABLA 3.10	ANÁLISIS DE LOS COEFICIENTES DE LA REGRESIÓN DEL MODELO POLINÓMICO DE SEGUNDO ORDEN.	65

TABLA 3.11	VALORES OBTENIDOS A PARTIR DE LA OPTIMIZACIÓN MEDIANTE MSR.	68
TABLA 3.12	COMPARACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO ESTUDIADO CON OTROS REPORTADOS EN BIBLIOGRAFÍA PARA LA OXIDACIÓN DEL ENLACE B-O-4 EN COMPUESTOS MODELO.	69
TABLA 3.13	RESULTADOS DE LAS LIGNINAS ACETILADAS DE PESO MOLECULAR MEDIO (MW), NÚMERO MEDIO (MN) E ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD, PDI (MW/MN) Y SUS DESVIACIONES ESTÁNDAR (DE).	71
TABLA 3.14	IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS DE LA DEPOLIMERIZACIÓN CATALÍTICA DE LA LIGNINA MEDIANTE GC-MS.	73
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS		78
CAPÍTULO V. NOMENCLATURA		82
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS.		85
CAPÍTULO VII. PUBLICACIONES		110
CAPÍTULO VIII. ANEXOS		
TABLA 8.1	CATALIZADORES SINTETIZADOS, GRADO DE SUSTITUCIÓN Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.	121
TABLA 8.2	ÁREA SUPERFICIAL, DIÁMETRO MEDIO DE PORO Y VOLUMEN DE PORO DE HYPMO12-XVXO40; X = 1,0 Y 2,0 A 200°C Y 250°C.	129

**CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y
OBJETIVOS.**

1. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

1.1 INTRODUCCIÓN

De acuerdo con el resumen del V Reporte de Evaluación del Grupo de Trabajo I del Panel Intergubernamental en Cambio Climático (IPCC) se establece que: “La influencia humana en el sistema climático es clara. Esto es evidente en el incremento en las concentraciones de gases invernadero en la atmósfera, forzamiento radiativo positivo, calentamiento observado y entendimiento de los sistemas climáticos” [1]. Esta condición ha conseguido que el desarrollo y la explotación de recursos renovables no fósiles haya tenido una importancia creciente en los últimos años y, el uso de recursos basados en fósiles no sea justificable por razones prácticas, ambientales y socioeconómicas [2]. Es por que, para terminar con la dependencia de los combustibles fósiles, así como también de los hidrocarburos (principalmente aromáticos), ampliamente utilizados como fuente de precursores químicos, es que se han desarrollado diversas tecnologías basadas en recursos renovables, algunas de ellas en biomasa, que sean competitivas y de bajo costo.

Debido a las características únicas de la biomasa lignocelulósica, que es un recurso renovable, biodegradable y de fácil disponibilidad, es que en los últimos años ha ganado impulso la investigación enfocada en la explotación de este recurso [3] como materia prima para la obtención de energía limpia y productos químicos de valor agregado. La biomasa lignocelulósica, está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1.1). La celulosa es un polímero lineal de moléculas de glucosa con enlaces éter, la hemicelulosa contiene heteropolímeros compuestos principalmente de monómeros de xilosa y manosa y la lignina es un polímero complejo tridimensional formada por la polimerización desordenada de monómeros de fenilpropano con sustituyentes hidroxilo o metoxilo. [4]

La celulosa y la hemicelulosa ampliamente utilizadas en la producción de papel y bio-combustibles [5,7] y la lignina, el subproducto mayoritario de estas actividades

industriales nunca ha sido utilizada eficientemente para la generación de productos, proceso diferente a la generación de bioenergía. Anualmente en el mundo se producen 1,5-1,8 billones de toneladas de lignina como desecho industrial, del cual menos del 2% se utiliza eficientemente [4].

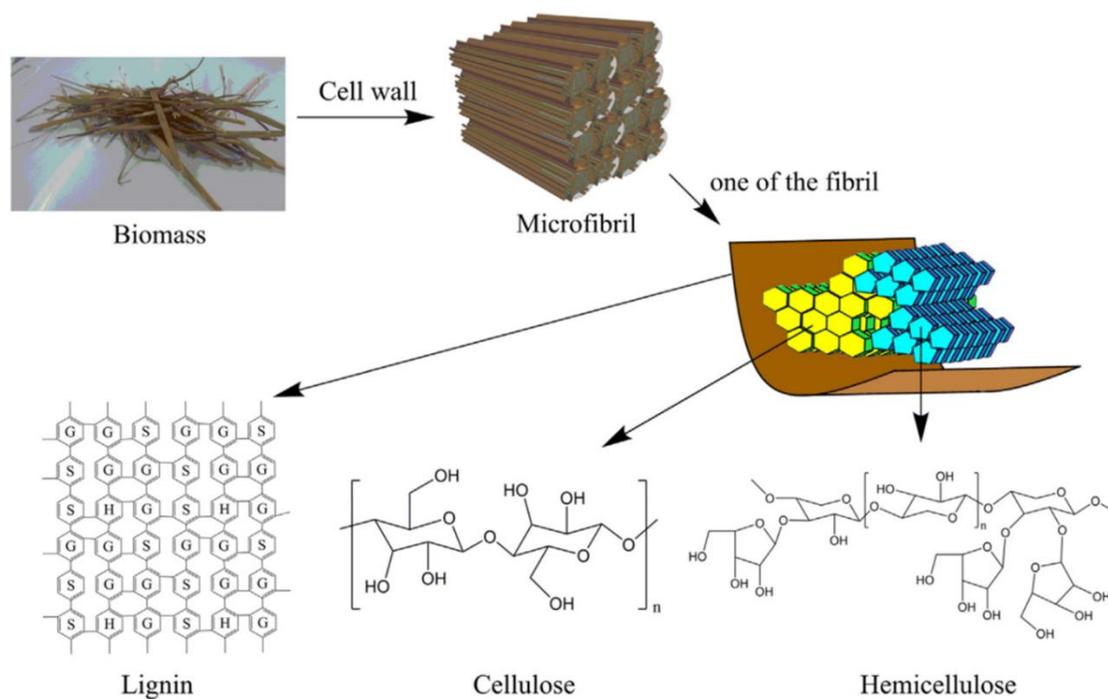


Figura 1.1 Esquema de la ubicación de la lignina en la biomasa lignocelulósica [161].

La mayor parte los residuos de lignina se desechan o se queman como combustible de bajo grado, lo cual no sólo es un desperdicio de recursos, sino que también genera un grave problema de contaminación ambiental. Paradójicamente, la lignina representa la única fuente renovable de productos químicos aromáticos Figura 1.2A y la segunda mayor fuente renovable de carbono. Por lo tanto, la conversión directa y eficiente de lignina a moléculas discretas, compuestos aromáticos de baja masa molar o moléculas plataforma monoméricas para la producción de polímeros es un gran desafío y una interesante

oportunidad a futuro. Conseguir valorizar residuos de lignina mediante una transformación catalítica hacia productos de alto valor agregado que puedan reemplazar productos derivados de los combustibles fósiles es una apuesta a futuro.

Dado que la lignina es una macromolécula compleja con una gran variabilidad en los tipos de enlace, el diseño de un catalizador específico para transformarla es una tarea compleja, y es necesario utilizar compuestos modelo de la estructura de la lignina que se va a estudiar, especialmente en sistemas catalíticos. Estos compuestos modelo son especialmente útiles en la elucidación de las vías de reacción de la lignina y son estructuras fenilpropánicas monoméricas y oligoméricas (principalmente diméricas) [6-8]. En la lignina, alrededor del 60-75% de los enlaces entre unidades estructurales corresponden a enlaces éter [6] y dentro de estos enlaces, el enlace éter de tipo β -O-4 (Figura 1.2B), significativamente más débil que el resto de los enlaces, corresponde al 45-62% de todos los modos de enlace. Es por esto que la mayoría de los estudios sobre los mecanismos de depolimerización catalítica de la lignina se centran en la ruptura del enlace β -O-4 [7]. A partir de esto, podemos establecer que la macromolécula de lignina es susceptible a una amplia gama de transformaciones químicas y sus reacciones de fragmentación pueden dividirse en craqueo catalítico, hidrólisis, reducción y oxidación.

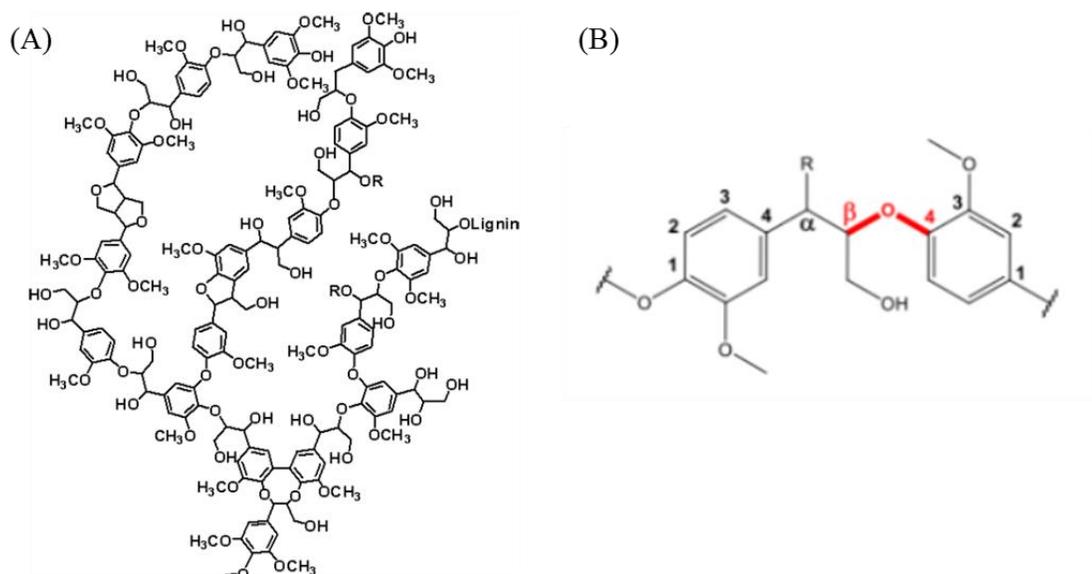


Figura 1.2 A) Representación de un modelo de lignina; B) Representación enlace β -O-4

Investigaciones recientes han establecido que el desarrollo de procesos catalíticos robustos y selectivos, diseñados específicamente para una conversión eficiente de la lignina serán claves y deberían tener un rol central en un programa de valorización de la lignina, a semejanza de los actualmente utilizados en la refinación del petróleo [9]. Entre las tecnologías necesarias para superar estas barreras tecnológicas, se propone la catálisis oxidativa selectiva para la obtención de monómeros oxidados de lignina como siringaldehído, vainillina y ácido vainílico [10]. Para la valorización oxidativa de la lignina o de un compuesto modelo, se han reportado distintos métodos tanto biológicos (biomiméticos y enzimáticos), como químicos para la catálisis oxidativa. Los métodos químicos pueden agruparse en: catálisis ácida, catálisis básica, catálisis por metales, catálisis asistida con líquidos iónicos y catálisis asistida por fluidos supercríticos [2,11,12]. En los catalizadores para reacciones biomiméticas se incluyen las metaloporfirinas, las metaloporfirinas inmovilizadas [13], sistemas con mediadores [14]. Para los sistemas enzimáticos se utilizan lacasas, peroxidasas y enzimas inmovilizadas

[2]. Finalmente, dentro de los sistemas químicos, un grupo ampliamente estudiado son los sistemas metálicos. Diversos sistemas metálicos se han reportado para la valorización oxidativa de la lignina tales como metiltrioxorhenio (MTO) [15], complejos salen [M (salen)][16] y los polioxometalatos (POMS) [10]. Estos últimos años, se han estudiado muchos catalizadores para este fin y, entre ellos, los polioxometalatos han llamado la atención y se han revelado muy activos para la oxidación de diversas moléculas objetivo [11]. Los polioxometalatos POMs son agregados aniónicos que pueden presentar diversas estructuras. Estos agregados consisten en cationes de metales d^0 , específicamente W(VI), Mo (VI), V(V) y Nb (V) y aniones de oxígeno ordenados en unidades octaédricas MO_6 [17]. Los POMs pueden clasificarse en dos categorías: isopolioxometalatos, también denominados homopolioxometalatos, constituidos por oxígeno y un sólo metal, como por ejemplo el $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ con estructura Lindqvist; y heteropolioxometalatos, como por ejemplo $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ con estructura primaria tipo Keggin, que contiene un nuevo tipo de átomo, denominado *heteroátomo*. Cabe destacar que en la bibliografía los términos polioxometalato o polioxoanión se usan indistintamente [18]. Las principales características de los POMs, tales como bajo costo y que pueden ser manipuladas algunas de sus propiedades tales como acidez, solubilidad, estabilidad térmica y potencial redox [19,20] los hacen muy atractivos para su uso como catalizadores en reacciones ácidas y redox. [21,22]

Una de las familias de POMs más estudiada es la de los heteropolioxoaniones con estructura tipo Keggin. El primer heteropolianión fue preparado por Berzelius en 1826, que obtuvo un precipitado cristalino amarillo, mediante acidificación de una solución de molibdato y fosfato [23]. Un siglo más tarde, en 1933, Keggin determinó mediante XRD la estructura de un compuesto similar al reportado por Berzelius, el anión politungstato de fórmula $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, nombrado como con una estructura tipo Keggin [24]. Actualmente, a los compuestos de fórmula general $XM'_aM''_{12-a}O_b^{m-}$ donde X^{n+} corresponde a un heteroátomo, generalmente elementos del grupo principal (B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{5+} , P^{5+} , As^{5+}) o un metal de transición (Cu, Fe, Co) del bloque d- o p- se les denomina compuestos Tipo Keggin [17]. Los elementos M' y M'' son centros metálicos o átomos periféricos d^n y d^0

respectivamente, principalmente Mo^{6+} y W^{6+} y el factor $m=8-n$, siendo n el estado de oxidación de X . La estructura básica de este heteropolianión, que se muestra en la Figura 1.3, consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por una red compacta de doce octaedros MO_6 . Estos octaedros están organizados en cuatro grupos M_3O_{13} , formados por tres octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común, que es también el vértice del tetraedro central [25].

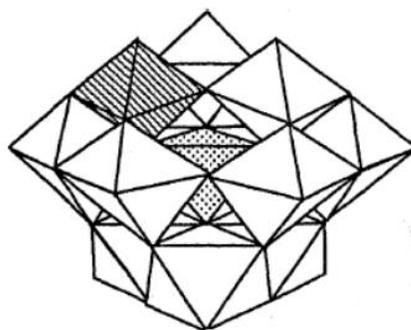


Figura 1.3 Representación poliédrica de un POM tipo Keggin.

Otra ventaja de los compuestos tipo Keggin para ser utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación [26], así como también para procesos de delignificación oxidativa [2] reside en su naturaleza química. Estos heteropolioxianiones tipo Keggin pueden ser reducidos reversiblemente por uno o más electrones y, el catión metálico d^0 puede ser sustituido por otro ión metálico generando una multitud de POMs con un amplio rango de propiedades físicas y químicas [17]. Es necesario señalar que no hay una única forma de llamar a estos compuestos, ya que el compuesto $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ puede llamarse ácido dodecamolibdofosfórico, ácido fosfomolibdico, fosfomolibdato de trihidrógeno, o dodecamolibdofosfato para el anión [18]. Otra de las propiedades de los POMs de estructura Keggin que los hace interesantes como catalizadores es el tamaño nanométrico en su estructura primaria (entre 1,0 y 1,2 nm [27]), elevada masa molar, entre 1.000 -

10.000 Da. y elevada carga iónica. Los POMs clasifican como electrolitos fuertes, termoestables en aire y baja volatilidad en condiciones normales. Otra característica de los POMs es que presentan una estructura molecular similar tanto en fase sólida como en fase líquida y en su forma ácida se disuelven con facilidad en agua y solventes polares. Es de destacar que se pueden sintetizar por diferentes métodos de bajo costo [28].

Los heteropoliácidos (HPAs) son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones. Estos HPAs presentan una baja densidad de carga sobre la superficie de las moléculas esféricas, debido a que la carga negativa del heteropolianión se encuentra distribuida sobre la gran cantidad de átomos que lo constituyen. De esta manera, la carga negativa no se encuentra completamente sobre la superficie externa del anión, debido a la presencia de los dobles enlaces $M=O$, los que polarizan la carga negativa de los oxígenos hacia los átomos metálicos de carga positiva del interior de la estructura. A causa de esta deslocalización de la carga, el heteropolianión presenta una acidez Brönsted relativamente alta, 100 veces mayor que el ácido sulfúrico en estado sólido o en medio no acuoso y mayor los sólidos ácidos clásicos como alúmina, sílice alúmina y zeolitas [29]. Por otro lado, los HPAs poseen una alta conductividad de protones a temperatura ambiente, comparable a la de un ácido mineral tradicional. En disolución acuosa los HPAs están completamente disociados, con una fuerza ácida que depende levemente de su composición. Los ácidos más fuertes en la serie de Keggin son el $H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$ con valores de pK_1 de 1,6 y 2,0, respectivamente [30].

Análisis de ^{17}O RMN permitieron establecer que la ubicación de los protones en los HPAs en solución de acetonitrilo tiene lugar principalmente sobre los átomos de oxígeno-puente entre dos átomos metálicos. En el estado sólido, si el mismo está altamente hidratado, los protones se encuentran como $H_5O_2^+$ y forman parte de la estructura cristalina. En el caso de los sólidos deshidratados lo H^+ se encuentran predominantemente sobre los oxígenos $W=O$ [31].

Los polioxometalatos formados con los primeros metales de transición (V, W, Mo, Nb) en su estado de oxidación más alto, sin electrones d (configuración d^0), son resistentes a

la oxidación y presenta una gran facilidad de reducción en forma reversible. Los HPAs Keggin pueden aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse. La reducción reversible con uno o dos electrones produce los denominados “heteropolyblue”, productos de color azulado que conservan su estructura original y los electrones adicionados se encuentran deslocalizados en ciertos átomos o uniones de la estructura Keggin [32]. Cálculos de química computacional realizados para sistemas totalmente oxidados como $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, indican que debido a la elevada carga el proceso de añadir un electrón cuando el anión está aislado es altamente endotérmico, con un potencial de reducción superior a 3 eV. Los orbitales del anión se estabilizan mediante las moléculas de disolvente cuando la reacción ocurre en disolución o mediante los contraiones, si se encuentra en estado sólido. Por lo tanto, su afinidad electrónica se vuelve positiva generando compuestos altamente oxidantes. Por otro lado, los procesos de reducción multielectrónica irreversibles producen la descomposición del heteropolianión [33]. Estas características le confieren a los POMs importantes propiedades redox cuando se utilizan como catalizadores.

Asimismo, estudios de ^{17}O RMN, permitieron establecer que el grado de hidratación de un POM con estructura tipo Keggin, puede llegar hasta 50 moléculas de agua por anión, lo que tiene un gran efecto en sus propiedades estructurales y ácidas [34]. En su forma hidratada los compuestos tipo Keggin son solubles en disolventes orgánicos polares como alcohol, éter y acetona, mientras que los HPAs anhidros son muy poco solubles. Para reacciones en disolventes orgánicos se prefiere utilizar como catalizadores a los HPAs hidratados [34]. Por otro lado, debido a que la carga negativa del heteropolianión se encuentra distribuida entre el gran número de oxígenos externos, se obtiene una acidez Brønsted muy elevada, comparable con los superácidos. La fuerza ácida y el número de sitios ácidos depende del contenido de agua [35].

Dependiendo del grado de hidratación se pueden reconocer en los HPAs dos tipos de protones: protones hidratados no localizados y protones fijos [36]. Algunos autores

postulan que la localización más probable de los protones durante la eliminación de agua es la cercana al oxígeno más básico M-O-M [37].

No obstante, el amplio rango de hidratación que puede adoptar un HPA, una de las formas más estable de los compuestos Keggin es la hexahidratada, con dos moléculas de agua por cada protón, formándose especies $[H_5O_2]^+$ en la estructura secundaria [38]. Por otro lado, el agua puede participar en numerosas reacciones ya sea como producto en la reacción de deshidratación de alcoholes, como reactivo en la reacción de hidratación de alquenos, y en otras reacciones en que no participa como reactivo o producto influye en la estructura secundaria y primaria del HPA por formación de éteres terciarios [35]. A pesar de la estabilidad de la estructura primaria (heteropolianión), la estructura secundaria (heteropolianiones unidos mediante hidrógenos) es preferentemente móvil, debido a la interacción con moléculas polares (como H_2O) que se adsorben en los cristales del HPA. La deshidratación del HPA modifica la fuerza ácida, que no sólo tiene influencia en la actividad catalítica, sino también en la selectividad de la reacción cuando el HPA actúa como catalizador ácido [35]. Por lo tanto, la elevada fuerza ácida de los HPAs, en estado sólido y en disolución, puede incrementarse por la deshidratación de los protones durante la eliminación del agua de hidratación, proceso reversible con un cambio en el volumen de la celda Keggin [35]. Los HPAs sólidos desprovistos del agua de cristalización, absorben fácilmente las moléculas polares que ingresan en los cristales y forman monómeros protonados u oligómeros [39], con gran aplicación en Catálisis Heterogénea.

Los POMs han sido estudiados en áreas como la fotodegradación [40], la medicina [41] y la ciencia de los materiales [21] y un área donde su crecimiento sigue en alza es en la catálisis heterogénea [42], en la que se aprovecha tanto su naturaleza ácida como su poder oxidante. La capacidad de los POMs como catalizadores se debe a su habilidad para donar y aceptar electrones, y a su estabilidad en un amplio rango de condiciones de reacción. También son interesantes tanto a nivel académico como industrial por aspectos económicos y ambientales, ya que pueden utilizarse junto con agentes oxidantes

promovidos por la Química Verde, como son oxígeno molecular O_2 y peróxido de hidrógeno H_2O_2 [43].

Debido a que los HPAs son no corrosivos, fáciles de manipular, reutilizables y de acuerdo a las condiciones de reacción, altamente selectivos, minimizando la presencia de reacciones secundarias[30], se han utilizado en reemplazo de los ácidos convencionales, orgánicos e inorgánicos, en muchas reacciones de fase líquida [44]. Por otro lado, las propiedades redox de los HPAs los hacen muy buenos catalizadores para reacciones de oxidación y deshidrogenación de moléculas orgánicas [45] con un mecanismo general de oxidación, reversible del tipo de transferencia de un electrón [46], donde el oxidante puede ser O_2 , O_3 o H_2O_2 .

Se ha reportado el uso de HPAs en diversas reacciones, como catalizadores ácidos en la hidratación de alquenos [47], deshidratación de alcoholes [48], polimerización de tetrahidrofurano [49], esterificación de alcoholes [50]. Respecto al uso de los HPAs como catalizadores redox, se reporta oxidación de ciclohexenos [51], epoxidación de alquenos [43] y desulfuración de combustibles, mediante catálisis oxidativa [52].

De todos los HPAs, los fosfotungstos y fosfomolibdatos son los más utilizados como catalizadores en procesos oxidativos, siendo los de Mo más efectivos que los de W en reacciones de oxidación debido a su mayor potencial de reducción [39]. El ión Mo^{6+} tiene configuración electrónica d^0 , y el ión Mo^{5+} tiene configuración d^1 , ambos con número de coordinación 6 y geometría octaédrica [53]. Algunas propiedades de los HPAs, tales como estabilidad térmica y área superficial, pueden modificarse cambiando el heteroátomo o los átomos constituyentes. De igual forma, las propiedades varían convirtiendo a los HPAs en sus sales, intercambiando el protón por algún catión metálico u orgánico [55]. Los metales periféricos o *addenda* M^{6+} pueden ser substituidos por otros iones metálicos, generando así diversos aniones, con un gran número de isómeros, esto implica que la actividad catalítica de los fosfomolibdatos puede mejorarse mediante la sustitución por metales con propiedades redox [54]. Se ha reportado que varios elementos de la tabla periódica se han incorporado en la estructura de los POMs de estructura Keggin,

reemplazando uno o más átomos *addenda* [56]. Los compuestos mixtos resultantes son la base para la formación de superestructuras.

La estructura electrónica de los POMs sustituidos es compleja, ya que depende de la localización-deslocalización de los electrones en los centros metálicos, ya sean sobre los átomos sustituidos o en el metal M^{+6} . Por otro lado, el acoplamiento magnético cuando hay más de un electrón y la diferencia de basicidad entre los distintos ligandos de tipo oxo generan cambios en las propiedades de oxidación/reducción, especialmente útiles en la catálisis homogénea y heterogénea [42].

El vanadio es uno de los elementos más utilizados para reemplazar al W o Mo en compuestos con estructura Keggin. La incorporación de V en los POMs aumenta la carga negativa del polianión y modifica la estabilidad a pH más altos, de gran importancia en procesos catalíticos y electrocatalíticos [57].

Cuando se incorpora vanadio al ácido fosfomolibdico, se producen cambios en las propiedades químicas y espectroscópicas. Mostrando características únicas en oxidaciones debido a su carácter bifuncional, que surge de la naturaleza redox del vanadio y del carácter tanto ácido como oxidativo de la estructura Keggin del fosfomolibdato PMo ($PMo_{12}O_{40}$)³⁻ [39]. La sustitución de Mo^{6+} por V^{5+} en el polianión aumenta el potencial de oxidación del POM, como resultado del electrón extra en el V [58]. Esta mayor tendencia a reducirse del fosfomolibdovanadato PMoV ($PMo_{11}V_1O_{40}$)⁴⁻, respecto a PMo, fue comprobada mediante voltamperometría cíclica [59].

La oxidación de compuestos orgánicos se ve favorecida por la habilidad del V^{5+} de aceptar electrones del sustrato. El V^{4+} reducido puede volver a oxidarse con el oxidante apropiado cerrando el ciclo catalítico. Así los $[PMo_{(12-n)}V_nO_{40}]^{(3+n)-}$ con mayor n, tienen la propiedad de ser oxidantes multielectrónicos reversibles [60].

Los POMs que contienen vanadio incluido se han usado como catalizadores ambientalmente amigables en fase homogénea de para reacciones de oxidación tales como la hidroxilación de benceno, oxidación de tolueno y nitrobenzono, usando disoluciones

acuosas de peróxido de hidrógeno [61], oxidación de alcohol bencílico [62], oxidación de bencilos a aldehídos y ésteres por O₂ [63]. Por otro lado, el papel de la sustitución V en la estructura primaria POM se ha descrito en la oxidación de tolueno a fenol [64], tolueno a alcohol bencílico y aldehído [65] y alcohol bencílico a aldehído [66]. Frenzel y col., [67] estudiaron la oxidación de sulfuros a sulfonas utilizando compuestos de silicopolioxotungsto tipo Keggin (K₅(SiVXW₁₁O₄₀) con un contenido variable (1,2) de vanadio e informaron de que la incorporación de vanadio mejora la actividad catalítica en condiciones de reacción suaves.

La aplicación de PMoV como catalizador en transformaciones orgánicas ha sido menos estudiada debido a que el ión V⁵⁺ es el elemento con más poder oxidante y puede reducirse fácilmente a V⁴⁺ con la consecuente oxidación del sustrato orgánico, convirtiendo al HPA en un catalizador principalmente oxidante en lugar de ácido. Sin embargo, los catalizadores que contienen vanadio resultaron muy activos en la acilación de alcoholes bencílicos, en ausencia de solvente, con anhídrido acético [68], en que el HPA actúa no sólo como ácido Brønsted, sino también como ácido de Lewis. Importantes aplicaciones de PMo conteniendo V es el blanqueado de pulpa de madera por medio de ozono [69] y oxidación ambientalmente amigable de material lignocelulósico [70].

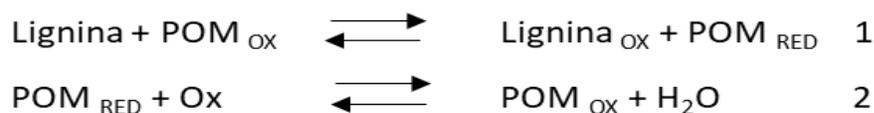
Se ha determinado que en los procesos catalíticos en que el sustrato se oxida y el V⁵⁺ del POM se reduce a V⁴⁺, el ciclo se completa con la re-oxidación del vanadio por medio de O₂ [71].

Cavani y col. [72] demostraron que el reemplazo de Mo por V aumenta el potencial de oxidación del POM debido a la reducibilidad del vanadio. El estado de oxidación de los centros de vanadio, en el anión Keggin, puede cambiar de V⁵⁺ a V⁴⁺ sin una desestabilización significativa de la unidad del POM. La capacidad de los centros de V para sustituir Mo en los compuestos PMoV puede explicarse por el radio iónico similar del átomo de vanadio dentro del anión vanadato, de 0,074 y 0,072 nm para V⁵⁺ y V⁴⁺, respectivamente, comparado con Mo⁶⁺ 0,062 nm. El vanadio puede actuar también como un promotor estructural en el catalizador facilitando la formación de la especie activa Mo-

O-V. Además, la flexibilidad estructural y la capacidad redox de los centros V pueden facilitar la participación directa de estos átomos en la activación de fase de oxígeno sobre el sitio activo del catalizador [73]. Se ha estudiado la incorporación de uno a tres átomos de vanadio en la estructura del heteropolianión [74], comprobando que las propiedades redox y la estabilidad térmica dependen del grado de sustitución de V [75].

Debido a las características anteriormente descritas de los POMs tipo Keggin, amplio rango de potenciales redox, alta acidez Brönsted, solubilidad, la posibilidad de ajustar las cargas moleculares durante la síntesis y su fácil regeneración por O₂, H₂O₂ u O₃, se han escogido como los más adecuados para su uso como catalizadores en procesos de delignificación oxidativa. Por otro lado, el diámetro similar a las unidades fenilpropanoides en la lignina (~ 1,1 nm) [19] es una característica adicional para utilizarlos con este fin.

La delignificación oxidativa mediante el uso de POMs tipo Keggin se ha descrito como una reacción redox en dos pasos: los POMs se reducen cuando la lignina se oxida (reacción 1), luego los POMs se re-oxidan con oxígeno, peróxido de hidrógeno u ozono (Ox). (reacción 2)



Por otro lado, los POMs, con un potencial de reducción suficientemente alto para oxidar la lignina, pero lo suficientemente bajo para la re-oxidación con oxígeno, son capaces de transferir electrones desde la lignina al oxígeno ($E^0_{\text{lignina}} < E^0_{\text{POM}} < E^0_{\text{Ox}}$), y actuar en forma similar a la enzima lignina-peroxidasa en los hongos de pudrición blanca [76]. Yoshikawa y col. [77] determinaron que la principal estrategia de degradación de lignina es la ruptura de los enlaces éter presentes en su estructura [78]. En un trabajo comparativo reciente Chatel y col. [79] reportaron que, en la depolimerización de la lignina con diversos

sistemas catalíticos basados en catálisis ácida, catálisis básica, catálisis con metales, asistida con líquidos iónicos y asistida con fluidos supercríticos, siendo la catálisis ácida es la más efectiva. Liu y col., [78] utilizan exitosamente el ácido tungstosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) para oxidar lignina alcalina, y concluyen que las características únicas del TPA, al funcionar como un catalizador ácido fuerte con acidez Brønsted y como catalizador redox, se deben a que la estructura tipo Keggin le otorga no sólo fuerza ácida, alta estabilidad térmica y un bajo potencial de oxidación, sino que también una fuerte acidez Brønsted. Para llevar a cabo esta reacción, se han estudiado reacciones en fase vapor y en fase líquida.

La oxidación catalítica de sustratos en fase vapor requiere altas temperaturas, lo que supone un elevado consumo de energía y una baja selectividad. Por lo tanto, la oxidación de la lignina en fase líquida es preferible porque puede superar los inconvenientes mencionados anteriormente [80]. Por otro lado, la elección del oxidante determinará la viabilidad y eficacia de los sistemas catalíticos. En la oxidación de lignina en fase líquida, el sistema aeróbico (O_2) se utiliza ampliamente como oxidante porque se ha demostrado que es un oxidante ideal para la oxidación catalítica de estos sustratos [67]. Además, el oxígeno molecular O_2 se ha considerado el oxidante más ecológico porque es amigable con el medio ambiente, barato, fácil de manejar, eficiente y el agua es el único subproducto [57,74]. El principal papel de la contracción en la química de los POMs es el control de la solubilidad a través de la estabilización electrostática del polioxoanión [81]. La modificación de los POMs con unidades orgánicas se ha aplicado como una estrategia eficaz para mejorar su actividad catalítica y la recuperación y reutilización del catalizador. Se han estudiado diversas contracciones orgánicas para la modulación de la solubilidad de los POMs, entre los cuales, podemos encontrar las sales de amonio: tetrametil (TM), tetrapropil (TP) y tetrabutil (TB). Los cationes de tetrabutil amonio se han utilizado durante muchos años para la precipitación de POM en disolventes orgánicos [81], y han demostrado un excelente rendimiento en términos de reacciones de oxidación catalítica [82,83].

Todos los antecedentes anteriormente mencionados nos proporcionarán información básica sobre el efecto del contenido de vanadio en las propiedades de oxidación y la actividad catalítica de las sales de tetraalquilamonio de los sistemas catalíticos de fosfomolibdatos y fosfotungstos [84-89]

Finalmente, en base a los antecedentes anteriormente expuestos, la **pregunta de investigación que se plantea es si es factible modificar las propiedades redox y ácido-base de los catalizadores POMs con estructura tipo Keggin, cambiando la composición cualitativa y cuantitativa de los metales de transición, con el fin de adecuarlos a la oxidación selectiva de la lignina**. Esto permitirá obtener la estructura más adecuada para obtener selectividad en la ruptura oxidativa y/o hidrolítica del enlace β -O-4, presente la lignina. De esta forma, en el primer capítulo de esta tesis se reportará la síntesis y caracterización de una serie de sales de tetrabutilamonio (TBA) de polioxoaniones de tipo Keggin con W (PWV) y Mo (PMoV) como átomos addenda mediante el método hidrotermal. Estos materiales preparados se caracterizarán mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR), reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis), análisis termogravimétrico (TGA), análisis elemental CHN, técnicas de fisisorción de N_2 y mediante las microscopías SEM-EDX y TEM para evaluar sus propiedades fisicoquímicas/texturales y correlacionarlas con sus propiedades catalíticas. Finalmente se estudiarán sus actividades catalíticas en la oxidación en fase líquida y aeróbica de alcohol bencílico (modelo lignina monomérico) a benzaldehído a 5 bar de O_2 y $170^\circ C$. También se estudiará la estabilidad en ciclos (3x) y la posible lixiviación de la fase activa al solvente de reacción. Luego, en el segundo capítulo se optimizarán las condiciones operacionales del catalizador en la reacción de oxidación catalítica del fenetoxibenceno como sustrato y modelo del enlace β -O-4. La optimización se realizará mediante el uso de metodología de superficie de respuesta, en una primera etapa se realizará un diseño de cribado factorial fraccionado donde se seleccionarán las variables (factores) operacionales estadísticamente significativas, para posteriormente ser optimizadas mediante el uso de un diseño compuesto central circunscrito (CCC). Posteriormente, estas condiciones se validarán experimentalmente

para probar el ajuste del modelo y se probarán en una disolución comercial de lignina. Los parámetros, óptimos, para este modelo serán ensayados en una muestra de lignina comercial para evaluar su aplicabilidad en muestras reales.

1.2 HIPÓTESIS

La sustitución de W(VI) y Mo (VI) por V(V) en los POMs con estructura tipo-Keggin de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ y sus respectivas sales de tetrabutilamonio, así como el grado de sustitución de V(V), permitirá mejorar su capacidad oxidante y/o ajustar su acidez. En consecuencia, se espera un aumento en la actividad catalítica para la ruptura hidrolítica y/o oxidativa del enlace β -O-4 en compuestos modelo y una muestra comercial de lignina.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Mejorar la actividad catalítica y selectividad de los POMs tipo Keggin de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ y sus respectivas sales de tetrabutilamonio, mediante la sustitución de W(VI) y Mo (VI) por V(V) para lograr una mayor eficacia en la oxidación catalítica del enlace β -O-4 en compuestos modelo de lignina y lignina comercial.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar sales de tetrabutilamonio de los POMs con estructura tipo-Keggin $[PVXW_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$ y $[PVXMo_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$ con el fin de obtener información detallada sobre sus propiedades físico-químicas y estructurales.
2. Evaluar la actividad catalítica, la selectividad y la estabilidad de los catalizadores obtenidos a partir de las sales de tetrabutilamonio $[PVXW_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$ y $[PVXMo_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$ (X=0, 1, 2) para la oxidación catalítica de un compuesto modelo, a fin de seleccionar el catalizador más efectivo para el proceso.
3. Optimizar variables operacionales de la reacción de oxidación catalítica con un compuesto modelo de lignina con enlace β -O-4 utilizando los catalizadores sales de tetrabutilamonio $[PVXW_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$ y $[PVXMo_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$; X=0, 1, 2 con alta actividad catalítica, selectividad y estabilidad.
4. Evaluar la reacción de valorización de una disolución comercial de la lignina con los catalizadores sales de tetrabutilamonio $[PVXW_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$ y $[PVXMo_{12-X}O_{40}]^{(3+x)-}$; (X=0, 1, 2) con la mayor actividad catalítica, selectividad y estabilidad en las condiciones operacionales óptimas.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2. METODOLOGÍA.

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

2.1.1 Síntesis de los heteropolícompuestos $[N(\text{Butil})_4]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ -TBA₃PMo y $[N(\text{Butil})_4]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ -TBA₃PW.

Los heteropolíácidos comerciales $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (99,9%, Merck, Alemania) y $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (99,9%, Merck, Alemania) se precipitaron como sus correspondientes sales orgánicas de tetrabutilamonio (TBABr, 99,5%, Merck, Alemania) según un procedimiento previamente reportado [21].

2.1.2 Síntesis de $[N(\text{Butil})_4]_{(3+X)}[\text{PV}_X\text{Mo}_{12-X}\text{O}_{40}]$ con X=1 (TBA)₄PMoV y X=2 (TBA)₅PMoV₂.

Las sales TBA (tetrabutilamonio) de los fosfomolibdovanadatos tipo-Keggin $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ (PMoV) y $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ (PMoV₂) se prepararon mediante un proceso hidrotermal [90,91]. En una síntesis típica para el monosustituído con V, se suspendió una mezcla estequiométrica de 0,01 mol de H_3PO_4 (85%, Merck, Alemania), 0,005 mol de V_2O_5 (99%, Merck, Alemania) y 0,11 mol de MoO_3 (99,5%, Merck, Alemania) en 150 mL de agua destilada. La mezcla se calentó y agitó a 80°C y 800 rpm en una placa caliente durante 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente y eliminar los molibdatos y vanadatos insolubles mediante filtración al vacío, la solución del heteropolíácido se calentó nuevamente a 60°C y se agregó bromuro de tetrabutilamonio (0,012 mol). La precipitación de la sal orgánica se observó inmediatamente (a 60°C). La sal orgánica obtenida se filtró a temperatura ambiente y se secó al vacío hasta peso constante ($\pm 0,002$ g). Para el disustituído con V, se utilizó 0,01 mol de V_2O_5 en la síntesis.

2.1.3 Síntesis de $[N(\text{Butil})_4]_{(3+X)}[\text{PV}_X\text{W}_{12-X}\text{O}_{40}]$ con $X=1$ $(\text{TBA})_4\text{PWV}$ y $X=2$ $(\text{TBA})_5\text{PWV}_2$.

Se prepararon fosfotungstovanadatos $[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ (PWV) y $[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ (PWV₂) mediante un proceso hidrotermal [92, 93]. En primer lugar, se preparó una solución de stock de vanadio (V) mezclando 0,25 moles de NH_4VO_3 (99%, Merck, Alemania) con 0,50 moles de NaOH (99,5%, Merck, Alemania) en 500 mL de agua destilada. A continuación, se agregó 0,0025 moles de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Merck, Alemania) a una solución acuosa de 0,019 moles de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Merck, Alemania) con agitación continua. La mezcla se ajustó a un pH de 2,8 con HCl (36% v/v, Merck, Alemania) goteando lentamente, mientras se agregaba 3,75 mL de la solución de stock de vanadio para PWV o 15,0 mL para PWV₂. La mezcla se calentó a 80°C durante 4 horas en una placa caliente. La solución resultante se enfrió y filtró para eliminar cualquier sal insoluble. Posteriormente, se calentó a 60°C y se agregó bromuro de tetrabutilamonio (0,012 moles) bajo agitación continua, observándose inmediatamente la precipitación de la sal orgánica. Las sales orgánicas resultantes se filtraron a temperatura ambiente y se secaron al vacío hasta obtener un peso constante.

2.1.4 Caracterización.

Los patrones de XRD se registraron a temperatura ambiente en un difractómetro D8 ADVANCE Bruker con geometría Bragg-Brentano utilizando un detector LYNXEYE XE-T y radiación de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en un rango de 2θ de 5-80° (paso = 0,015°, tiempo por paso = 0,15 s). La fuente de rayos X se operó con una tensión de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los espectros de FT-IR se registraron utilizando un espectrómetro Nicolet Nexus 470 en el rango de número de onda de 400-4000 cm^{-1} a temperatura ambiente, y se utilizaron pastillas de KBr. Los espectros DRS UV-visible se registraron

en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 Plus UV-Vis-NIR con un sistema de recolección de reflectancia difusa de haz simple Harrick Praying Mantis. Los espectros se registraron luego a temperatura ambiente en el rango de 190-1000 nm. Se utilizó un estándar de Reflectancia Difusa Spectralon® para medir los espectros de fondo. Los espectros DRS UV-visible se corrigieron en función del fondo y se normalizaron por la banda de absorción más intensa, y se utilizó la función Kubelka-Munk para mostrar los datos.

Se realizó un análisis TGA en un analizador termogravimétrico Iris TG 209F1 de NETZSCH en una atmósfera de N₂ en un rango de temperatura de 25-550°C utilizando 10-25 mg del sólido y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El análisis elemental CHN se realizó en un espectrómetro EA 2400 series II (Perkin Elmer, EE. UU.), y las mediciones se llevaron a cabo con muestras pesadas de 10-25 mg. Se realizaron medidas de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para la determinación de Mo, W y V en los materiales utilizando un espectrómetro de masas iCAP Q series ICP-MS (Thermo Scientific, EE. UU.). Las áreas específicas, el volumen y el diámetro de poro se evaluaron mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) utilizando las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP 2010 a -196°C en el rango de presión relativa de 0,01-0,99 (P/P₀). Las muestras fueron tratadas previamente a 150°C durante 3 horas. El área específica se calculó a partir de la rama de la isothermas de adsorción utilizando el método BET.

2.2 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOL BENCÍLICO

Se examinó la actividad catalítica de los sólidos obtenidos utilizando alcohol bencílico como sustrato de reacción. Los ensayos se realizaron en una atmósfera de O₂ en un reactor semicontinuo tipo Parr, utilizando metanol:agua (90:10 v/v) como solvente a una temperatura de 170°C durante 4 horas. En una reacción típica se añadieron al reactor 1 g

(0,01 moles) de alcohol bencílico, 100 mg del catalizador y 20 ml del solvente. Después de sellar el reactor, se purgó tres veces con O₂ (99,5%, Linde, Chile) y se presurizó con 5 bar del mismo gas para evitar la contaminación con otros gases. Finalmente, el reactor presurizado se calentó a 170°C (con una rampa de calentamiento de 10°C/min) y se ajustó la presión de O₂ a 5 bar. Se seleccionó una velocidad de agitación de 600 rpm para evitar un control de difusión no deseado durante la evaluación del rendimiento catalítico, esta velocidad se escogió a partir de sistemas catalíticos similares que descartaron la presencia de limitaciones difusionales [43,142] y también corresponde a la máxima velocidad operacional. El estudio se llevó a cabo para todos los catalizadores, tomando muestras en diferentes tiempos de reacción durante 4 h. Todos los productos de reacción se identificaron y cuantificaron basándose en normas comerciales. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron mediante el uso de un HLPC-DAD (Perkin Elmer, Flexar) con una composición de fase móvil de 0,1% de ácido acético glacial (A) y acetonitrilo (B) con una velocidad de flujo de 1,0 ml/min. La columna utilizada fue una Inertsil C18 ODS-3 (250 mm × 4,6 mm, 5 μm), y la longitud de onda de detección HPLC-DAD fue de 254 nm. Finalmente, los productos de reacción se confirmaron mediante GC-MS utilizando un sistema GC modelo 7890A (Agilent, EE. UU.) interconectado a un detector selectivo de masa de cuadrupolo único 5975C (detector de triple eje).

La conversión de alcohol bencílico (X_{BzOH}) y la selectividad hacia los productos ($S_{\text{productos}}$) fueron calculadas mediante el uso de curvas de calibración de acuerdo con lo siguiente:

$$X_{\text{BzOH}}(\%) = \frac{[\text{BzOH}]_i - [\text{BzOH}]_t}{[\text{BzOH}]_i} \cdot 100$$

Ec.2.1

$$S_{\text{productos}}(\%) = \frac{[\text{productos}]_t}{[\text{BzOH}]_i - [\text{BzOH}]_t} \cdot 100$$

El experimento de control se realizó igual que la reacción típica mencionada anteriormente, pero sin adición de catalizador. Los valores de las constantes de velocidad pseudo-primer orden (k') se calcularon mediante el ajuste de la ecuación de la constante de velocidad de primer orden para los valores de $\ln(C_{A0}/C_X)$ en función del tiempo (min) mediante un ajuste lineal, donde C_{A0} es la concentración inicial del sustrato, mientras que C_X es la concentración en un tiempo determinado para este mismo.

2.3 REUSO CATALÍTICO

La reutilización de los catalizadores fue evaluada en tres corridas consecutivas, utilizando las mismas condiciones de reacción empleadas en la oxidación del alcohol bencílico. El catalizador fue aislado de la mezcla de reacción después de cada corrida, lavado dos veces con etanol (2 mL), secado al vacío a 25°C hasta peso constante y luego reutilizado en un nuevo experimento. Para los experimentos de reutilización, la conversión y selectividad fueron evaluadas a las 4, 5, 6 y 7 horas con el propósito de evaluar la reproducibilidad del experimento. El sólido obtenido al final de los experimentos fue caracterizado por XRD, FT-IR y SEM.

2.4 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN

Para evaluar la posibilidad de lixiviación del catalizador al disolvente y determinar si se produce o no, se llevó a cabo un experimento adicional. En este experimento, se agregaron 100 mg del catalizador y 20 ml del disolvente al reactor, y se calentaron a 170°C. La presión de O_2 se ajustó a 5 bar y el tiempo de reacción fue de 3 h. Posteriormente, el sólido fue separado por filtración y el solvente fue utilizado en una nueva reacción con 0,01 moles de alcohol bencílico sin la adición de catalizador en las mismas condiciones utilizadas en la prueba de oxidación del alcohol bencílico (2.2).

2.5 OPTIMIZACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENETOXIBENCENO MEDIANTE MODELAMIENTO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

2.5.1 Materiales

El estándar de fenetoxibenceno (97%, AmBeed, IL. USA) y todos los solventes (Grado HPLC, Merck, Alemania) se utilizaron en su forma comercial sin modificaciones.

2.5.2 Condiciones de reacción

Los experimentos se realizaron en atmósfera de O₂ en un reactor semibatch de acero inoxidable con metanol:agua (90:10 v/v) como disolvente (Figura 2.1). En una reacción típica, se añadieron al reactor 1 g (0,01 mol) de fenetoxibenceno, el catalizador y 20 mL del disolvente. Posteriormente, para evitar la contaminación con otros gases, después de sellar el reactor se purgó tres veces con O₂ (99,5%, Linde, Chile) y se presurizó con el mismo gas. Finalmente, el reactor presurizado se calentó con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. La velocidad de agitación seleccionada fue de 600 rpm, para evitar un control difusivo indeseado de la reacción.

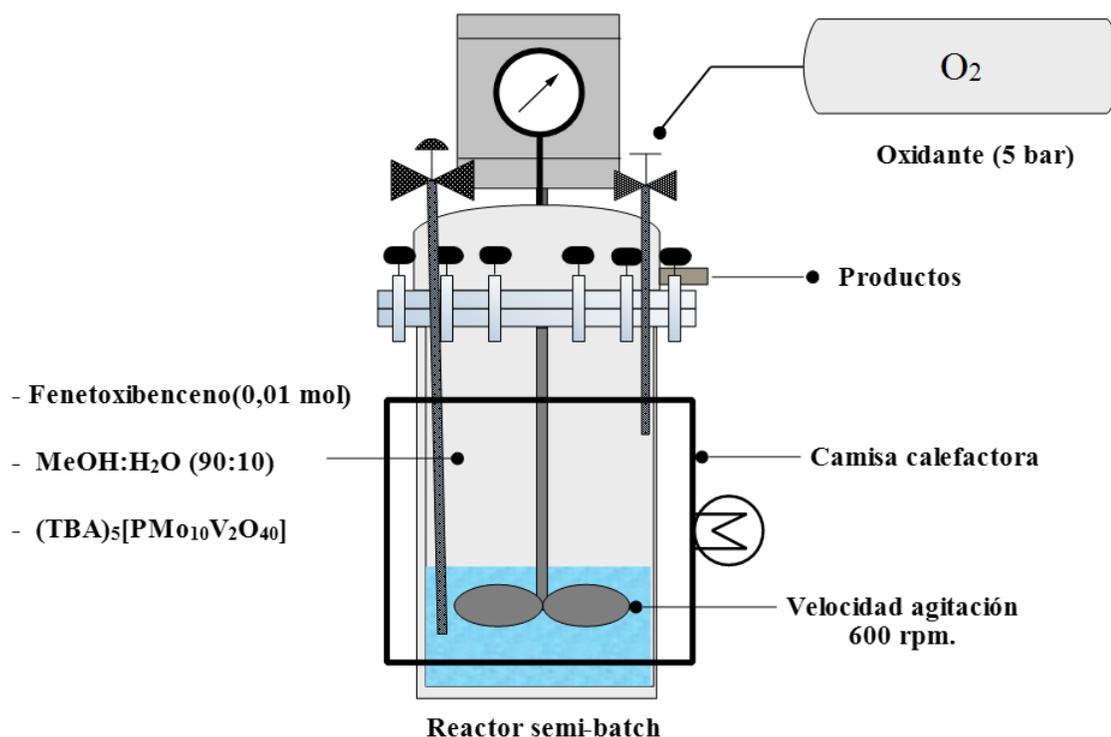


Figura 2.1 Esquema del reactor de oxidación catalítica semi-batch.

2.5.3 Metodología analítica

2.5.3.1 Conversión de fenetoxibenceno

La conversión de fenetoxibenceno se determinó utilizando un HPLC-DAD (Perkin Elmer, Flexar) con una composición de fase móvil de H₂O (A), acetonitrilo (B) y metanol (C) con un flujo de 1,0 ml minuto⁻¹. El gradiente fue: paso 1: 0-2 minutos A (50%), B (30%) y C (20%). Paso 2: 2-10 minutos A (10%), B (30%) y C (60%). Paso 3 :10-15 minutos A (10%), B (30%), C (60%). Paso 4: 15-20 minutos A (50%), B (30%) y C (20%). La columna utilizada fue una ZORBAX Eclipse XDB-C18, 80Å, 4,6 x 15 mm, 3,5 μm y la longitud de onda de detección fue de 260 nm. La conversión de fenetoxibenceno ($X_{\text{fenetoxibenceno}}$) se calculó (Ecuación 2.2) utilizando curvas de calibración como sigue:

$$X_{Fenetoibenceno} (\%) = \frac{[Fenetoibenceno]_i - [Fenetoibenceno]_t}{[Fenetoibenceno]_i} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.2}$$

2.5.3.2 Determinación de lignina Kraft

2.5.3.2.1 Evaluación de las condiciones óptimas de reacción en la despolimerización de una lignina Kraft comercial.

Se llevó a cabo un estudio para evaluar la depolimerización de una solución de lignina comercial utilizando el catalizador $(TBA)_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ en las condiciones operativas óptimas obtenidas a partir del uso de la metodología de optimización de la superficie de respuesta. En esta reacción, se añadieron 200 mg (1 mmol) del catalizador a 1 g de lignina Kraft (Sigma-Aldrich MO, EE. UU.), y 20 ml del disolvente al reactor y, posteriormente, se calentó a 137 °C. La presión de O_2 se ajustó a 5 bar, y el tiempo de reacción fue de 3,5 h.

2.5.3.2.2 Determinación de productos.

Para determinar el grado de depolimerización de la lignina Kraft, se comparó la distribución de masa molar de la muestra tratada con el sistema catalítico de la sección 2.3.2.1 con la muestra de lignina no tratada. La distribución de masas molares de las muestras se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando un detector SY-8100 UV-Vis (a 254 nm), una bomba LC binaria 250 (Perkin Elmer), un horno LC 101 (Perkin Elmer), 3 columnas styrogel de 7,8 mm x 300 mm (Waters Co., MA, EE. UU.), la fase móvil fue THF grado HPLC y el análisis de datos se realizó

utilizando el software Chromatography data handling system-Peak ABC. El flujo de trabajo fue de $0,5 \text{ mLmin}^{-1}$ y la temperatura de la columna 40°C .

La lignina se derivatizó (acetilación) antes de su inyección en GPC, para aumentar su solubilidad en THF [94,95]. Así, se utilizaron 20 mg de lignina Kraft sin tratar (y 5 ml de muestra tratada) a los que se añadieron 2 mL de piridina y 2 mL de anhídrido acético (1:1% v/v), con agitación suave durante 20 h. Posteriormente, se añadieron 40 mL de agua miliQ a un tubo de centrífuga de 50 mL y se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min. Tras separar las fases, se eliminó el líquido sobrenadante y el sólido sedimentado se secó en estufa a 105°C durante 2 h. Una vez seca la muestra, se pesó en una balanza analítica y se añadió 1 mL de THF, se pasó por un filtro de $0,22 \mu\text{m}$ y se inyectó en GPC. Por último, se realizó la conversión del tiempo de elución a peso molecular utilizando una curva de calibración de patrones de poliestireno [96] con un intervalo de peso molecular de 78-2112000 gmol^{-1} , finalmente los productos de reacción se confirmaron por GC-MS utilizando un GC modelo 7890A (Agilent, EE. UU.) acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar simple 5975C (detector de triple-eje).

2.5.4 Diseño experimental

Se realizó un diseño experimental para la determinación de las mejores condiciones de reacción para la oxidación aeróbica catalítica del fenetoxibenceno, que es un compuesto modelo de la lignina que presenta el enlace mayoritario $\beta\text{-O-4}$. Para ello, en primer lugar, se realizó un diseño de cribado factorial fraccionado para la determinación de las variables de operación estadísticamente significativas. Posteriormente, estas variables se optimizaron mediante un diseño de optimización CCC. En ambos casos, la respuesta será la conversión de fenetoxibenceno (%). Para la modelación del diseño experimental (cribado y optimización) se utilizó el software MODDE 7.0 (UMETRICS Inc./MKS Instruments, Umeå, Suecia) y la validación estadística se determinó mediante la prueba ANOVA al 95% de nivel de confianza utilizando el mismo software. Por último, se realizó

la validación experimental del diseño con las condiciones operativas óptimas obtenidas mediante el modelo.

2.5.4.1 Diseño experimental para selección de variables significativas

Se realizó un estudio de cribado para determinar las variables significativas en la reacción de oxidación del compuesto modelo que contiene el enlace β -O-4 de la lignina, el fenetoxibenceno, con el catalizador que presentó la mayor actividad catalítica (TBA)₅[PMo₁₀V₂O₄₀] [97]. Se utilizó un modelo de regresión lineal múltiple (RLM) factorial fraccionado de 4 variables (n=4), para el que se realizaron 11 experimentos ($2^{4-1} + 3$). Según la Tabla 2.1, las variables investigadas fueron: temperatura (T, °C), tiempo (t, h) presión de O₂ (PO₂, bar) y masa del catalizador (Mcat, mg).

Tabla 2.1 Variables y niveles usados en la metodología de cribado.

Variables independientes		Símbolos	Niveles		
			-1	0	1
Temperatura, T	[°C]	X ₁	100	150	200
Tiempo, t	[h]	X ₂	3	4	5
Presión O ₂ , PO ₂	[bar]	X ₃	2	4,5	7
Masa catalizador, Mcat	[mg]	X ₄	100	150	200

Los experimentos fueron llevados a cabo en orden aleatorio de acuerdo con un diseño factorial fraccionado de resolución IV, compuesto de 2 niveles, tres puntos centrales (11 experimentos) de acuerdo con la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Diseño de cribado factorial fraccionado y respuesta obtenida.

N°	Niveles de variables				Conversión
	X1 T [°C]	X2 t [h]	X3 PO ₂ [bar]	X4 Mcat [mg]	Experimental [%]
1	100	3	2,0	100	68,5
2	200	3	2,0	200	65,8
3	100	5	2,0	200	68,8
4	200	5	2,0	100	59,7
5	100	3	7,0	200	67,3
6	200	3	7,0	100	65,2
7	100	5	7,0	100	62,5
8	200	5	7,0	200	69,5
9	150	4	4,5	150	63,1
10	150	4	4,5	150	63,4
11	150	4	4,5	150	63,8

A partir de los datos de la Tabla 2.2, se obtuvo un modelo lineal por regresión lineal múltiple (RLM), obteniéndose un polinomio según la Ecuación 2.3, donde b (0 = intercepto, i = lineal) son los coeficientes de la variable X_i (i=1, 2,3,4).

$$Conversión_{(\%)} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + e_i \quad \text{Ec. 2.3}$$

2.5.4.2 Diseño de optimización

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron a una ecuación polinómica de segundo orden. Esta ecuación describe la relación entre la variable de respuesta predicha

(Conversión, %) y las variables independientes (Tabla 2.3). El modelo polinómico para la conversión de fenetoxibenceno puede escribirse como sigue (Ecuación 2.4):

$$\text{Conversión}_{(\%) } = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_i \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + e_i \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde β (0 = intercepto, i = lineal, ii = cuadrático e ij = interacción) y X_i, X_j (i=1, 3; j=1, 3; e $i \neq j$ representa las variables independientes codificadas) son los coeficientes del modelo. Con la ecuación polinómica cuadrática ajustada, se desarrollaron gráficos de contorno para analizar la interacción entre los términos y sus efectos en el rendimiento en la conversión de fenetoxibenceno.

La optimización se llevó a cabo mediante un diseño experimental compuesto central circunscrito (CCC) (Figura 2.2) de tres variables (n = 3), en el que se realizaron 17 experimentos ($2^3 + 3 + 6$). Las variables y rangos estudiados en el proceso fueron la temperatura (T: 140 a 150 °C), el tiempo (t: 3,8 a 4,7 h) y la masa de catalizador utilizado (Mcat: 150 a 250 mg). Las variables se codificaron y normalizaron con valores unitarios de -1 (definido como el valor más bajo) y +1 (definido como el valor más alto). El punto central se codificó como 0, y se definieron seis puntos estrella (axiales) a una distancia de 1,68 del punto central.

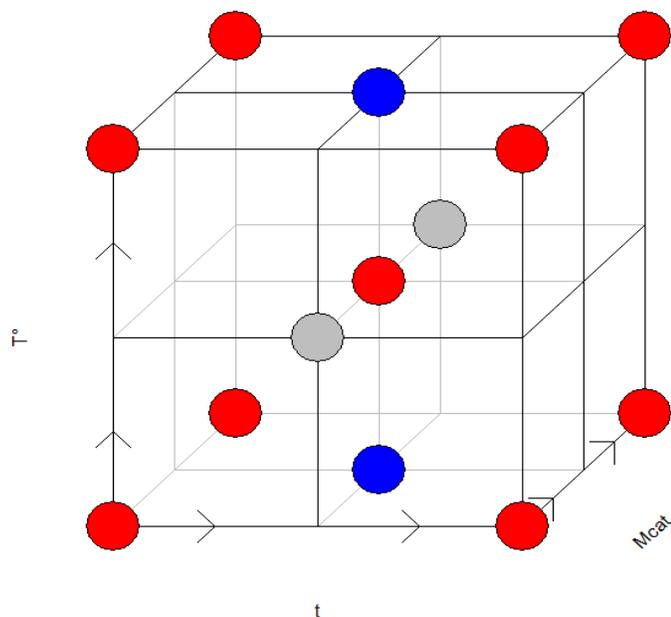


Figura 2.2 Diseño compuesto central circunscrito, CCC, para las tres variables (puntos estrella no están incluidos).

Se realizaron diecisiete experimentos según un modelo compuesto central circunscrito que incluyó ocho experimentos de diseño factorial (codificados como niveles -1 y +1), seis puntos estrella (codificados como niveles -1,68 y +1,68), que se encuentran fuera del rango del dominio principal simulando una circunferencia y tres puntos centrales (codificados como nivel 0) para obtener la desviación estándar experimental. Las condiciones definidas para cada experimento se describen en la Tabla 2.3. El diseño experimental se optimizó para una variable de respuesta, definida como la conversión (%) del fenetoxibenceno y la influencia de cada variable se determinó utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR) y el óptimo predicho se encontró utilizando el algoritmo simplex. De acuerdo con la Tabla 2.4 las variables investigadas en la optimización fueron: temperatura (T , °C), tiempo (t , h) y masa de catalizador (M_{cat} , mg).

Tabla 2.3 Variables y niveles usados en la metodología de optimización, mediante un diseño CCC.

Variables independientes	Símbolos	Niveles				
		-1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura [°C]	X ₁	137	140	145	150	153
Tiempo [h]	X ₂	3,5	3,8	4,3	4,7	5,1
Masa catalizador [mg]	X ₃	116	150	200	250	284

Las ecuaciones del modelo incluían el término de primer orden para describir los efectos principales y el término de segundo orden para las interacciones. Se utilizó un análisis de la varianza (ANOVA) para los resultados experimentales; los efectos no significativos se excluyeron de la regresión del modelo. Se utilizaron gráficos de contorno (superficies de respuesta bidimensionales) del modelo para definir las condiciones óptimas para la ruptura del enlace β -O-4 del fenoxibenceno.

Tabla 2.4 Diseño optimización compuesto central circunscrito (CCC) y respuesta obtenida.

N°	Niveles de variables			Conversión
	X1	X2	X3	Experimental
	T [°C]	t [h.]	Mcat [mg]	[%]
1	140	3,8	150	68,1
2	150	3,8	150	71,4
3	140	4,7	150	67,4
4	150	4,7	150	67,6
5	140	3,8	250	69,7
6	150	3,8	250	68,4
7	140	4,7	250	67,9
8	150	4,7	250	69,7
9	137	4,3	200	60,4
10	153	4,3	200	58,5
11	145	3,5	200	62,7
12	145	5,1	200	66,0
13	145	4,3	116	60,1
14	145	4,3	284	61,8
15	145	4,3	200	70,9
16	145	4,3	200	68,1
17	145	4,3	200	69,4

Cada corrida se realizó utilizando fenetoxibenceno como el sustrato de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando diferentes combinaciones de temperatura (T, °C), tiempo (t, min) y masa de catalizador (Mcat, mg) según la Tabla 2.4. Por último, se realizó un experimento de validación por triplicado en las condiciones operacionales óptimas obtenidas para evaluar la confiabilidad del modelo.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS DE MATERIALES

El color de las muestras $(\text{TBA})_3\text{PW}$, $(\text{TBA})_4\text{PWV}$ y $(\text{TBA})_5\text{PWV}_2$ se muestran en la Figura 3.1. En la serie W, el $(\text{TBA})_3\text{PW}$ sin sustitución de V (a) presenta un color blanco, mientras que para él $(\text{TBA})_4\text{PWV}$ (b) y el $(\text{TBA})_5\text{PWV}_2$ (c) con sustitución de V, las coloraciones son amarilla y naranja claro, respectivamente. En cuanto a la serie Mo, se observó un cambio de color similar al aumentar la cantidad de V incluido. Este cambio de color se debe a la inclusión creciente de vanadio en la estructura primaria de los heteropolianiones tipo-Keggin. El color naranja proviene de la intensa coloración que el V tiene en el estado de oxidación V^{+5} . Los colores obtenidos para estos compuestos concuerdan con la literatura reportada [98-101].

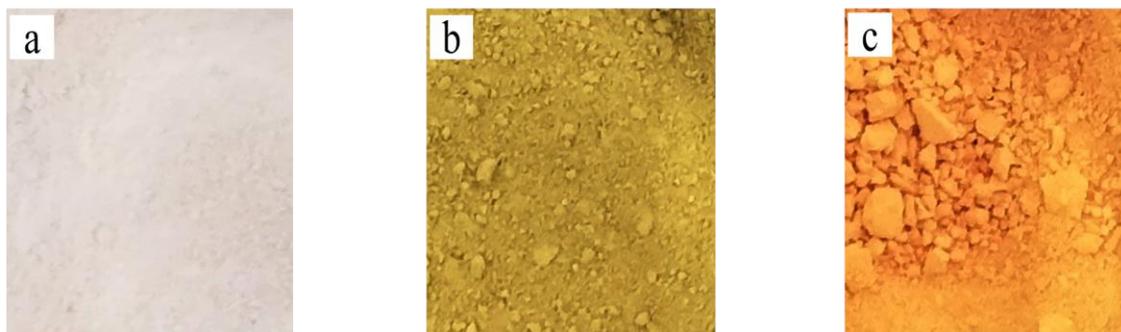


Figura 3.1 Colores de los materiales sintetizados: (a) $(\text{TBA})_3\text{PW}$; (b) $(\text{TBA})_4\text{PWV}$; (c) $(\text{TBA})_5\text{PWV}_2$.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los resultados del análisis elemental de los materiales sintetizados en el presente estudio y determinados por ICP-MS se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Análisis de metales en los catalizadores puros y sustituidos de Mo- y W- determinados por ICP-MS.

Catalizador	M ^a	V	M ^a	V	M ^a	V	M ^a /V	M ^a /V
	(wt%) exp. ^b	(wt%) exp.	(wt%) calc. ^c	(wt%) calc.	mmol exp.	mmol exp.	razón exp.	razón calc.
(TBA) ₃ PMo	43,7	-	45,1	-	4,6	-	-	-
(TBA) ₄ PMoV	39,1	1,9	38,4	1,8	4,1	0,4	10,9	11,0
(TBA) ₅ PMoV ₂	35,1	3,9	32,6	3,5	3,7	0,8	4,8	5,0
(TBA) ₃ PW	60,8	-	61,2	-	3,4	-	-	-
(TBA) ₄ PWV	56,7	1,5	54,5	1,4	3,1	0,3	10,5	11,0
(TBA) ₅ PWV ₂	50,1	2,8	48,1	2,7	2,7	0,5	5,0	5,0

^a M = Mo o W; ^b valores experimentales; ^c valores calculados como sales anhidras.

Los resultados obtenidos muestran que dichos aniones se han sintetizado con éxito siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Los valores de ICP-MS están en buen acuerdo con los valores teóricos calculados, y este hecho confirma las relaciones Mo(W)/V deseadas. Los resultados del análisis elemental CHN de los materiales sintetizados se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Análisis CHN de los catalizadores puros y sustituidos con V de Mo y W mediante análisis elemental.

Catalizador	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	cación (mmol $\times 10^3$) ^a	anión (mmol $\times 10^3$) ^b	cación/anión exp. ^c	cación/anión teórico ^d
(TBA) ₃ PMo	23,1	4,4	1,6	3,0	1,0	3,1	3
(TBA) ₄ PMoV	25,2	4,7	1,8	2,0	0,5	3,9	4
(TBA) ₅ PMoV ₂	29,1	5,3	2,0	2,0	0,4	4,9	5
(TBA) ₃ PW	16,1	2,9	1,0	2,1	0,7	3,0	3
(TBA) ₄ PWV	17,7	4,5	1,3	2,5	0,6	4,4	4
(TBA) ₅ PWV ₂	20,6	3,9	1,5	1,6	0,3	4,8	5

^a Cación corresponde a una sal TBA; ^b anión corresponde a la mitad $(\text{PMo}_{(12-x)}\text{V}_x\text{O}_{40})^{(3+x)-}$ o $(\text{PW}_{(12-x)}\text{V}_x\text{O}_{40})^{(3+x)-}$; ^c valor experimental; ^d valores teóricos calculados como sales anhidras.

El análisis elemental permite confirmar que para los materiales (TBA)₃PW(Mo), (TBA)₄PW(Mo)V y (TBA)₅PW(Mo)V₂ se obtuvo con éxito la relación cación/anión esperada (3, 4 y 5, respectivamente). Los espectros infrarrojos de las sales orgánicas (TBA)₃PMo, (TBA)₄PMoV, (TBA)₅PMoV₂, (TBA)₃PW, (TBA)₄PWV y (TBA)₅PWV₂ se muestran en la Figura 3.2. Estos espectros muestran sus principales bandas de absorción en la región de 800-1100 cm⁻¹, que es característica de la estructura de Keggin, y concuerdan con los reportados previamente en la literatura [13,93] para estructuras sustituidas. Además, los espectros FT-IR exhiben las bandas de vibración características de las cadenas alquil de los cationes orgánicos a 1381 y 1470 cm⁻¹, asignadas a la vibración de los enlaces C-H y la banda a 1633 cm⁻¹, asignada a la vibración de los iones H₃O⁺.

Además, las bandas de vibración no exhibidas en 3440 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} y 2875 cm^{-1} se atribuyen a H_3O^+ (la primera) y C-H (la segunda).

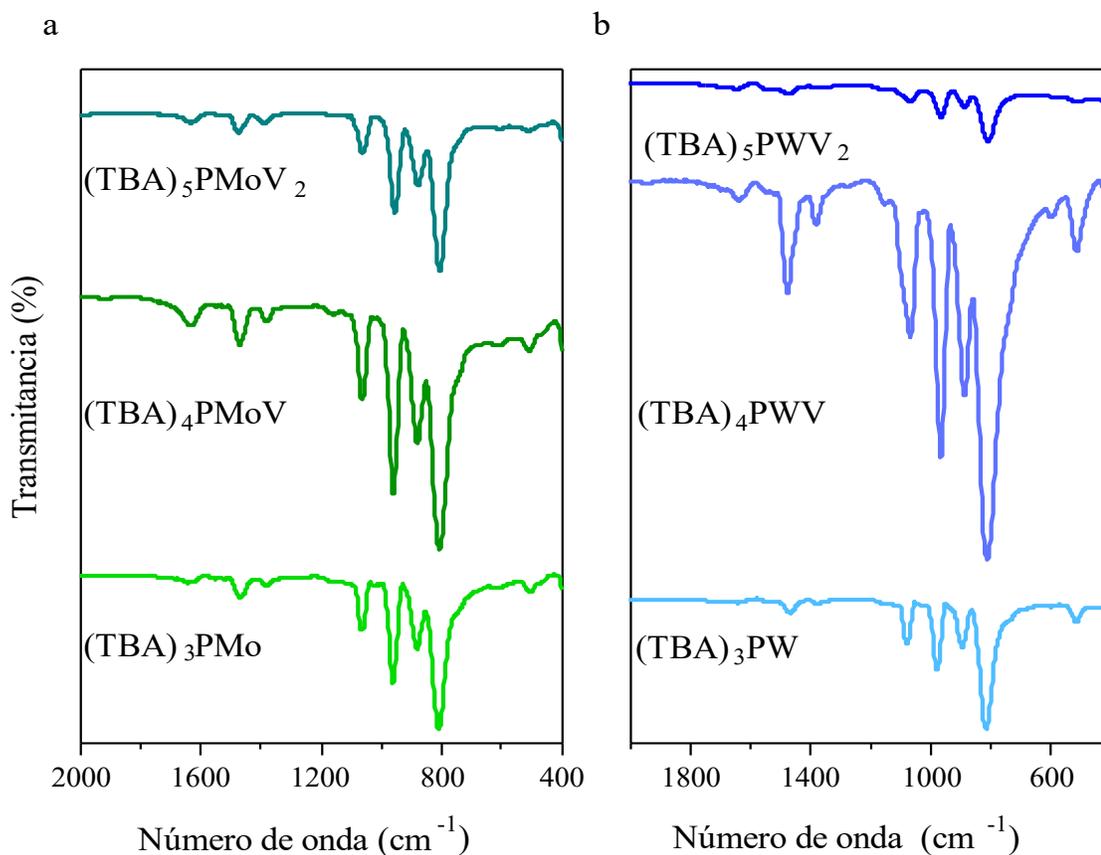


Figura 3.2 Espectros FT-IR de sales TBA de polioxometalatos de tipo Keggin puros y V-sustituídos de Mo- (a) y W- (b).

Por otro lado, los espectros FT-IR también muestran que el máximo de las bandas principales de la estructura Keggin se desplaza hacia frecuencias más bajas con un aumento del grado de sustitución de V en los heteropolianiones (Tabla 3.3). Estos resultados confirman la inclusión del átomo de vanadio en la estructura Keggin primaria y concuerdan con informes previos [94,95].

Tabla 3.3 Bandas FT-IR características de los catalizadores de Mo y W puros y sustituidos con V.

Catalizador	ν P-Oa (cm^{-1})	ν Mo-Od (cm^{-1})	ν Mo-Ob-Mo (cm^{-1})	ν Mo-Oc-Mo (cm^{-1})
(TBA) ₃ PMo	1064	960	880	809
(TBA) ₄ PMoV	1061	959	879	806
(TBA) ₅ PMoV ₂	1060	954	877	805
(TBA) ₃ PW	1081	981	892	816
(TBA) ₄ PWV	1068	968	889	813
(TBA) ₅ PWV ₂	1067	967	889	812

Los heteropolianiones tipo-Keggin y sus sales muestran un grupo característico de picos de difracción de XRD con valores de 2θ entre 5° y 10° [59,96]. Estos picos característicos relacionados con la estructura Keggin de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (H_3PMo) aparecen a 6,5 (111), 8,2 (200) y 10,7 (220) de 2θ (hkl) [JCPDS File 01-070-0059]. Valores similares 6,9 (010), 8,8 (200) y 9,0 (002) de 2θ (hkl) se informaron para el heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (H_3PW) [JCPDS File 00-050-0655].

Para los sólidos sintetizados con TBA: (TBA)₃PMo, (TBA)₄PMoV y (TBA)₅PMoV₂ y sus materiales análogos basados en W (TBA)₃PW, (TBA)₄PWV y (TBA)₅PWV₂, los patrones de XRD muestran ambos grupos de picos de difracción característicos descritos anteriormente (Figura 3.3).

En el caso de (TBA)₃PMo, los picos de difracción característicos relacionados con la estructura Keggin se ubican en 7,1, 8,7 y 10,6 de 2θ . Estos valores de 2θ son ligeramente diferentes de los atribuidos al heteropoliácido padre debido a la sustitución de H^+ por TBA^+ . Sin embargo, en el caso de las muestras de (TBA)₄PMoV y (TBA)₅PMoV₂, el

incremento en la relación $\text{TBA}^+/\text{anión}$ lleva a mayores diferencias en la posición e intensidad de los picos [97,98]. Se observó un comportamiento análogo para la serie W-.

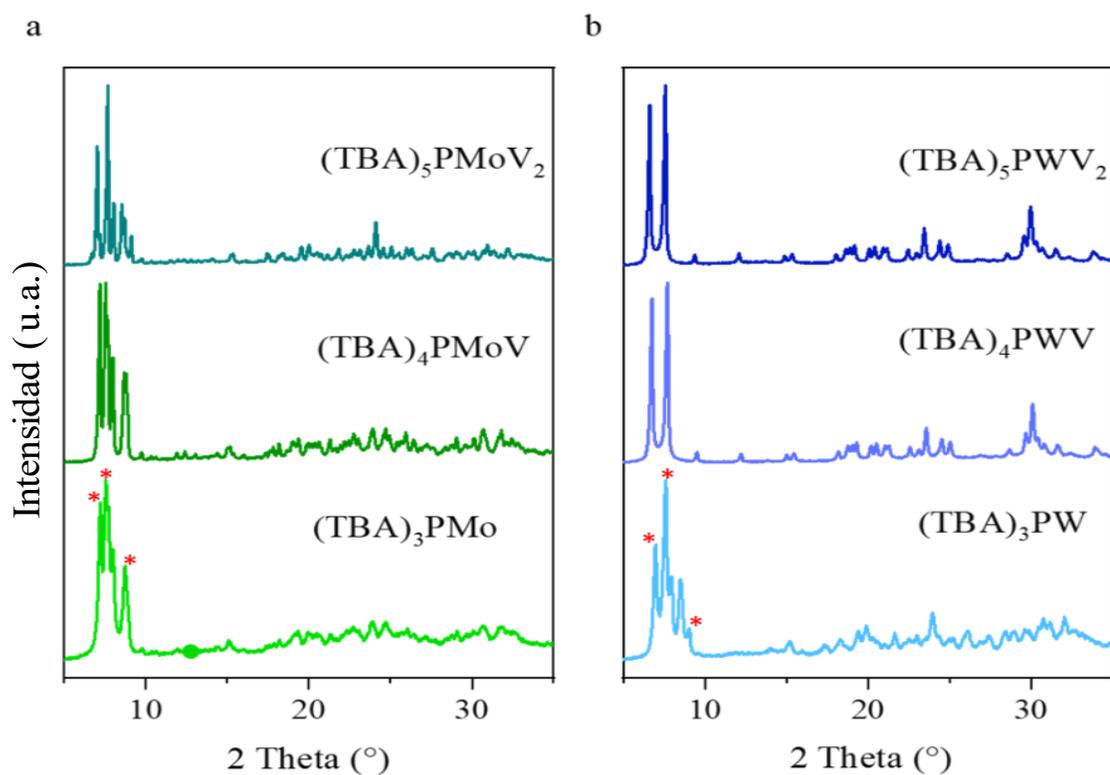


Figura 3.3 Patrones de DRX de polioxometalatos de tipo Keggin puros y sustituidos con V de Mo- (a) y W- (b). El símbolo rojo representa la comparación entre difractogramas equivalentes con las fichas JCPDS.

Los espectros DRS de las sales orgánicas de la serie de Mo $(\text{TBA})_3\text{PMo}$, $(\text{TBA})_4\text{PMoV}$ y $(\text{TBA})_5\text{PMoV}_2$ se muestran en la Figura 3.4. Se ha reportado que las bandas asignadas a la transferencia de carga desde los grupos O terminales o puente hacia W 5d (M-O-M y

M-Od, respectivamente) en el espectro de absorción de polianiones no reducidos aparecen en el rango de 200-550 nm [59, 21]. El metal M (W, Mo) unido al O terminal tiene un carácter de doble enlace fuerte y genera una transición de transferencia de carga en la región de energía más alta (210-230 nm). En contraste, la transferencia desde el O puente 2p al M 5d se observa en la región de energía más baja (240-550 nm) [99, 100].

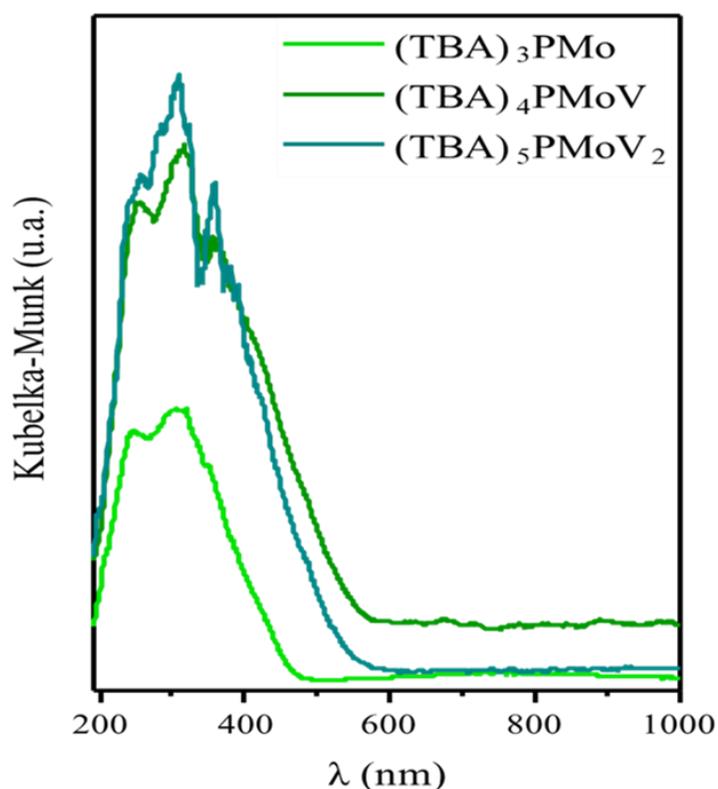


Figura 3.4 Espectros DRS UV-Vis de polioxometalatos de Mo- tipo-Keggin puros y sustituidos por V.

Todos los espectros DRS en la Figura 3.4 presentan bandas características correspondientes a la transferencia electrónica M=O (210-230 nm) y Mo-O-Mo (240-550 nm). Los sólidos de la serie W (TBA)₃PW, (TBA)₄PWV y (TBA)₅PWV₂ exhiben el mismo comportamiento. La energía del borde de absorción (E_g) en el espectro UV-Vis

refleja la energía requerida para la transferencia de carga de ligando a metal (LMCT) [21]. La Tabla 3.4 muestra los valores de energía del borde de absorción calculados a partir de la intersección del espectro extrapolado con el eje de abscisas en la parte descendente de la curva [101,102].

Tabla 3.4 Energía de borde de absorción de los catalizadores puros y sustituidos de Mo y W.

Catalizador	Energía de borde
	(nm)
(TBA) ₃ PMo	495
(TBA) ₄ PMoV	544
(TBA) ₅ PMoV ₂	569
(TBA) ₃ PW	356
(TBA) ₄ PWV	493
(TBA) ₅ PWV ₂	597

Se puede observar una disminución continua de los valores de E_g en el siguiente orden: $E_g \text{ PM} > E_g \text{ PMV} > E_g \text{ PMV}_2$. El valor de E_g disminuye en paralelo con el aumento de átomos de vanadio en el anión de Keggin. La energía de borde de absorción corresponde a la energía necesaria para la transferencia de un electrón desde el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital desocupado de menor energía (LUMO) [103]. En los POM de tipo Keggin, el HOMO está compuesto por los orbitales 2p de los puentes de O, mientras que el LUMO es una mezcla de los orbitales d de los centros metálicos de la estructura y los orbitales 2p de los átomos de oxígeno vecinos [104]. Estas diferencias en términos de energía se han relacionado con el potencial de oxidación; por lo tanto, cuanto menor sea la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, mayor será la longitud de onda y el POM será más fácilmente reducido [100,102]. Las estructuras (TBA)₃PMo y

(TBA)₃PW muestran valores de E_g más altos para cada serie, y disminuyen en paralelo con un aumento en el número de átomos de vanadio en el anión de Keggin. La sustitución de un átomo M en la estructura de Keggin no afecta la energía del HOMO porque estos orbitales están compuestos principalmente por los orbitales 2p de O. Sin embargo, la sustitución de M por diferentes elementos afecta el LUMO ya que se derivan de los orbitales d de M. Esto indica que la modificación del nivel de energía del LUMO es responsable de las diferentes energías de borde de absorción de PMV y PMV₂ con respecto a PM (donde M es Mo o W). Este resultado está en línea con los informados anteriormente por Barteau y col. [100], que muestran que los POM que contienen V tienen propiedades redox mejoradas porque el V estabiliza el LUMO en relación con el PM no sustituido. Además, el corrimiento hacia el rojo de las bandas de absorción con el aumento de átomos de V es responsable del cambio de color observado en los sólidos (Figura 3.1).

El TGA de los materiales sintetizados mostró una pérdida de peso en el rango de 240-350 °C correspondiente a la descomposición del catión orgánico TBA a través de una reacción de eliminación de Hoffman [59,105] (Figura 3.5). A temperaturas superiores a 400 °C, comienza la descomposición del anión de Keggin, mediante la eliminación de protones ácidos en forma de agua estructural, según se informa en la literatura [106,107]. Estos resultados nos permitieron utilizar los materiales sintetizados en la reacción de oxidación aeróbica del alcohol bencílico a temperaturas inferiores a 240 °C.

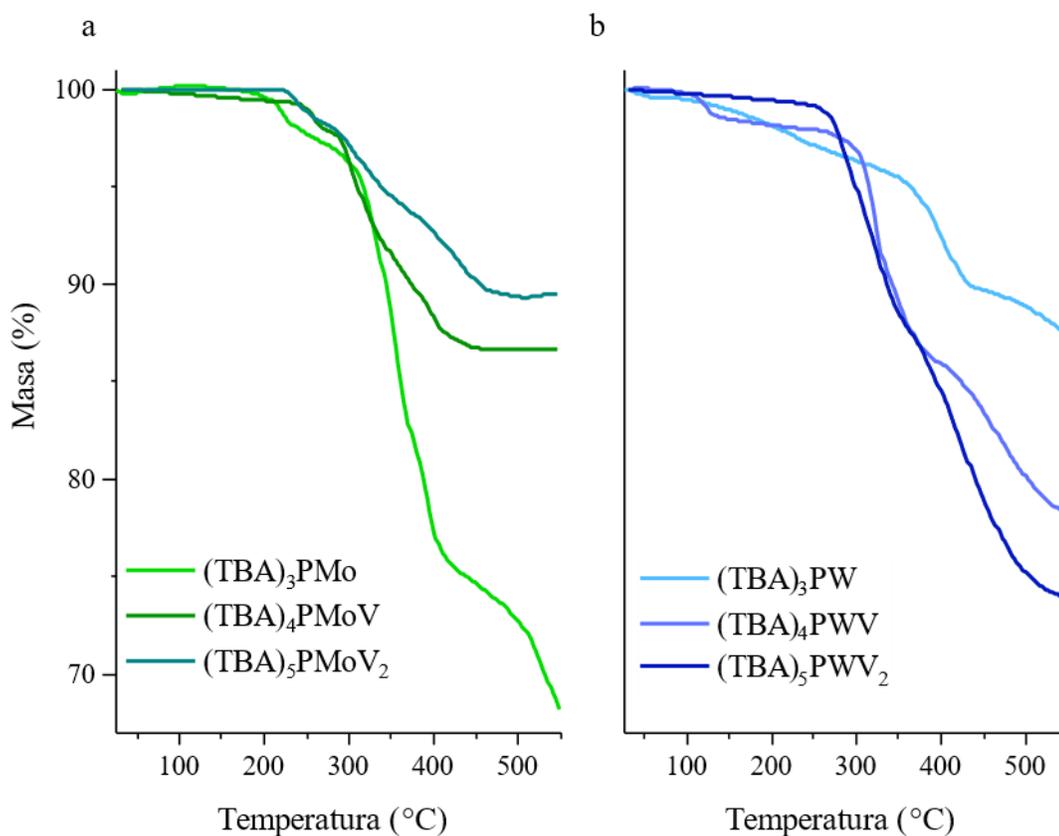


Figura 3.5 Diagramas TGA de polioxometalatos tipo-Keggin puros y sustituidos con V de Mo (a) y W (b).

Las isotermas de adsorción de N₂ obtenidas para los materiales se presentan en la Figura 3.6, y los principales datos de propiedades texturales se resumen en la Tabla 3.5. La figura muestra las características principales de las isotermas de tipo II de la IUPAC y las características de materiales no porosos o macroporosos [108,109]. Los materiales preparados presentan valores de área BET bastante bajos (en el rango del error experimental <10 m²g⁻¹), lo cual concuerda con los valores reportados previamente en la literatura [92]. Se determinó que en ambas series (Mo- y W-), a medida que se incluye una mayor cantidad de vanadio, se obtiene una mayor área BET (Tabla 3.5). Este efecto

fue reportado por Hua y col., 2011 [110] y se atribuyó a una expansión del último debido al aumento en la longitud de la cadena alquílica del contraión catiónico, lo que implica que este último es más accesible a los sustratos. En nuestro caso, podríamos asociarlo con un mayor número de cationes orgánicos resultantes de un mayor número de átomos de vanadio [111,112]. Las imágenes SEM de las sales orgánicas de la serie de Mo $(\text{TBA})_3\text{PMo}$, $(\text{TBA})_4\text{PMoV}$, $(\text{TBA})_5\text{PMoV}_2$ se muestran en la Figura 3.7. En estas imágenes, se observan claras diferencias en la morfología superficial entre los materiales no sustituidos y los sustituidos con V. En la serie W, $(\text{TBA})_3\text{PW}$, $(\text{TBA})_4\text{PWV}$ y $(\text{TBA})_5\text{PWV}_2$ se observó la misma tendencia. Estas diferencias se deben al número de cationes orgánicos. Además, se encontró que las partículas de los materiales no sustituidos en cada serie $(\text{TBA})_3\text{PMo}$, $(\text{TBA})_3\text{PW}$ muestran un arreglo más compacto que las partículas de los sustituidos con V. Esto implica que, aunque los cristales son no porosos, son los cambios en el estado de agregación de los materiales sustituidos con V los responsables de los cambios en el área superficial BET.

Tabla 3.5 Propiedades texturales de los catalizadores puros y sustituidos de Mo y W.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)
$(\text{TBA})_3\text{PMo}$	3
$(\text{TBA})_4\text{PMoV}$	9
$(\text{TBA})_5\text{PMoV}_2$	14
$(\text{TBA})_3\text{PW}$	5
$(\text{TBA})_4\text{PWV}$	8
$(\text{TBA})_5\text{PWV}_2$	14

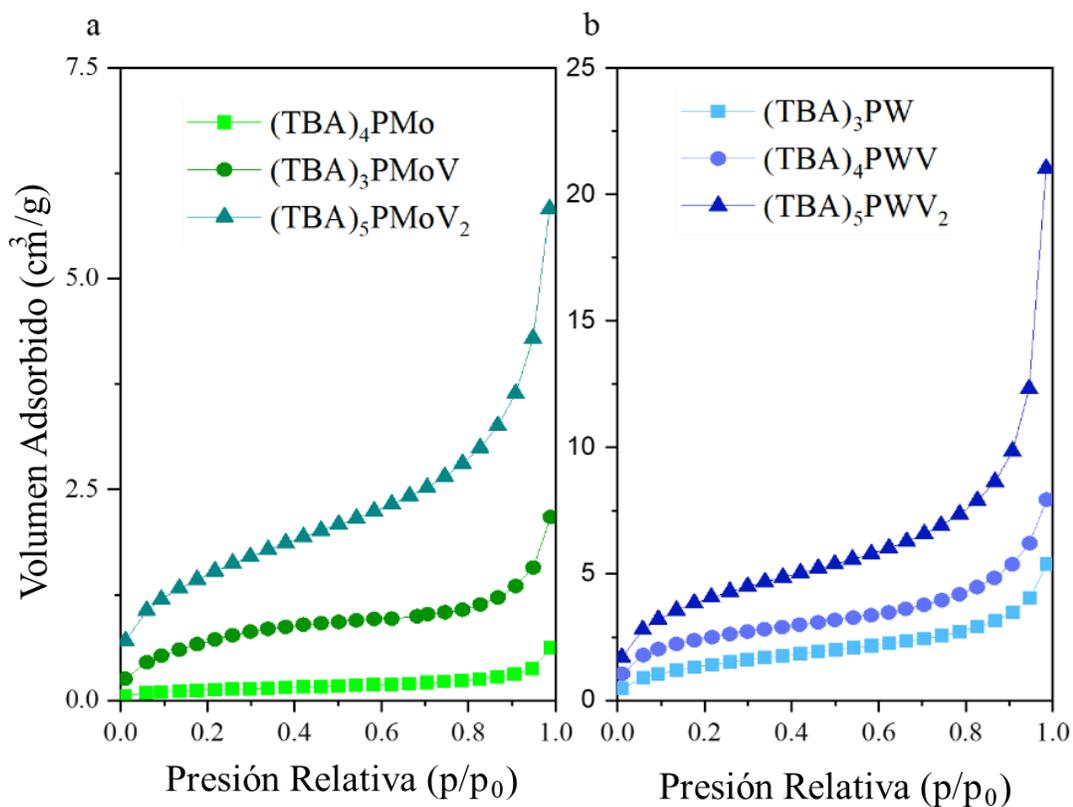


Figura 3.6 Isotherma de adsorción de N₂ de polioxometalatos tipo-Keggin puros y sustituidos con V de Mo- (a) y W- (b).

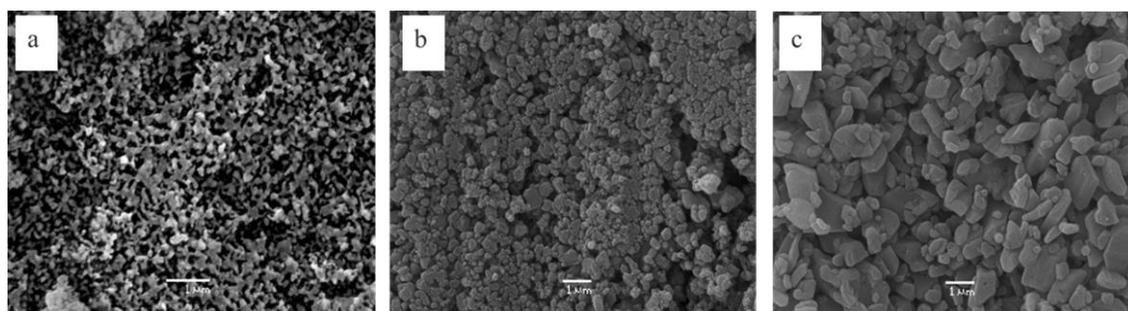


Figura 3.7 Las imágenes SEM de los materiales sintetizados de la serie Mo (a) (TBA)₃PMo; (b) (TBA)₄PMoV; (c) (TBA)₅PMoV₂.

3.3 OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOL BENCÍLICO

En todas las reacciones de oxidación catalítica aeróbica en fase líquida de alcohol bencílico, la selectividad fue >99%. En la Figura 3.8 se presenta un cromatograma de ejemplo, en el que el benzaldehído es el único producto de reacción. Para confirmar este valor se calculó el balance de masa, que fue de 94 %, este valor fue calculado a partir de la comparación de la conversión calculada de la desaparición de alcohol bencílico con la de la formación de productos. La diferencia entre estos valores se puede deber a algún producto secundario que no está siendo detectado mediante la metodología analítica.

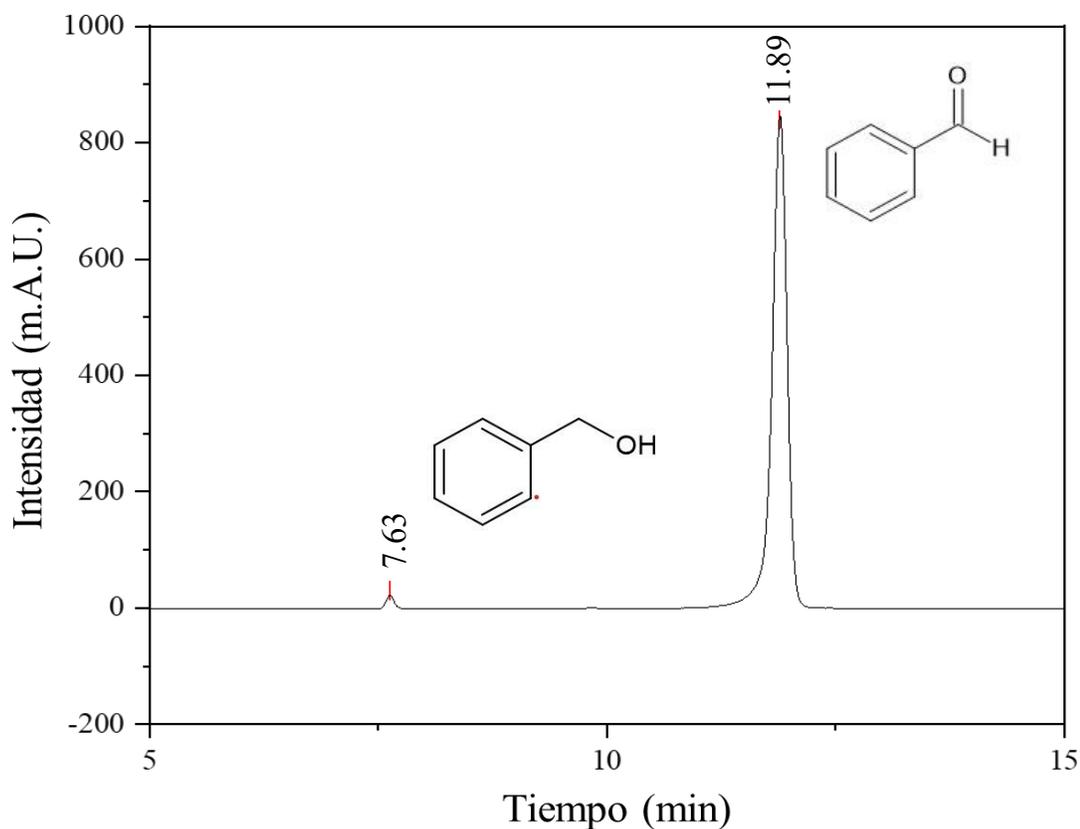


Figura 3.8 Cromatograma HLPC-DAD de los productos de oxidación del alcohol bencílico a las 4 h. El benzaldehído fue el único producto de reacción, confirmado por GC-MS.

Los resultados de conversión en la oxidación catalítica aeróbica en fase líquida de alcohol bencílico a benzaldehído se muestran en la Figura 3.9 a) (a las 4 h de reacción y selectividad a un nivel de conversión del 100%) para los materiales de Mo y W.

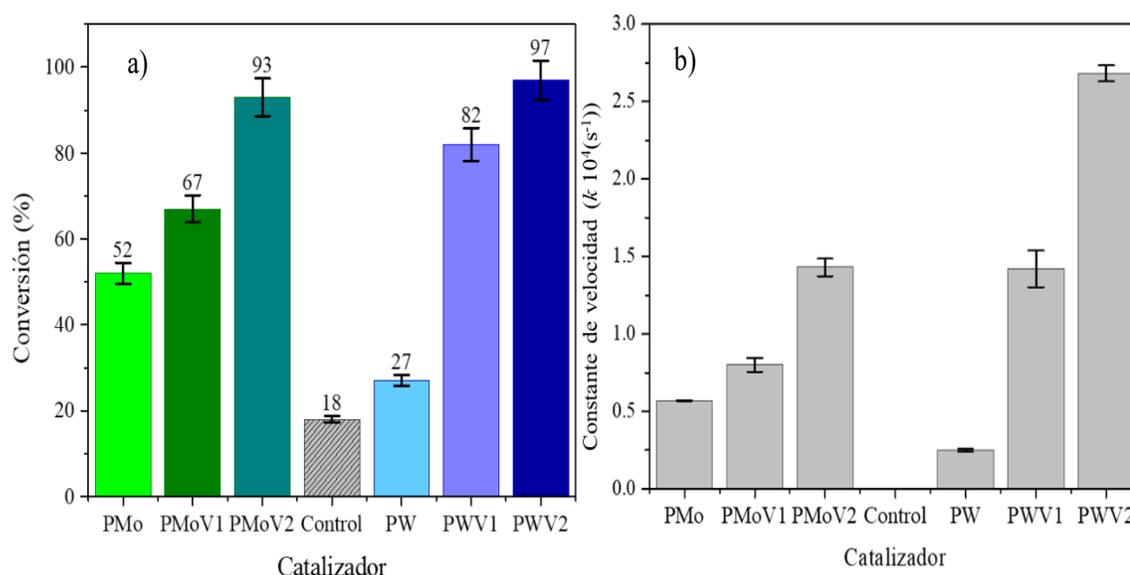


Figura 3.9 Conversiones totales a) (% , barras de color) y constantes de velocidad b) (s^{-1} , barras grises) de la oxidación aeróbica en fase líquida de alcohol bencílico a 4h para catalizadores puros y sustituidos de Mo- y W (n=3).

El catalizador $(TBA)_3PMo$ muestra una conversión total del 52%, que aumenta hasta el 67% para $(TBA)_4PMoV$, logrando una conversión total del 93% para el material de mayor sustitución $(TBA)_5PMoV_2$. En la serie W, el catalizador $(TBA)_3PW$ exhibe una baja conversión (27%). La conversión aumenta al 82% y 97% en presencia de $(TBA)_4PWV$ y $(TBA)_5PWV_2$, respectivamente. En la figura 3.10 podemos observar las cinéticas de conversión para todos los materiales, a partir de esta figura es importante destacar que el control comienza a mostrar conversiones después de 180 min, alcanzando un máximo del 18% después de 240 min. Esto puede ser debido a la sobreoxidación del alcohol bencílico; este fenómeno ha sido descrito por Sankar y col., 2014 [113].

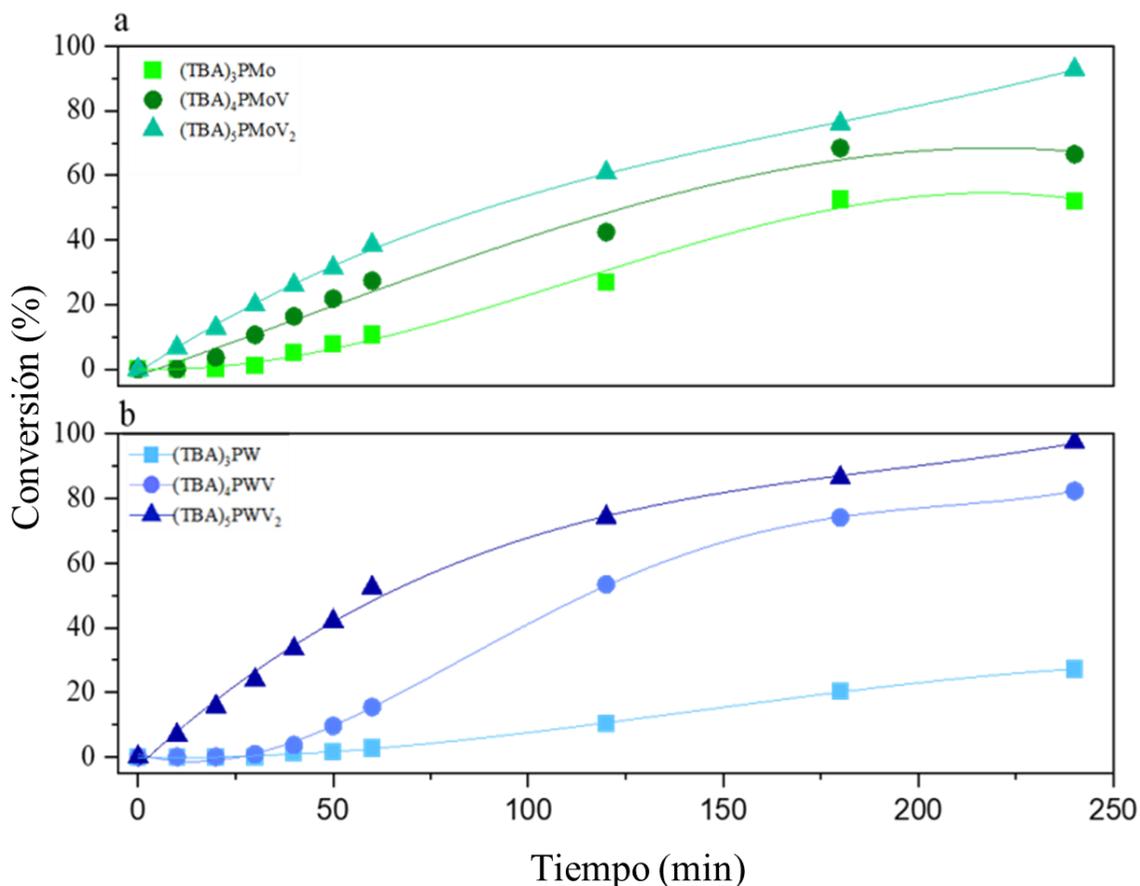


Figura 3.10 Cinéticas de conversión (%) para la oxidación aeróbica en fase líquida del alcohol bencílico a lo largo del tiempo para los catalizadores de Mo y W puros y sustituidos con V.

Las constantes de velocidad observadas k para la oxidación del alcohol bencílico también se pueden observar en la Figura 3.9b. Los resultados mostraron que en cada serie (Mo o W), las constantes de velocidad observadas aumentan a medida que la sustitución de V [114] en el sólido aumenta y todas las reacciones parecen seguir una cinética de primer orden (Figura 3.11).

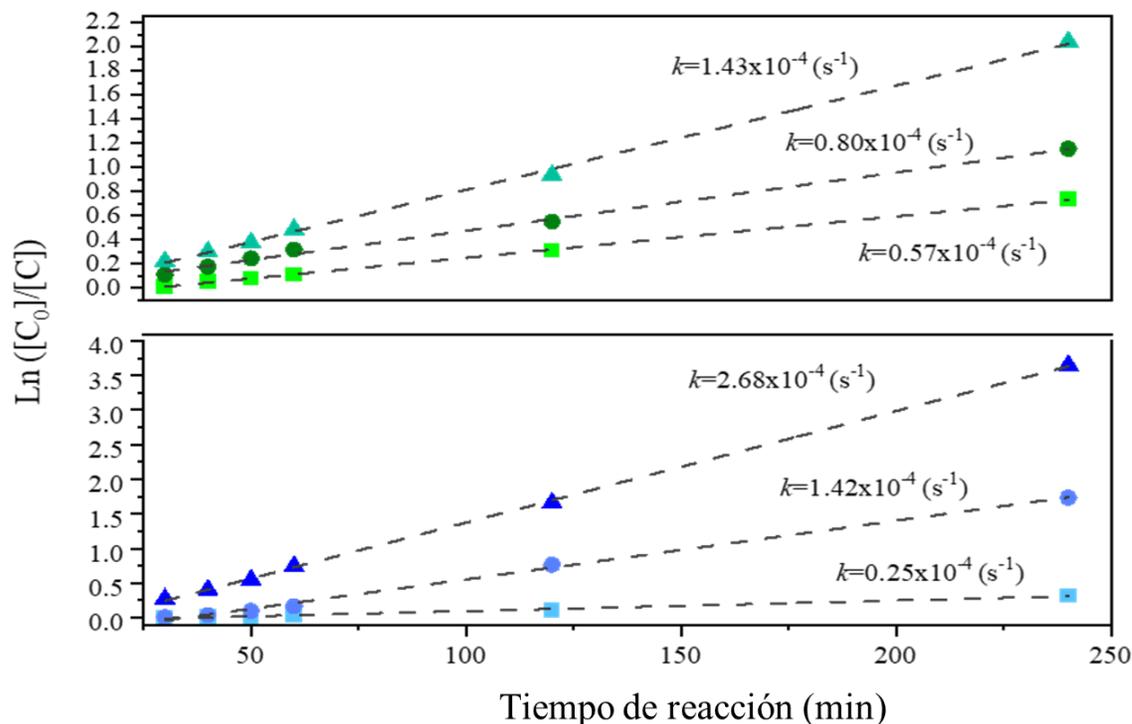


Figura 3.11 Gráfico del análisis cinético de primer orden para la reacción de oxidación aeróbica en fase líquida del alcohol bencílico, para los catalizadores de Mo y W puros y sustituidos.

Basándonos en los resultados presentados anteriormente, podemos determinar que la actividad catalítica en la oxidación del alcohol bencílico fue significativamente mejorada al introducir V en la estructura $(TBA)_3PMo$ y $(TBA)_3PW$. Las conversiones de $(TBA)_4PMV$ y $(TBA)_5PMV_2$ fueron mucho mayores que las obtenidas para los fosfomolibdatos y fosfotungstos sin V, lo que implica que los átomos de V juegan un papel importante en la reacción estudiada [115]. De igual manera, las conversiones obtenidas para la inclusión de dos átomos de V fueron mayores que las obtenidas para un solo átomo de V. Este aumento monotónico fue reportado previamente por Li y col., 2017

[116] en la oxidación de arenos y por Yajima y col., 2014 [85] en la oxidación de tioamidas.

También se puede observar que, para algunas reacciones, se produce una conversión apreciable después de un período de inducción. En la serie de Mo, $(\text{TBA})_3\text{PMo}$ muestra un período de inducción de aproximadamente 30 min, mientras que para $(\text{TBA})_4\text{PMoV}$ es de 20 minutos, y para el compuesto con mayor cantidad de V-incluido $(\text{TBA})_5\text{PMoV}_2$ no hay tiempo de inducción. En cuanto a la serie de W, se observó que para $(\text{TBA})_3\text{PW}$ sin V y el monosustituído $(\text{TBA})_4\text{PWV}$, se observó el mismo período de inducción de 40 min. Para el disustituído $(\text{TBA})_5\text{PWV}_2$, no se observó tiempo de inducción al igual que en la serie de Mo. Por lo tanto, el tiempo de inducción tiende a disminuir con un aumento de la sustitución de V y este efecto debe ser analizado. Nomiya y col., [117] estudiaron el período de inducción en la oxidación del benceno con silicotungstato V-sustituído y encontraron una relación entre este y la formación de especies activas de V en la estructura del polioxotungstato. Otros autores han reportado este período de inducción asociado al tiempo de formación de especies catalíticamente activas en reacciones de oxidación tanto de alcoholes (ciclohexanol) [118,119] como de olefinas [120]. Según Huang y col., 2014 [121], en un estudio de la oxidación aeróbica del alcohol por polioxomolibdatos V-sustituídos, VO_2^+ podría ser la especie catalíticamente activa presente bajo condiciones de reacción [122].

En resumen, se observó una reducción del tiempo de inducción y un aumento de la conversión máxima al agregar V en la estructura Keggin de $(\text{TBA})_3\text{PMo}$ y $(\text{TBA})_3\text{PW}$. Este efecto podría atribuirse a que, a un mayor número de átomos de V, mayor es la concentración y más rápida es la formación de estas especies. El efecto neto de esto es una disminución en el período de inducción y un aumento en las tasas de conversión máxima en comparación con las formas no sustituidas. Karcz y col., 2017 [123], estudiaron experimentalmente y mediante cálculos DFT la sustitución de Co en lugar de los átomos *addenda* metálicos en las sales de 12-tungstofosfato y 12-molibdofosfato para

la oxidación aeróbica del ciclooctano y obtuvieron resultados en la misma dirección que los nuestros.

Además, el papel del contra catión también se ha relacionado con la ocurrencia del tiempo de inducción. Guerin y col., 2013 [124] analizaron la relación entre los tiempos de inducción y el uso de sales orgánicas como cationes en sales de fosfomolibdato para la oxidación de cicloocteno, reportando un largo tiempo de inducción (120-240 min) al usar sales de TBA como cationes. Esto se atribuyó a las limitaciones iniciales de transporte de masa para el oxidante. Es interesante notar que la inclusión de V conduce a un aumento del TBA como contra catión debido a la compensación de la carga. A pesar de las esperadas limitaciones de transferencia de masa, ocurre un efecto contrario, este fenómeno puede explicarse porque la magnitud del efecto de la inclusión de V en la concentración de especies activas es mayor que el efecto del contraíón en términos de la actividad catalítica. Otro estudio [110] analizó el papel del TBA como contracatión en la oxidación de olefinas, en el que también se observó un período de inducción. Se propuso que la longitud y la estructura de las cadenas alquílicas del contracatión juegan un papel crucial en el rendimiento catalítico del POM a través de las interacciones que pueden establecerse entre estas cadenas y el sustrato mediante fuerzas de van der Waals; más específicamente, en la adsorción y reacción de los sustratos [125]. Otro estudio con sales de TBA de $(PW_{10}V_2O_{40})^{5-}$ y $(PMo_{11}VO_{40})^{4-}$ mostró que, a pesar de favorecer la ocurrencia del tiempo de inducción, el TBA cumple la importante función de proporcionar estabilidad estructural en las reacciones de oxidación y la de mantener la estructura original del polioxoanión durante un tiempo de reacción más prolongado [126].

Los productos obtenidos en la oxidación catalítica de alcohol bencílico dependen de la capacidad de oxidación del catalizador. Por lo tanto, si la naturaleza del catalizador es ácida, el producto de reacción es difeniletano (un dímero de alcohol bencílico), y si la naturaleza del material es redox, se favorece la formación de benzaldehído [127]. De lo último se puede concluir que la oxidación catalítica aeróbica en fase líquida de alcohol bencílico con los materiales sintetizados en este trabajo ocurre a través de la vía redox.

Los valores de selectividad son comparables con los obtenidos por Abdenanzi y col., 2017 [128] para polioxotungstato inmovilizado en líquidos iónicos; pero en nuestro caso, se obtuvieron conversiones máximas más altas. Por lo tanto, para los catalizadores sintetizados de Mo y W, puros y sustituidos, los resultados obtenidos revelan que son selectivos en la oxidación del alcohol bencílico hacia el benzaldehído, sin formar productos sobreoxidados. Se observaron tiempos de inducción ligeramente más cortos para los catalizadores basados en Mo en comparación con sus contrapartes de W. Finalmente, en cuanto a la selectividad, no se observaron diferencias apreciables y se obtuvieron resultados similares en la literatura [128] para la oxidación de cicloocteno mediante sales de butilpiridinio de $PW_{12}O_{40}$ y $PMo_{12}O_{40}$.

3.4 REUSO CATALÍTICO

La reutilización es una característica valiosa de un catalizador heterogéneo sólido. Para el estudio de reuso catalítico, se utilizó uno de los catalizadores que presentó las conversiones más altas $(TBA)_5PMoV_2$ para la oxidación catalítica aeróbica en fase líquida de la reacción de alcohol bencílico. Para evaluar la reutilización de $(TBA)_5PMoV_2$, el catalizador fue recuperado y reutilizado en las mismas condiciones de reacción. Los resultados obtenidos para las tres reutilizaciones a 4h, 5h, 6h y 7h se resumen en la Figura 3.12.

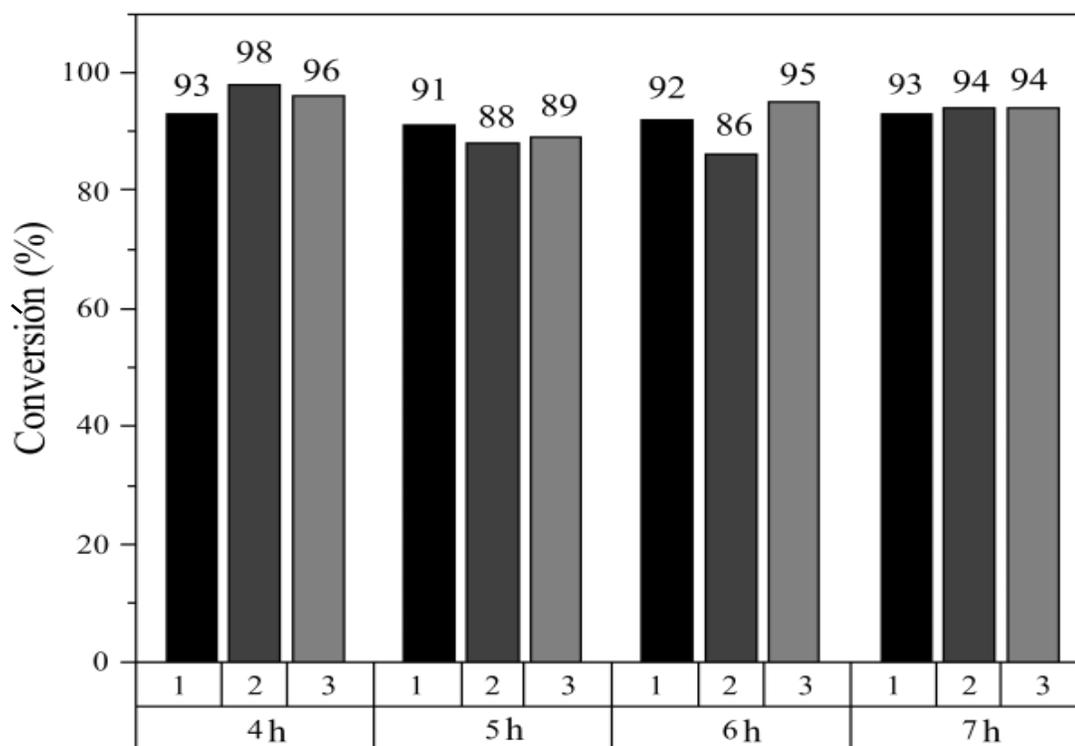


Figura 3.12 Reuso de PMoV_2 a 4h, 5h, 6h, 7h.

A partir de estos resultados, podemos concluir que los valores de conversión obtenidos al reutilizar el catalizador $(\text{TBA})_5\text{PMoV}_2$ durante tres veces consecutivas son bastante similares a los obtenidos utilizando el catalizador fresco. En todos los casos, los valores de selectividad alcanzados fueron superiores al 99%. El espectro FT-IR y el difractograma de rayos X del $(\text{TBA})_5\text{PMoV}_2$ reutilizado tres veces (Figura 3.13 a y b respectivamente) revelan que no se detectaron diferencias significativas tanto en el difractograma como en el espectro FT-IR, en comparación con la muestra fresca. Las ligeras diferencias observadas entre los patrones de difracción del POM fresco y reutilizado pueden corresponder a la pérdida y/o modificación de fases cristalinas. Sin embargo, dado que estas fases no son catalíticamente activas, no hay diferencias apreciables en los valores de conversión en la reutilización catalítica. La micrografía SEM del sólido reutilizado (Figura

3.13c) muestra que la morfología superficial del catalizador no experimenta cambios apreciables después de los experimentos de reuso, lo que refuerza la información obtenida por FT-IR y DRX. La excelente reutilización observada en estos catalizadores coincide con el mecanismo catalítico reportado en [80], donde el paso más lento corresponde a la abstracción del protón bencílico por el oxígeno adyacente, y la subsiguiente reorganización de los electrones resulta en la formación del grupo carbonilo con el oxígeno puente. En este paso, la desorción de la molécula de benzaldehído genera una vacante de oxígeno, dejando el catalizador parcialmente reducido. El último paso es la reoxidación del catalizador con oxígeno molecular [130, 131]. Por lo tanto, es posible sugerir que los polioxometalatos tipo Mo- y W-substituidos con V tienen un comportamiento catalítico similar, lo que explica la alta reusabilidad.

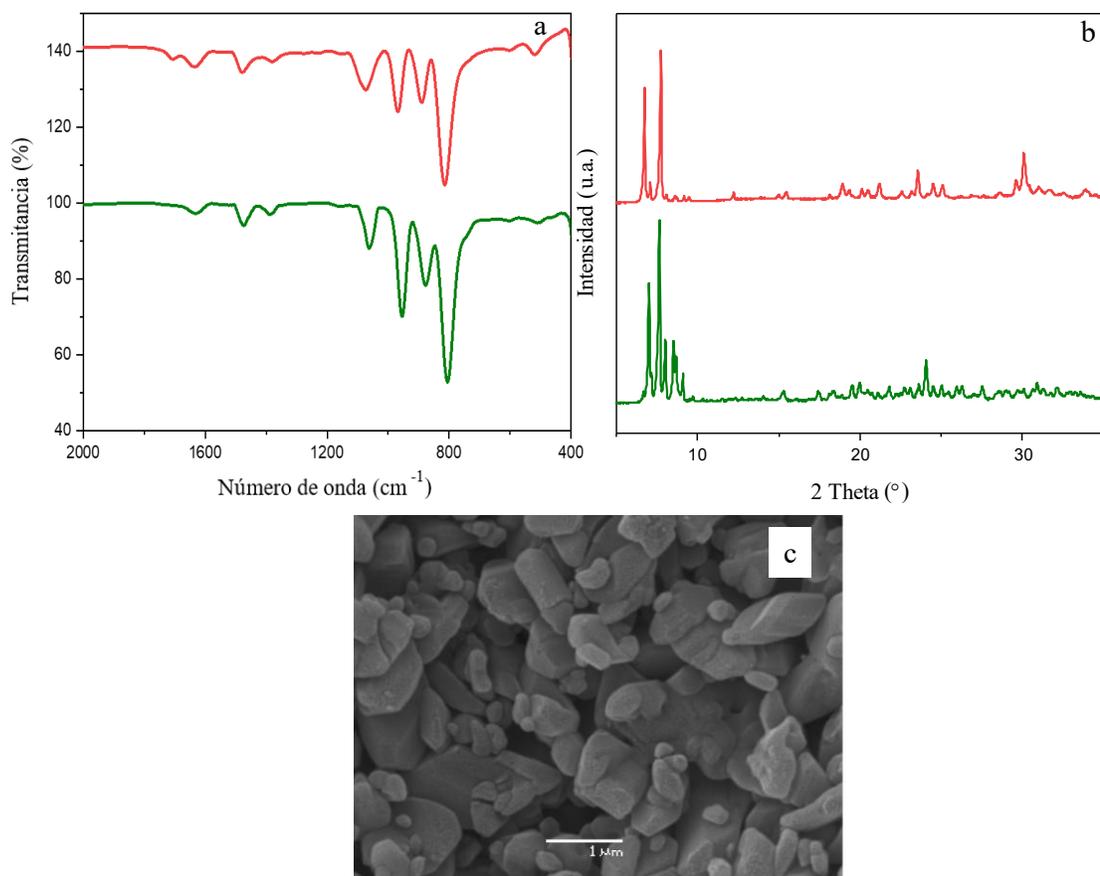


Figura 3.13 Espectros FT-IR (a) y XRD (b) del catalizador $(TBA)_5PMoV_2$ reutilizado (línea roja) y fresco (línea verde), (c) es la micrografía SEM del catalizador $(TBA)_5PMoV_2$ reutilizado.

3.5 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN

La conversión de alcohol bencílico (1,5%) en la prueba de lixiviación (ver Experimental 2.4) fue comparable al valor del experimento control en un tiempo equivalente. Estos experimentos demostraron que no se produjo lixiviación detectable de las especies

catalíticamente activas en el solvente y nos permiten descartar reacciones en fase homogénea.

3.6 ESTUDIO COMPARATIVO EN OXIDACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO

Con fines comparativos, la Tabla 3.6 resume algunos sistemas catalíticos reportados recientemente en la oxidación catalítica de alcohol bencílico. A partir de esto, podemos asumir que nuestro sistema catalítico es competitivo con los de esta tabla.

Tabla 3.6 Rendimientos catalíticos en la oxidación de alcohol bencílico sobre diversos catalizadores.

Catalizador	Solvente	Oxidante	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad ^a (%)	Ref.
Au-Pd	MeOH	H ₂ O ₂	0,5	50	11,3	>85	[132]
Pd/CaSUP	-	H ₂ O ₂	8	80	88,0	89	[133]
NiOx-CuOx/SBA-15	Orgánico	-	5	90	88,9	76	[134]
[TMGHA]H _{0,6} PW _{2,4}	H ₂ O	H ₂ O ₂ (30%)	6	90	97,9	93	[135]
Ce-Pt/SBA-15	AcN	TBHP	7	90	98,8	99	[136]
A-CDQs/W	H ₂ O	H ₂ O ₂	0,05	25	98,0	93	[137]
(TBA) ₅ PMoV ₂	MeOH: H ₂ O	O ₂	4	170	93	>99	Este trabajo

3.7 OPTIMIZACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENETOXIBENCENO MEDIANTE MODELAMIENTO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

3.7.1 Diseño experimental.

3.7.1.1 Diseño experimental para selección de variables significativas

Se llevó a cabo un experimento preliminar de cribado para determinar las variables operativas (factores) estadísticamente significativas para la conversión catalítica del fenetoxibenceno utilizando $(\text{TBA})_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ como catalizador. Los factores estudiados como punto de partida fueron los 4 fijados en el estudio previo de la oxidación catalítica del alcohol bencílico [97]. Se utilizó un diseño factorial fraccional de 4 variables con 11 experimentos ($2^{4-1} + 3$) para evaluar los efectos de cada uno de los factores. El modelo obtenido a partir de la regresión de los factores experimentales sobre la conversión se validó mediante análisis de la varianza (ANOVA). La regresión resultó significativa al nivel de confianza del 95 % y el coeficiente de determinación R^2 fue de 0,984 (Tabla 3.7).

Tabla 3.7 Análisis de varianza (ANOVA) para los resultados experimentales del diseño de cribado factorial fraccionado para la obtención de las variables estadísticamente significativas en la conversión de fenetoxibenceno.

Fuente	Suma cuadrados	G.l.	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-P
Modelo	55,6	4	13,91	59,67	0,001*
Residuos error	0,93	4	0,23	-	-
Carencia ajuste	0,68	2	0,34	2,78	0,265
Error puro	0,25	2	0,12	-	-
Total	56,53	8	-	-	-
$R^2 = 0,984$					
Adj $R^2 = 0,967$					

*Significativo a un nivel de 95% de confianza.

Oxidación catalítica de compuestos modelo de Lignina con enlace β -O-4 utilizando POMs con estructura tipo-Keggin.

La significancia de los coeficientes (β) está relacionada con la significancia de la variable (X) para la respuesta (% de conversión). La Tabla 3.8 muestra que sólo las variables X1 y X2 (tiempo y temperatura) tuvieron un efecto significativo sobre el % de conversión ($P < 0,05$), estos resultados concuerdan con los obtenidos en estudios similares donde se realizó el diseño de experimentos utilizando polioxometalatos en la valorización catalítica de biomasa [138,139]. La presión de O_2 (oxidante) y la masa del catalizador no afectaron a la conversión del fenetoxibenceno [140,141]. Este resultado coincide con el obtenido por Reichert y col., 2017 [142], donde en un estudio de oxidación catalítica aeróbica de sustratos modelo de biomasa lignocelulósica con heteropoliácidos tipo $H_8[PV_xMo_{12-x}O_{40}]$, donde se obtuvo que ni la variación de la presión de O_2 ni la velocidad de agitación tuvieron una influencia significativa en la reacción. Este efecto se atribuye al hecho de que, en las condiciones de reacción aplicadas, el tercer paso del mecanismo de reacción, que es la reoxidación *in situ* del catalizador POM por el oxígeno molecular (O_2) no es el paso limitante del mecanismo de reacción. Esto también confirma también que la velocidad de agitación constante (600 rpm) elegida es adecuada para evitar el control difusional de la reacción. Por lo demás, los coeficientes ligeramente negativos del modelo están posiblemente relacionados con la proximidad del punto cero del diseño a algún máximo de la superficie cuando aumenta (en valor absoluto). Estos resultados los podemos apreciar numéricamente en la Tabla 3.8 y gráficamente en el diagrama de Pareto en la Figura 3.14.

Tabla 3.8 Resultados del análisis de regresión del modelo polinómico de primer orden para el diseño de cribado factorial fraccionado.

Término	Coefficientes (β)	Desviación estándar	Valor-P
Intercepto	80,8	1,5	<0,05
X1	-0,027	0,0042	<0,05*
X2	-2,958	0,23	<0,05*
X3	-0,115	0,084	0,24
X4	-0,005	0,0046	0,36

*Significativo a un nivel de 95% de confianza.

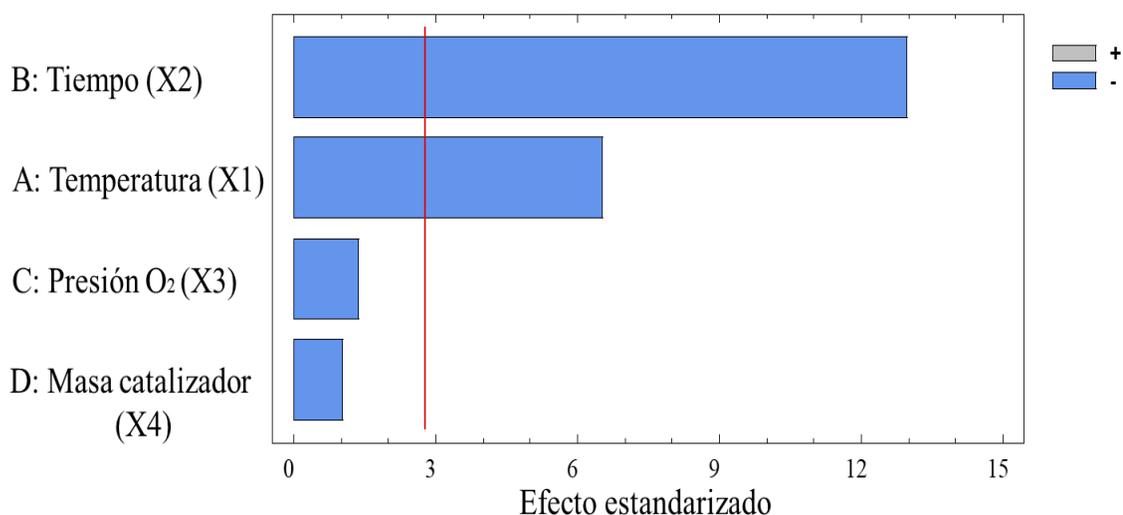


Figura 3.14 Gráfico de Pareto de los efectos estadísticamente significativos.

3.7.1.2 Diseño de optimización.

Las variables X1, X2 y X3 (tiempo, temperatura y masa del catalizador) para la reacción se optimizaron simultáneamente mediante un diseño compuesto central circunscrito CCC. En el estudio de cribado anterior, se estableció que las variables estadísticamente significativas eran la temperatura y el tiempo. A estas variables se añadió en este estudio la masa del catalizador (que es una de las variables no significativas) para optimizar esta variable interactuando con X1 y X2. También, es posible que la variable X3 no sea

significativa porque, el valor máximo está cerca del punto central (0) en el diseño de cribado. De acuerdo con el estudio preliminar, la presión del oxidante (O₂) se fijó en 5 bar para su optimización. El análisis de varianza (ANOVA) para el modelo de segundo orden se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Análisis de la varianza (ANOVA) para el modelo polinómico cuadrático.

Fuente	Suma cuadrados	G.l.	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-P
Modelo	236,1	9	26,2	10,16	0,010*
Residuos error	12,9	5	2,58	-	-
Carencia ajuste	8,98	3	2,99	1,524	0,420
Error puro	3,93	2	1,96	-	-
Total	249,0	14	-	-	-
$R^2 = 0,948$					
Adj $R^2 = 0,855$					

*Significativo a un nivel de 95% de confianza.

A partir de este polinomio, se observó que el modelo ajustado representa los datos adecuadamente ya que la carencia de ajuste no fue significativa ($P > 0,05$). La regresión fue significativa a un nivel de confianza del 95% y el coeficiente de determinación R^2 fue de 0,948.

La Figura 3.15A ilustra los residuos frente a los valores predichos, donde los residuos muestran una distribución aleatoria. La Figura 3.15B muestra la probabilidad normal de los residuos, donde los datos se distribuyeron normalmente en línea recta. Según los resultados anteriores, el modelo se ajusta correctamente a los datos.

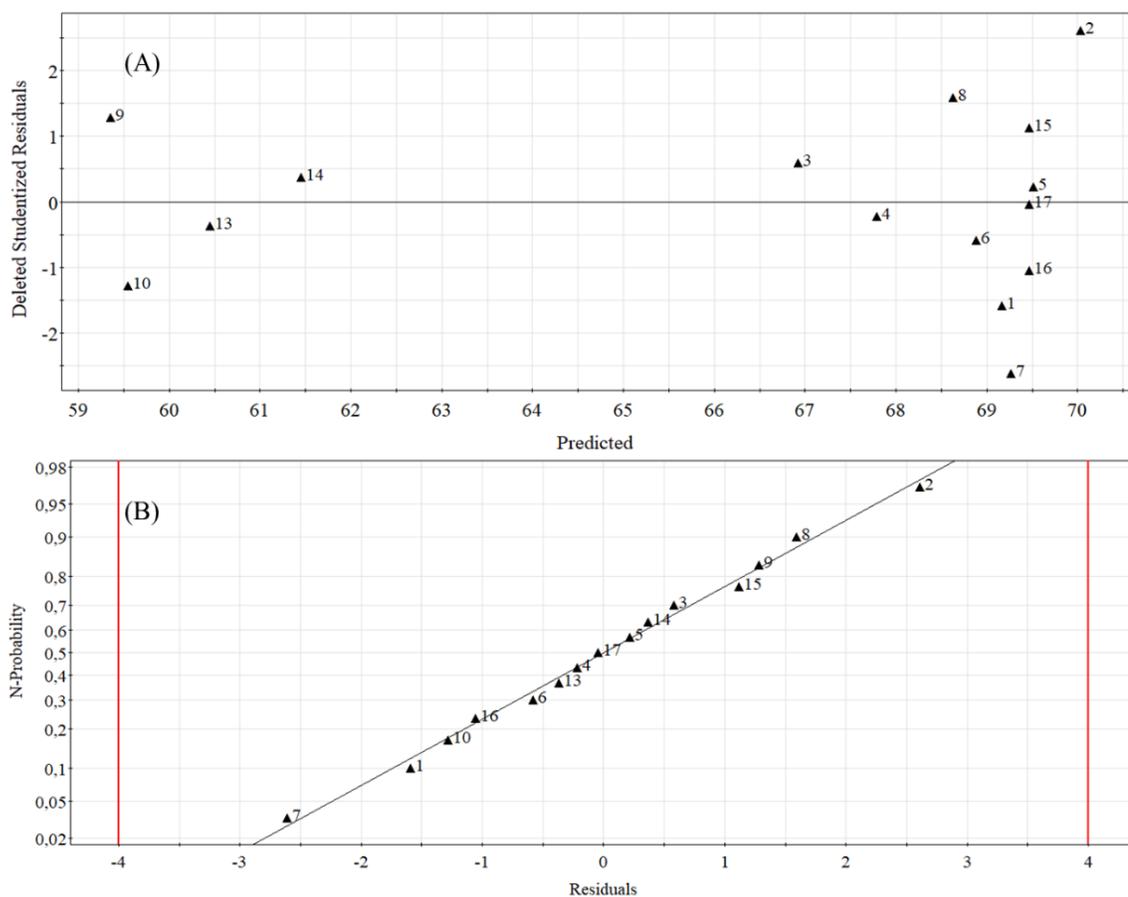


Figura 3.15 (A) Residuales versus valores predichos y (B) probabilidad normal de los residuos.

Los coeficientes estimados para el modelo de segundo orden se muestran en la Tabla 3.10. Los valores-p obtenidos para los coeficientes del análisis de regresión mostraron que los términos cuadráticos $X1^2$, $X2^2$ y $X3^2$ son significativos a un nivel del 95% de confianza.

Tabla 3.10 Análisis de los coeficientes de la regresión del modelo polinómico de segundo orden.

Término	Coefficientes (β)	Desviación estándar	Valor-P
Intercepto	69,47	0,93	<0,005*
X1	0,06	0,43	0,898
X2	-0,62	0,57	0,321
X3	0,30	0,43	0,525
X1X1	-3,54	0,52	<0,005*
X2X2	5,86	0,85	<0,005*
X3X3	-3,01	0,52	<0,005*
X1X2	0,00	0,57	1,000
X1X3	-0,38	0,57	0,538
X2X3	0,50	0,42	0,419

*Significativo a un nivel de 95% de confianza.

De acuerdo con los valores obtenidos para los coeficientes estadísticamente significativos, la ecuación final del modelo de respuesta en término de los factores (variables) puede escribirse de la siguiente forma (Ecuación 3.1):

$$\text{Conversión}_{(\%)} = 69,47 + 0,06 \cdot X_1 - 0,62 \cdot X_2 + 0,30 \cdot X_3 - 3,54 \cdot X_1^2 + 5,86 \cdot X_2^2 - 3,01 \cdot X_3^2$$

Ec. 3.1

La obtención de coeficientes cuadráticos significativos está en línea con los valores obtenidos por Shatalov y col., 2020 [143] en un sistema muy parecido al de nuestro estudio. En este estudio se trabajó con catalizadores polioxomolibdovanadatos para la oxidación catalítica de hemicelulosas y se obtuvo que los términos cuadráticos de la temperatura (-), el tiempo (+) y la masa de catalizador (-) fueron significativos. La presencia de términos cuadráticos significativos indica que la superficie de respuesta tiene un máximo en su convexidad, que corresponde al valor óptimo de la superficie. El valor

negativo de la temperatura puede explicarse por la posibilidad de sobreoxidación del sustrato y/o sus productos, este efecto fue analizado por Li y col., [144] en una reacción de oxidación de lignocelulosa con polioxometalatos de líquidos iónicos (IL) ($[\text{MIMPS}]_2\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$). En este trabajo se estableció que, dado que el proceso de oxidación de estos sustratos es ligeramente exotérmico, es necesario trabajar a temperaturas no muy elevadas, para no ralentizar la velocidad de la reacción e inhibirla. El tiempo de reacción es positivo, por lo que, al aumentar el tiempo de reacción, aumentará la conversión (%) del sustrato. Por último, observamos un valor negativo para la masa del catalizador, esto ha sido analizado en otros trabajos y puede deberse a la presencia de reacciones colaterales, que pueden generar subproductos. Esto último podría explicar que la conversión máxima sea del 75,8% y no superior. Las condiciones óptimas de reacción se obtuvieron utilizando el modelo de regresión (Ecuación 2.4) de acuerdo con la maximización de la respuesta de conversión (%) del fenetoxibenceno [144]. Las condiciones óptimas obtenidas fueron una temperatura (T° , X1) de 136,6 °C, un tiempo de 3,5 (t, X2) h y una masa de catalizador (M_{cat} , X3) de 200 mg, que generaron un 75,8 % de conversión de fenetoxibenceno.

De acuerdo con el modelo, los principales factores que afectan la conversión del fenetoxibenceno fueron los términos cuadráticos de la temperatura ($X1^2$), el tiempo ($X2^2$), y la masa de catalizador ($X3^2$), mientras que los términos lineales y las interacciones no fueron significativas. Para ilustrar las combinaciones óptimas de factores que son capaces de producir las más altas conversiones de fenetoxibenceno, se generaron gráficos de superficie de respuesta (Figura 3.16A) y de contorno (Figura 3.16B).

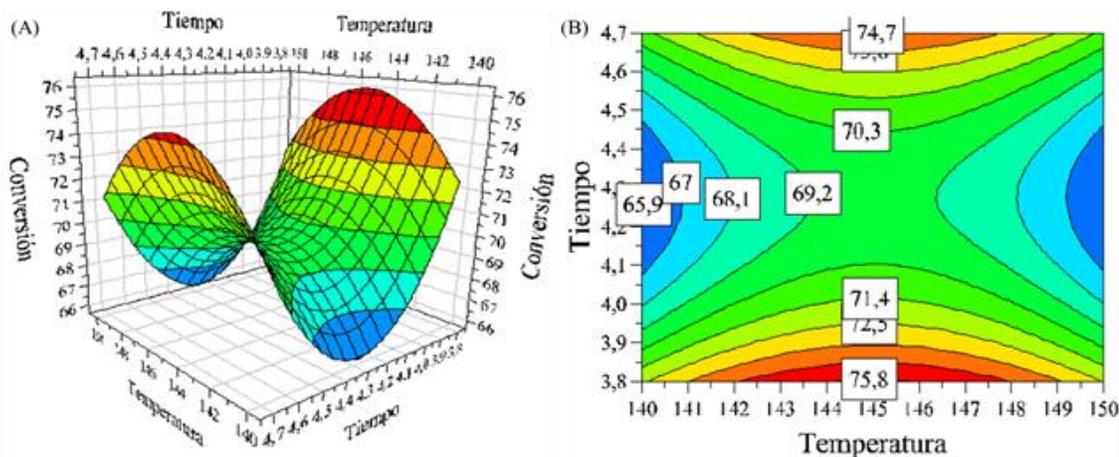


Figura 3.16 (A) Superficie de respuesta para la conversión catalítica (%) del fenetoxibenceno en función del tiempo y la temperatura. (B) Gráficos de contorno de la conversión (%) del fenetoxibenceno predichos a partir del modelo. Ambos gráficos se presentan a masa de catalizador (M_{cat}) constante de 200 mg.

Estos gráficos muestran el efecto de dos variables independientes (T° y t) sobre la respuesta (conversión), mientras que la otra variable (M_{cat}) se mantuvo constante en 200 mg. Es importante discutir que, dado que la conversión máxima de la superficie de respuesta se encuentra en el borde de esta, sería importante probar tiempos de reacción más cortos en estudios posteriores para reducir el coste energético de la reacción y posiblemente obtener mejores conversiones. Finalmente, para validar el modelo matemático obtenido, se realizó un experimento bajo las condiciones óptimas de operación establecidas por el MSR. Estas condiciones y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Valores obtenidos a partir de la optimización mediante MSR.

Variables independientes	Símbolos	Valor óptimo	Conversión [%]	
			Predicha	Experimental \pm SD
Temperatura	[°C]	X ₁	137	
Tiempo	[h]	X ₂	3,5	75,8 \pm 2,6*
Masa catalizador	[mg]	X ₃	200	76,7 \pm 0,2**

*A partir de 5 g.l de residuales y distribución t de dos colas y 95% de confianza; **Para $n = 3$.

Experimentalmente, bajo las condiciones establecidas por la MSR, se determinó una conversión de 76,7 % del fenetoxibenceno. Este valor fue ligeramente mayor que el predicho por el modelo (75,8 %), pero se encuentra dentro de la tolerancia aceptada (73,2-78,4%) para el modelo considerando un 95% de nivel de confianza.

Finalmente, con la finalidad de comparar la metodología propuesta para la oxidación catalítica del enlace β -O-4 del fenetoxibenceno (compuesto modelo) con otras reportadas en bibliografía para sustratos similares que contienen el enlace β -O-4, se adjunta en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12 Comparación del sistema catalítico estudiado con otros reportados en bibliografía para la oxidación del enlace β -O-4 en compuestos modelo.

Catalizador	Solvente	Oxidante	Tiempo (h)	T (°C)	Presión (MPa)	Conversión (%)	Ref.
K ₅ [SiVW ₁₁ O ₄₀] · 12H ₂ O	Buffer						
	acetato sodio (pH 5,0)	SiVW ₁₁ O ₄₀ ⁵⁻	1,0	25	0,1 (Ar)	31	[145]
V(salen)	CH ₃ CN	aire	24,0	80	0,1	37	[146]
(dipic)V(O)	DMSO	aire	168	100	0,1	95	[147]
MTO	AcOH	H ₂ O ₂	6,0	r.t	0,1	57	[148]
TBD	[BDMIm]Cl	-	2,0	130	-	67	[149]
ILs-CrCl ₃ ·6H ₂ O	H ₂ O	-	1,0	150	-	82	[150]
(TBA) ₅ PMoV ₂	MeOH: H ₂ O	O ₂	3,5	137	0,5 (O ₂)	77	Este trabajo

A partir de la comparación de las metodologías reportadas en la literatura, podemos observar que el sistema catalítico optimizado propuesto en este trabajo es competitivo con los reportados en la bibliografía, presentando ventajas comparativas con cada uno de los sistemas citados.

Una característica importante para el desarrollo de la depolimerización-valorización de la lignina es el peso molecular y la polidispersidad. La determinación de estas propiedades es importante porque permite analizar la eficacia del tratamiento aplicado a la lignina y también es una herramienta útil para estimar las longitudes de cadena para futuras aplicaciones. La figura 3.17 ilustra los perfiles de elución obtenidos para la lignina de control y la tratada catalíticamente tras el tratamiento de derivatización por acetilación.

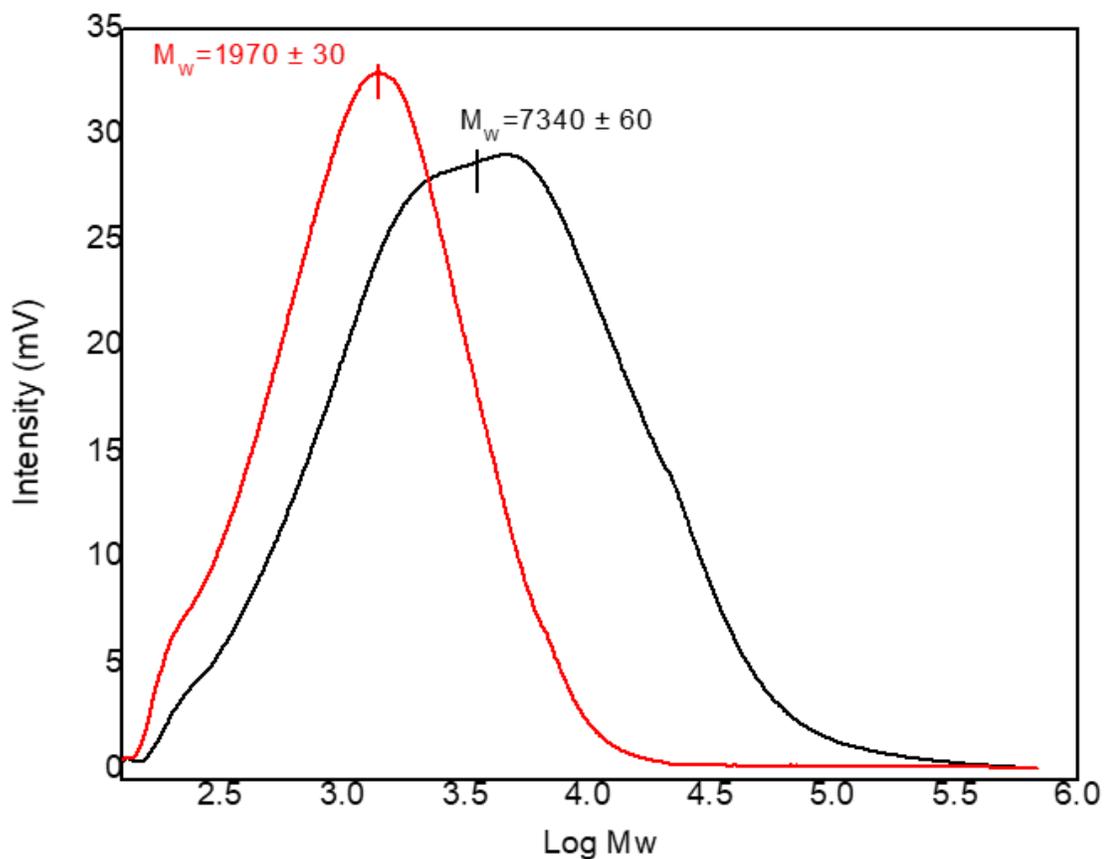


Figura 3.17 Cromatogramas GPC de la lignina kraft de control (negro) y de la lignina kraft tratada (rojo).

Los resultados de la distribución del peso molecular obtenidos por GPC de la lignina acetilada control y tras el tratamiento catalítico se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Resultados de las ligninas acetiladas de peso molecular medio (M_w), número medio (M_n) e índice de polidispersidad, PDI (M_w/M_n) y sus desviaciones estándar (DE).

Muestra	$M_w \pm DE$ [kDa]	$M_n \pm DE$ [kDa]	PDI (M_w/M_n) $\pm DE$
Lignina control	$7,34 \pm 0,06$	$1,29 \pm 0,01$	$6 \pm 0,05$
Lignina tratada	$1,97 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,06$	$3 \pm 0,30$

Es importante apuntar que los valores de peso molecular obtenidos deben considerarse relativos porque se utilizó poliestireno como patrón de calibración. Estos resultados indican que el M_w , M_n y PDI para la lignina tratada en las condiciones óptimas obtenidas por MSR en la oxidación aeróbica catalítica $(TBA)_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ como catalizador, fueron menores en comparación con la lignina-control. Por lo tanto, el tratamiento catalítico fue eficaz para la depolimerización de la lignina, como puede verse en la disminución de los valores de M_w de 7340 ± 60 Da a 1970 ± 30 Da. Este resultado confirma la eficacia en la conversión de la lignina con el sistema catalítico propuesto.

Finalmente, se realizó el análisis GC-MS del producto de reacción de la oxidación catalítica de la lignina, los resultados de la identificación de los productos de reacción se muestran en la Figura 3.18 y en la Tabla 3.14.

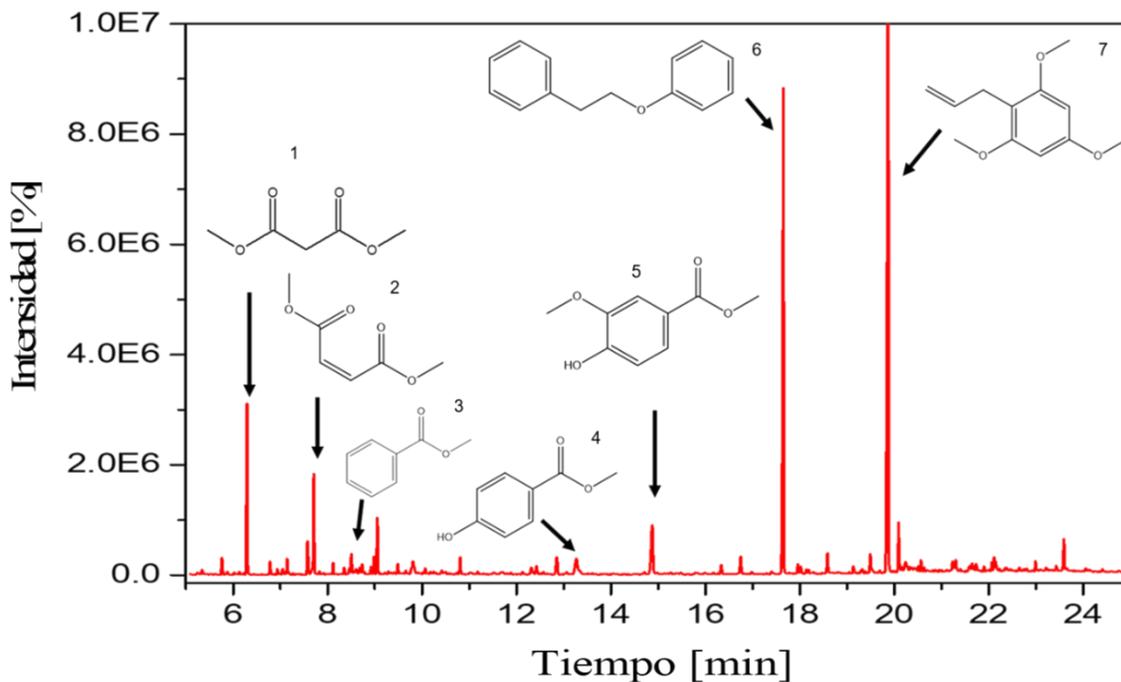
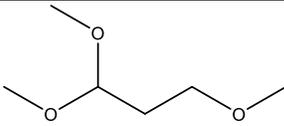
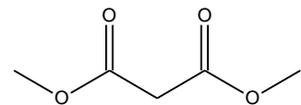
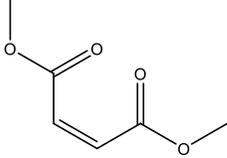
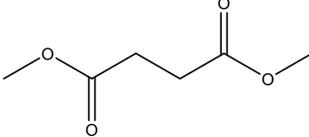
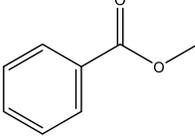
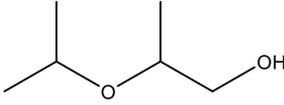
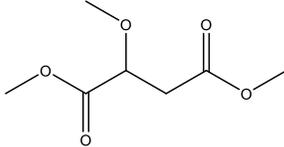
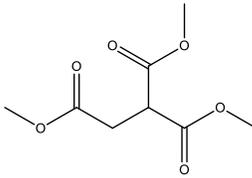
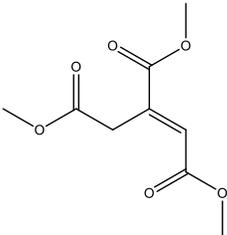
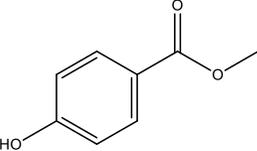
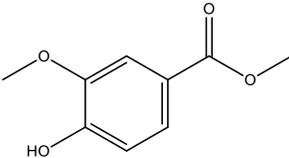
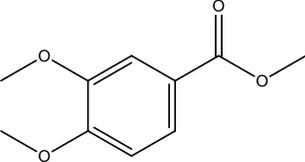
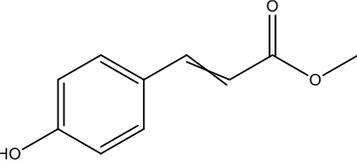
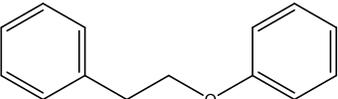
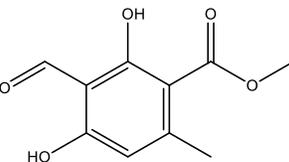
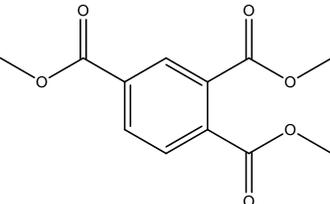
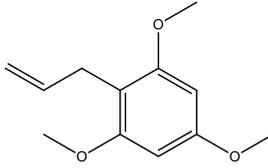
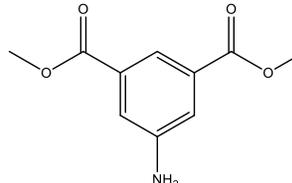


Figura 3.18 Cromatograma GC-MS del producto obtenido de la oxidación catalítica aerobia hidrotermal de la lignina y algunos compuestos identificados: 1. Malonato de dimetilo, 2. Éster dimetílico del ácido 2-butenedioico (Z)-, 3. Éster metílico del ácido benzoico, 4. Éster metílico del ácido p-hidroxibenzoico, 5. 4-hidroxi-3-metoxibenzoato de metilo, 6. Fenetoxibenceno, 7. 1-(2,4,6-trimetoxifenil)-2-propeno. (Lista completa en la Tabla 3.12).

Tabla 3.14 Identificación de compuestos de la depolimerización catalítica de la lignina mediante GC-MS.

Número	Nombre compuesto	Tiempo retención [min]	Estructura
1	1,1,3-Trimethoxypropane	5,8	
2	Dimethyl malonate	6,3	
3	2-Butenedioic acid (Z)-, dimethyl ester	7,6	
4	2-Butanedioic acid dimethyl ester	7,7	
5	Benzoic acid, methyl ester	8,5	
6	2-Isopropoxypropanol	8,9	
7	Butanedioic acid, methoxy-, dimethyl ester	9,1	
8	Trimethyl ethane-1,1,2-tricarboxylate	10,8	

9	(1E)-1-propene-1,2,3-tricarboxylic acid 1,2,3-trimethyl ester	12,9	
10	<i>p</i> -hydroxybenzoic acid methyl ester	13,3	
11	Methyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate	14,9	
12	Methyl 3,4-dimethoxybenzoate	16,3	
13	2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxyphenyl)-, methyl ester	16,7	
14	Phenethoxybenzene	17,7	
15	Methyl 3-formyl-2,4-dihydroxy-6-methylbenzoate	18,6	
16	Trimethyl benzenetricarboxylate	19,5	

17	1-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-2-propene	19,9	
18	Dimethyl 5-aminobenzene-1,3-dicarboxylate	20,1	

Los enlaces β -O-4 presentes en la lignina presentan dos tipos de uniones, C-C y C-O. Estos enlaces conectan los dos anillos bencénicos (arílicos) y son los siguientes: $C_{aril}-C_{\alpha}$, $C_{\alpha}-C_{\beta}$, $C_{\beta}-O$, y $C_{aril}-O$, generando su ruptura grupos funcionales, tales como aldehídos, cetonas, y carboxilos en el fragmento de lignina resultante. Este incremento de grupos funcionales ricos en oxígeno en el fragmento de lignina podría también incrementar la distancia en el apilamiento π - π de los anillos aromáticos, permitiendo así debilitar las fuerzas inter-unidades que mantienen a la lignina unida, facilitando la disociación de esta macromolécula [14]. A partir de los resultados del análisis GC-MS de los productos de reacción de la oxidación catalítica de la lignina, pudimos concluir que la naturaleza de los productos de reacción evidencia la ruptura del enlace β -O-4, como la presencia abundante de fragmentos oxidados de alcohol veratrílico (número 13, tabla 3.14). Además, podemos observar que no se aprecia la presencia de vainillina y siringaldehído entre los productos de reacción, por lo que podemos establecer que existe un mecanismo de ruptura del enlace β -O-4 predominantemente heterolítico [151] para la reacción de oxidación catalítica de la lignina Kraft con el catalizador tipo Keggin $(TBA)_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ bajo las siguientes condiciones de reacción optimizadas: $T^{\circ}=136,6^{\circ}C$, $t=3,5$ h, $M_{cat}=200$ mg, y $P_{O_2}=5$ bar.

También, se pudo apreciar que en la ruptura de este enlace los productos obtenidos fueron fenoles, éteres y ésteres aromáticos, generados por la ruptura del enlace β -O-4 y manteniendo la integridad del anillo aromático en la mayoría de los casos. Los enlaces C-O, comparados con los enlaces C-C, son los más comunes debido a la existencia de abundantes grupos hidroxilos y éter, tanto en los anillos aromáticos como en las cadenas

alifáticas de la lignina, donde los enlaces éter C-O, son los más propensos para romperse [152]. Además, existen estudios como el de Li y col., 2015 [153] que analizan el efecto positivo en la ruptura del enlace C-O en la depolimerización de la lignina con catalizadores que presentan actividad como ácidos de Lewis, lo que favorecería termodinámicamente el proceso [153].

Por otro lado, se pudieron apreciar productos obtenidos a partir de la ruptura del enlace C-C más específicamente el enlace β - β , como el 2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxyphenyl)-, methyl ester (número 14, tabla 3.14), pero en menor cantidad. Existen estudios que determinaron mediante la oxidación catalítica de compuestos modelo de lignina con POMs que las conversiones del enlace C-O fueron cinco veces mayores que las del enlace C-C [153]. También se encontraron productos en menor proporción que evidencian ruptura de anillo aromático. Cuando se rompe el anillo aromático se obtienen ácidos dicarboxílicos C₆ (principalmente ácido mucónico), los cuales son inestables y son rápidamente convertidos a ácidos dicarboxílicos C₄ y C₂, los cuales son relativamente estables [154]. Entre los ácidos dicarboxílicos encontrados se encuentran los ésteres de los ácidos malónico (número 2, tabla 3.14), maleico o 2-butenedioic acid (número 3, tabla 3.14), y succínico o 2-butanedioic acid (número 4, tabla 3.14), los cuales se ha reportado que tienen una alta prevalencia en la oxidación de la lignina [154]. Por último, todos los productos de reacción se encontraron en su forma de éter o éster en lugar de su forma con la funcionalidad hidroxilo -OH. Este fenómeno ha sido estudiado por Voith y col., 2008 [155], en el cual estableció que debido a que la degradación de la lignina con POMs genera intermediarios radicalarios, el problema de éstos es que pueden llevar a repolimerizar la lignina por condensación, inhibiendo la eficiencia de la degradación de la lignina. Una forma de prevenir estas reacciones de condensación lignina-lignina en solventes acuosos es la inclusión de alcoholes de bajo peso molecular como metanol. El mecanismo por el cual el metanol actúa empieza con la generación de dimetiléter (DME) catalizado por el POM, luego la ruptura homolítica del enlace C-O del DME genera los radicales CH₃O[•] y CH₃[•], los cuales funcionan como atrapadores de radicales que se acoplan con los fragmentos de lignina antes de que la re-polimerización ocurra, generando los ésteres o

éteres respectivos según corresponda. Esto último conflictúa con lo que se estableció con anterioridad a partir del análisis de los productos de reacción, acerca del mecanismo heterolítico. Estas dos aseveraciones se pueden armonizar si se propone un mecanismo en dos etapas, donde la primera etapa es la generación del fragmento de lignina vía heterolítica y en la segunda etapa se adiciona el radical que dará paso al éter o éster correspondiente. Es por esto por lo que se han utilizado POMs en reacciones de esterificación o trans-esterificación [156]. El análisis anterior de los productos de reacción sustenta la disminución de los valores de masas molares M_w y M_n en la depolimerización catalítica de la lignina. Esto sugiere la formación de productos de bajo peso molecular y nos entrega luces de las reacciones de depolimerización que ocurren en el seno de la reacción [155,157-160].

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente las sales de tetrabutil amonio (TBA) de los polioxoaniones tipo-Keggin con V incluido de las series de W ($\text{TBA}_4\text{PW}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) y Mo ($\text{TBA}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) mediante técnicas analíticas y espectroscópicas.
- La sustitución de V(V) por Mo (VI) y W(VI) en la estructura Keggin de las sales de tetrabutilamonio de los polioxoaniones de W ($\text{TBA}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) y Mo ($\text{TBA}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) incrementó significativamente la actividad catalítica oxidativa de estos materiales para la reacción estudiada.
- Como resultado de la sustitución, se observó un incremento en la actividad catalítica para la ruptura hidrolítica y oxidativa del enlace β -O-4 en compuestos modelo y una muestra comercial de lignina.
- Se confirmó que existe un incremento monotónico de la actividad catalítica con la cantidad de átomos de V en cada serie de catalizadores ($\text{TBA}_4\text{PMo(W)}_{11}\text{VO}_{40}$ y $\text{TBA}_5\text{PMo(W)}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$).
- El aumento en la actividad catalítica se debió a un aumento en la capacidad oxidante de los catalizadores.
- Se optimizaron las condiciones operativas del catalizador que presentó la mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación catalítica del fenetoxibenceno, demostrando la ruptura hidrolítica del enlace β -O-4.
- Se verificó la depolimerización de la lignina Kraft mediante el análisis GPC, donde se confirmó la depolimerización con la disminución de la distribución de masa molar M_w de 7,34 kDa a 1,97 kDa y una disminución del índice de polidispersidad PDI de 6 a 3.

- La ruptura exitosa del enlace β -O-4 también se verificó mediante el análisis GC-MS de los productos de reacción, donde también se confirmó el predominio de un mecanismo de ruptura heterolítica.

En resumen, se confirma la hipótesis planteada en este trabajo, donde se demuestra que la sustitución de W(VI) y Mo (VI) por V(V) en los POMs con estructura tipo-Keggin de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ y sus respectivas sales de tetrabutilamonio, así como el grado de sustitución de V(V), permitió incrementar su capacidad oxidante y ajustar su acidez, lo que se tradujo en una mejora significativa de la actividad catalítica para la ruptura hidrolítica y oxidativa del enlace β -O-4 en compuestos modelo y una muestra comercial de lignina. Además, se demostró la depolimerización de la lignina Kraft y la ruptura exitosa del enlace β -O-4.

4.2 PERSPECTIVAS

Las características antes estudiadas en este trabajo demuestran claramente los efectos de las características estructurales de los POMs tipo Keggin sobre la actividad catalítica en la reacción de oxidación catalítica selectiva de sustratos modelo de la lignina. En cuanto a las perspectivas a futuro de este estudio, surgen varias líneas derivadas. Una de las cuales se relaciona con los productos obtenidos luego de la ruptura del enlace β -O-4 en la lignina. El paso siguiente será la separación y la purificación de los productos de interés obtenidos, lo cual nos dará una idea de la factibilidad del posible escalamiento del proceso hasta una escala semi-piloto inicialmente. Otra posible línea de trabajo derivada es la mejora de la conversión obtenida, esto se refiere a estudiar si solamente las variables operacionales permiten mejorar la conversión (%), o si variar la síntesis de estos catalizadores podrá mejorar las conversiones obtenidas, por ejemplo, soportando los catalizadores sintetizados. Finalmente, está la posibilidad de utilizar los catalizadores sintetizados frente a otros sustratos, existen estudios con el uso de catalizadores similares con sustratos como la celulosa o la hemicelulosa, para obtener moléculas bloque de alto valor agregado a partir de estas biomoléculas. En definitiva, existen diversas perspectivas de este trabajo

que podrían darle continuidad y así continuar el estudio de estos catalizadores multipropósito y “versátiles”.

CAPÍTULO V. NOMENCLATURA

5. GLOSARIO

POMs	=	Polioxometalatos.
XRD	=	Difracción de rayos-X.
HPAs	=	Heteropoliácidos.
¹⁷ O-RMN	=	Resonancia magnética nuclear de oxígeno-17.
PMo/PW	=	Fosfomolibdato/fosfotungstato.
PMoV/PWV	=	Fosfomolibdovanadato/fosfotungstovanadato.
PMoV ₂ /PWV ₂	=	Fosfomolibdodivanadato/fosfotungstodivanadato.
TPA	=	Ácido tungstofosfórico.
TMA	=	Tetrametilamonio.
TEA	=	Tetraetilamonio.
TPA	=	Tetrapropilamonio.
TBA	=	Tetrabutilamonio.
FT-IR	=	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
UV-Vis	=	Espectroscopía ultravioleta-visible.
DRS	=	Espectroscopía de reflectancia difusa.
TGA	=	Análisis termogravimétrico.
AE-CHON	=	Análisis elemental carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno (C, H, O, N).
SEM-EDX	=	Microscopía electrónica de barrido - espectroscopía rayos-X con energía dispersiva.
TEM	=	Microscopía electrónica de transmisión.
CCC	=	Compuesto central circunscrito.

ICP-MS	=	Espectroscopía de plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas.
S-BET	=	Superficie específica-BET (Brunauer-Emmett-Teller). = Área superficial específica.
HPLC-DAD	=	Cromatografía líquida de alto desempeño con detector de arreglo de diodos.
GC-MS	=	Cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas.
JCPDS	=	Comité conjunto de estándares de difracción en polvo.
LMCT	=	Transferencia de carga metal-ligando.
HOMO	=	Orbital molecular más alto ocupado.
LUMO	=	Orbital molecular más bajo desocupado.
IUPAC	=	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
DFT	=	Teoría del funcional de la densidad.
ANOVA	=	Análisis de varianza.
RLM	=	Regresión lineal múltiple.
MSR	=	Metodología de superficie de respuesta.
G.I	=	Grados de libertad.
GPC	=	Cromatografía de permeación en gel.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS.

6. REFERENCIAS

- [1] T. F. Stocker et al., Eds., *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers* (IPCC, Geneva, 2014); <https://archive.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>.
- [2] H. Lange, S. Decina, and C. Crestini, “Oxidative upgrade of lignin - Recent routes reviewed,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1151–1173, 2013.
- [3] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, and B. M. Weckhuysen, “The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599, Jun. 2010.
- [4] L. Cao *et al.*, “Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects,” *Bioresour. Technol.*, vol. 269, pp. 465–475, 2018.
- [5] C. A. Antonyraj and A. Haridas, “A lignin-derived sulphated carbon for acid catalyzed transformations of bio-derived sugars,” *Catal. Commun.*, vol. 104, pp. 101–105, Jan. 2018.
- [6] D. Chen, A. Gao, K. Cen, J. Zhang, X. Cao, and Z. Ma, “Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 169, pp. 228–237, Aug. 2018.
- [7] U. Younas *et al.*, “Pakistan geothermal renewable energy potential for electric power generation: A survey,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 63, pp. 398–413, Sep. 2016.

- [8] A. Jongerius and P. B. M. W. and D. P. C. A. Bruijninx, *Catalytic Conversion of Lignin for the Production of Aromatics*. 2013.
- [9] M. Zaheer and R. Kempe, “Catalytic Hydrogenolysis of Aryl Ethers: A Key Step in Lignin Valorization to Valuable Chemicals,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 3, pp. 1675–1684, Mar. 2015.
- [10] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, and B. M. Weckhuysen, “The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599, Jun. 2010.
- [11] C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi, and R. Saladino, “Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers,” *Catal. Today*, vol. 156, no. 1–2, pp. 8–22, 2010.
- [12] R. Ma, Y. Xu, and X. Zhang, “Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 1, pp. 24–51, Jan. 2015.
- [13] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, and J. Kim, “On the preparation of metalloporphyrins,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, no. 7, pp. 2443–2445, Jul. 1970.
- [14] R. Ma, M. Guo, and X. Zhang, “Recent advances in oxidative valorization of lignin,” *Catal. Today*, vol. 302, no. May 2017, pp. 50–60, 2018.
- [15] C. Crestini, P. Pro, V. Neri, and R. Saladino, “Methyltrioxorhenium: a new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds,” *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 13, no. 7, pp. 2569–2578, Apr. 2005.
- [16] B. Biannic and J. J. Bozell, “Efficient Cobalt-Catalyzed Oxidative Conversion of

Lignin Models to Benzoquinones,” *Org. Lett.*, vol. 15, no. 11, pp. 2730–2733, Jun. 2013.

- [17] V. A. Grigoriev, C. L. Hill, and I. A. Weinstock, “Polyoxometalate Oxidation of Phenolic Lignin Models,” pp. 297–312, 2009.
- [18] Y. P. Jeannin, “The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure †,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 51–76, Feb. 1998.
- [19] K. Hirth, B. Bujanovic, R. Atalla, S. Ralph, and R. Reiner, “Polyoxometalates in Oxidative Delignification of Chemical Pulps: Effect on Lignin,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 3, pp. 1888–1903, 2010.
- [20] A. M. Escobar Caicedo, J. A. Rengifo-Herrera, P. Florian, M. N. Blanco, G. P. Romanelli, and L. R. Pizzio, “Valorization of biomass derivatives: Keggin heteropolyacids supported on titania as catalysts in the suitable synthesis of 2-phenoxyethyl-2-furoate,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 425, pp. 266–274, 2016.
- [21] R. A. Frenzel *et al.*, “Novel catalyst based on mono- and di-vanadium substituted Keggin polyoxometalate incorporated in poly (acrylic acid-co-acrylamide) polymer for the oxidation of sulfides,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 457, no. October 2017, pp. 100–109, 2016.
- [22] L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, and M. Blanco, “Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 125–139, Dec. 2003.
- [23] P. Gouzerh and M. Che, “From Scheele and Berzelius to Müller: Polyoxometalates (POMs) revisited and the ‘missing link’ between the bottom up and top down approaches,” *Actual. Chim.*, vol. 298, pp. 9–22, 2006.

- [24] J. F. Keggin, "The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 144, no. 851, pp. 75–100, Mar. 1934.
- [25] B. Török, Á. Molnár, N. Balogh, I. Kiricsi, I. Pálinkó, and L. Horváth, "Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of H₄[SiMo₁₂O₄₀] in electrophilic reactions," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 158, no. 1–2, pp. L17–L25, Sep. 1997.
- [26] L. R. Pizzio, M. Fernández-García, A. Kubacka, G. R. Bertolini, and M. J. Muñoz-Batista, "Composite H₃PW₁₂O₄₀–TiO₂ catalysts for toluene selective photo-oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, no. October 2017, pp. 100–109, 2017.
- [27] M. S. Kaba, I. K. Song, D. C. Duncan, C. L. Hill, and M. A. Barteau, "Molecular Shapes, Orientation, and Packing of Polyoxometalate Arrays Imaged by Scanning Tunneling Microscopy," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 3, pp. 398–406, Feb. 1998.
- [28] G. F. De Gregorio *et al.*, "Oxidative depolymerization of lignin using a novel polyoxometalate-protic ionic liquid system," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 11, pp. 6031–6036, 2016.
- [29] G. P. Romanelli, J. C. Autino, M. N. Blanco, and L. R. Pizzio, "Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranylation and depyranylation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 295, no. 2, pp. 209–215, Nov. 2005.
- [30] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–198, 1998.
- [31] I. V. Kozhevnikov, "Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis," *Catal. Rev.*, vol. 37, no. 2, pp. 311–352, 1995.

- [32] R. Ian Buckley and R. J. H. Clark, "Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 65, pp. 167–218, Jul. 1985.
- [33] M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Springer-Verlag, 1983.
- [34] I. V Kozhevnikov, "Applied Catalysis, 5 (1983) 135-150," *Appl. Catal.*, vol. 5, pp. 135–150, 1983.
- [35] A. Micek-Ilnicka, "The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 308, no. 1–2, pp. 1–14, Aug. 2009.
- [36] V. M. Mastikhin, S. M. Kulikov, A. V. Nosov, I. V. Kozhevnikov, I. L. Mudrakovsky, and M. N. Timofeeva, "¹H and ³¹P MAS NMR studies of solid heteropolyacids and H₃PW₁₂O₄₀ supported on SiO₂," *J. Mol. Catal.*, vol. 60, no. 1, pp. 65–70, May 1990.
- [37] J. N. Barrows, G. B. Jameson, and M. T. Pope, "Structure of a heteropoly blue. The four-electron reduced. beta. -12-molybdophosphate anion," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 6, pp. 1771–1773, Mar. 1985.
- [38] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, and H. A. Levy, "Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, (H₅O₂⁺)³(PW₁₂O₄₀³⁻). The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 33, no. 4, pp. 1038–1046, Apr. 1977.
- [39] M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Springer-Verlag, 1983.
- [40] C. Feng, X. Zhuo, and X. Liu, "Study on photodegradation of Azo dye by

polyoxometalates/polyvinyl alcohol,” *J. Rare Earths*, vol. 27, no. 5, pp. 717–722, Oct. 2009.

- [41] X. H. Wang and J. F. Liu, “Synthesis and Characterization of Organotin Substituted Heteropolytungstophosphates and Their Biological Activity,” *J. Coord. Chem.*, vol. 51, no. 1, pp. 73–82, Sep. 2000.
- [42] Y. Ren, M. Wang, X. Chen, B. Yue, and H. He, “Heterogeneous catalysis of polyoxometalate based organic-inorganic hybrids,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 4, pp. 1545–1567, 2015.
- [43] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, and J. Suo, “New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 262, no. 1–2, pp. 67–76, Feb. 2007.
- [44] Y. Izumi, K. Urabe, and M. Onaka, “Development of catalyst materials for acid-catalyzed reactions in the liquid phase,” *Catal. Today*, vol. 35, no. 1–2, pp. 183–188, Mar. 1997.
- [45] E. Papaconstantinou, D. Dimotikali, and A. Politou, “Photochemistry of heteropoly electrolytes. The 18-molybdodiphosphate,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 43, pp. 155–158, Jan. 1980.
- [46] C. L. Hill, “Polyoxometalates: Reactivity,” in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, 2003, pp. 679–759.
- [47] A. Corma, “Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 559–614, May 1995.
- [48] Y. Izumi and K. Urabe, “Catalysis of Heteropoly Acids Entrapped in Activated

Carbon,” *Chem. Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 663–666, May 1981.

- [49] A. Aoshima, S. Tonomura, and S. Yamamatsu, “New synthetic route of polyoxytetramethyleneglycol by use of heteropolyacids as catalyst,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 127–132, Apr. 1990.
- [50] L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres, and M. Blanco, “Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 125–139, Dec. 2003.
- [51] Y. Zhou, R. Bao, B. Yue, M. Gu, S. Pei, and H. He, “Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 270, no. 1–2, pp. 50–55, Jun. 2007.
- [52] L. Yang, J. Li, X. Yuan, J. Shen, and Y. Qi, “One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 262, no. 1–2, pp. 114–118, Feb. 2007.
- [53] N. Dimitratos and J. C. Védrine, “Role of acid and redox properties on propane oxidative dehydrogenation over polyoxometalates,” *Catal. Today*, vol. 81, no. 4, pp. 561–571, Jul. 2003.
- [54] N. Mizuno and M. Misono, “Heterogeneous Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 199–218, Feb. 1998.
- [55] G. M. Maksimov, “Advances in the synthesis of polyoxometalates and in the study of heteropolyacids,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 64, no. 5, pp. 445–461, May 1995.
- [56] F. Albert Cotton, *Química inorgánica avanzada / F.A. Cotton*. 2019.

- [57] X. López, J. M. Maestre, C. Bo, and J.-M. Poblet, "Electronic Properties of Polyoxometalates: A DFT Study of α/β - [XM₁₂O₄₀]_n - Relative Stability (M = W, Mo and X a Main Group Element)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 39, pp. 9571–9576, Oct. 2001.
- [58] I. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Catalysis by Polyoxometalates*. Wiley, 2002.
- [59] Villabrille, P.; Romanelli, G.; Gassa, L.; Vázquez, P.; Cáceres, C. Synthesis and characterization of Fe- and Cu-doped molybdovanadophosphoric acids and their application in catalytic oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* 2007, 324, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.011>.
- [60] A. A. Shatalov and H. Pereira, "Molybdo-vanado-phosphate heteropolyanion catalyzed pulp ozonation in acetone/water solution. Part 1. Effect of process variables," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4616–4621, 2010.
- [61] C. Li, X. Wang, H. Ma, F. Wang, and Y. Gu, "Fabrication and Electrochemical Behavior of Vanadium-Substituted Keggin-Type Polyoxometalates Multilayer Films on 4-Aminobenzoic Acid Modified Glassy Carbon Electrodes," *Electroanalysis*, vol. 20, no. 10, pp. 1110–1115, May 2008.
- [62] P. S. N. Rao, K. T. Venkateswara Rao, P. S. Sai Prasad, and N. Lingaiah, "The role of vanadium in ammonium salt of heteropoly molybdate supported on niobia for selective oxidation of benzyl alcohol," *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 6, pp. 547–550, Feb. 2010.
- [63] B. El Ali, A. M. El-Ghanam, and M. Fettouhi, "H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO₄₀-catalyzed selective oxidation of benzoin to benzil or aldehydes and esters by dioxygen," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 165, no. 1–2, pp. 283–290, Jan. 2001.

- [64] Yuan, C.; Gao, X.; Pan, Z.; Li, X.; Tan, Z. Molybdovanadophosphoric anion ionic liquid as a reusable catalyst for solvent-free benzene oxidation to phenol by H₂O₂. *Catal. Commun.* 2015, 58, 215–218. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.004>.
- [65] Djaouida, A.; Sadia, M.; Smaïn, H. Direct benzyl alcohol and benzaldehyde synthesis from toluene over Keggin-type polyoxometalates catalysts: Kinetic and mechanistic studies. *J. Chem.* 2019, 2019, 9521529. <https://doi.org/10.1155/2019/9521529>.
- [66] Jing, L.; Shi, J.; Zhang, F.; Zhong, Y.; Zhu, W. Polyoxometalate-based amphiphilic catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide under organic solvent-free conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 10095–10104. <https://doi.org/10.1021/ie4007112>.
- [67] Frenzel, R.A.; Palermo, V.; Sathicq, A.G.; Elsharif, A.M.; Luque, R.; Pizzio, L.R.; Romanelli, G.P. A green and reusable catalytic system based on silicopolyoxotungstovanadates incorporated in a polymeric material for the selective oxidation of sulfides to sulfones. *Microporous Mesoporous Mater.* 2021, 310, 110584. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110584>.
- [68] S. Farhadi and M. Taherimehr, “Mixed-addenda 10-molybdo-2-vanadophosphoric heteropolyacid (H₅PV₂Mo₁₀O₄₀): An efficient catalyst under solvent-free conditions for rapid acylation of alcohols,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 5, pp. 703–708, Mar. 2008.
- [69] A. R. Gaspar, J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin, and C. Pascoal Neto, “Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: a review,” *Green Chem.*, vol. 9, no. 7, p. 717, 2007.
- [70] I. A. Weinstock *et al.*, “A new environmentally benign technology for transforming

wood pulp into paper. Engineering polyoxometalates as catalysts for multiple processes,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 59–84, Feb. 1997.

- [71] A. Rudnitskaya, D. Evtugin, J. Gamelas, and A. Legin, “Multisensor system for determination of polyoxometalates containing vanadium at its different oxidation states,” *Talanta*, vol. 72, no. 2, pp. 497–505, Apr. 2007.
- [72] F. Cavani, “Heteropolycompound-based catalysts;,” *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 73–86, May 1998.
- [73] A. Predoeva, S. Damyanova, E. M. Gaigneaux, and L. Petrov, “The surface and catalytic properties of titania-supported mixed PMoV heteropoly compounds for total oxidation of chlorobenzene,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 319, pp. 14–24, Mar. 2007.
- [74] J. K. Lee, J. Melsheimer, S. Berndt, G. Mestl, R. Schlögl, and K. Köhler, “Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanado-molybdo-phosphate catalysts $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ in selective oxidation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 214, no. 1, pp. 125–148, Jun. 2001.
- [75] M. Sopa, A. Wąclaw-Held, M. Grossy, J. Pijanka, and K. Nowińska, “Ethane to acetic acid oxidation over supported heteropoly acids,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 119–125, May 2005.
- [76] R. Behling, S. Valange, and G. Chatel, “Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: What results? What limitations? What trends?,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 7, pp. 1839–1854, 2016.
- [77] T. Yoshikawa *et al.*, “Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 108, pp. 69–75, Apr. 2013.

- [78] X. Liu, Z. Jiang, S. Feng, H. Zhang, J. Li, and C. Hu, "Catalytic depolymerization of organosolv lignin to phenolic monomers and low molecular weight oligomers," *Fuel*, vol. 244, pp. 247–257, May 2019.
- [79] G. Chatel, S. Valange, R. Behling, and J. C. Colmenares, "A Combined Approach using Sonochemistry and Photocatalysis: How to Apply Sonophotocatalysis for Biomass Conversion?," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 14, pp. 2615–2621, 2017.
- [80] Rao, P.S.N.; Parameswaram, G.; Rao, A.V.P.; Lingaiah, N. Influence of cesium and vanadium contents on the oxidation functionalities of heteropoly molybdate catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2015, 399, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.01.023>.
- [81] Misra, A.; Kozma, K.; Streb, C.; Nyman, M. Beyond Charge Balance: Counter-Cations in Polyoxometalate Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 596–612. <https://doi.org/10.1002/anie.201905600>.
- [82] Dornan, L.M.; Muldoon, M.J. A highly efficient palladium(II)/polyoxometalate catalyst system for aerobic oxidation of alcohols. *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5, 1428–1432. <https://doi.org/10.1039/c4cy01632g>.
- [83] Ilyas, M.; Siddique, M.; Saeed, M. Liquid-phase aerobic oxidation of benzyl alcohol catalyzed by mechanochemically synthesized manganese oxide. *Chin. Sci. Bull.* **2013**, 58, 2354–2359. <https://doi.org/10.1007/s11434-013-5833-z>.
- [84] Adnan, R.H.; Andersson, G.G.; Polson, M.I.J.; Metha, G.F.; Golovko, V.B. Factors influencing the catalytic oxidation of benzyl alcohol using supported phosphine-capped gold nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 1323–1333. <https://doi.org/10.1039/C4CY01168F>.

- [85] Yajima, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Facile access to 3,5-symmetrically disubstituted 1,2,4-thiadiazoles through phosphovanadomolybdic acid catalyzed aerobic oxidative dimerization of primary thioamides. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6748–6750. <https://doi.org/10.1039/c4cc02313g>.
- [86] Wang, S.; Li, S.; Shi, R.; Zou, X.; Zhang, Z.; Fu, G.; Li, L.; Luo, F. A nanohybrid self-assembled from exfoliated layered vanadium oxide nanosheets and Keggin Al₁₃ for selective catalytic oxidation of alcohols. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2559–2569. <https://doi.org/10.1039/c9dt04485j>.
- [87] Narkhede, N.; Patel, A.; Singh, S. Mono lacunary phosphomolybdate supported on MCM-41: Synthesis, characterization and solvent free aerobic oxidation of alkenes and alcohols. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2512–2520. <https://doi.org/10.1039/c3dt52395k>.
- [88] Huang, J.B.; Wu, S.b.; Cheng, H.; Lei, M.; Liang, J.J.; Tong, H. Theoretical study of bond dissociation energies for lignin model compounds. *Ranliao Huaxue Xuebao/J. Fuel Chem. Technol.* **2015**, *43*, 429–436. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(15\)30011-6](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(15)30011-6).
- [89] Abednatanzi, S.; Abbasi, A.; Masteri-Farahani, M. Immobilization of catalytically active polyoxotungstate into ionic liquid-modified MIL-100(Fe): A recyclable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol. *Catal. Commun.* **2017**, *96*, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.03.011>.
- [90] Pinto, T.v.; Fernandes, D.M.; Guedes, A.; Cardoso, N.; Durães, N.F.; Silva, C.; Pereira, C.; Freire, C. Photochromic polypropylene fibers based on UV-responsive silica@phosphomolybdate nanoparticles through melt spinning technology. *Chem. Eng. J.* **2018**, *350*, 856–866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.155>.

- [91] Babu, B.H.; Parameswaram, G.; Kumar, A.S.H.; Prasad, P.S.; Lingaiah, N. Vanadium containing heteropoly molybdates as precursors for the preparation of MoVP oxides supported on alumina catalysts for ammoxidation of m-xylene. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *445–446*, 339–345, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.006>.
- [92] Palermo, V.; Sathicq, G.; Constantieux, T.; Rodríguez, J.; Vázquez, P.G.; Romanelli, G.P. First Report About the Use of Micellar Keggin Heteropolyacids as Catalysts in the Green Multicomponent Synthesis of Nifedipine Derivatives. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 1634–1647, <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1784-8>.
- [93] Gong, Y.; Hu, C.; Li, H.; Tang, W.; Huang, K.; Hou, W. Synthesis, crystal structure and calcination of three novel complexes based on 2-aminopyridine and polyoxometalates. *J. Mol. Struct.* **2005**, *784*, 228–238, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.09.009>.
- [94] C. Bonini and M. D’Auria, “Degradation and recovery of fine chemicals through singlet oxygen treatment of lignin,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 20, no. 2, pp. 243–259, 2004, doi: 10.1016/j.indcrop.2004.04.025.
- [95] V. M. Williams, L. J. Porter, and R. W. Hemingway, “POLYMERS,” vol. 22, no. 2, pp. 569–572, 1983.
- [96] P. Andreo-Martínez, V. M. Ortiz-Martínez, N. García-Martínez, F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, and J. Quesada-Medina, “A simple fractionation method and GPC analysis of organosolv extracts obtained from lignocellulosic materials,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 11, no. 5, pp. 1807–1821, 2021, doi: 10.1007/s13399-019-00593-0.

- [97] J. Díaz et al., “Tetrabutyl Ammonium Salts of Keggin-Type Vanadium-Substituted Phosphomolybdates and Phosphotungstates for Selective Aerobic Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol,” *Catalysts*, vol. 12, no. 5, May 2022, doi: 10.3390/catal12050507.
- [98] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M. Catalysis by polyoxometalates. Part 3.— Influence of vanadium(V) on the thermal stability of 12-metallophosphoric acids from in situ infrared studies. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3913–3920, <https://doi.org/10.1039/ft9918703913>.
- [99] Fournier, M.; Thouvenot, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C. Catalysis by polyoxometalates part 1.-supported polyoxoanions of the Keggin structure: Spectroscopic study (IR, Raman, UV) of solutions used for impregnation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 349–356.
- [100] Ueda, T.; Komatsu, M.; Hojo, M. Spectroscopic and voltammetric studies on the formation of Keggin-type V(V)-substituted tungstoarsenate(V) and-phosphate(V) complexes in aqueous and aqueous-organic solutions. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 344, 77–84. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01267-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01267-7).
- [101] Tang, S.; Wu, W.; Fu, Z.; Zou, S.; Liu, Y.; Zhao, H.; Kirk, S.R.; Yin, D. Vanadium-Substituted Tungstophosphoric Acids as Efficient Catalysts for Visible-Light-Driven Oxygenation of Cyclohexane by Dioxygen. *ChemCatChem* **2015**, 7, 2637–2645, <https://doi.org/10.1002/cctc.201500314>.
- [102] Ressler, T.; Timpe, O.; Girgsdies, F.; Wienold, J.; Neisius, T. In situ investigations of the bulk structural evolution of vanadium-containing heteropolyoxomolybdate catalysts during thermal activation. *J. Catal.* **2005**, 231, 279–291, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.004>.

- [103] Viswanadham, B.; Srikanth, A.; Chary, K.V.R. Characterization and reactivity of 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid catalyst supported on zirconia for dehydration of glycerol to acrolein. *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 445–454, <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0586-z>.
- [104] Barteau, K.P.; Lyons, J.E.; Song, I.K.; Barteau, M.A. UV–visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: Application to liquid phase oxidations. *Top. Catal.* **2006**, *41*, 55–62, <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0094-6>.
- [105] Abdelghany, A.; Abdelrazek, E.; Badr, S.; Morsi, M. Effect of gamma-irradiation on (PEO/PVP)/Au nanocomposite: Materials for electrochemical and optical applications. *Mater. Des.* **2016**, *97*, 532–543, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.082>.
- [106] Tan, C.; Bu, W. Synthesis and energy band characterization of hybrid molecular materials based on organic–polyoxometalate charge-transfer salts. *J. Solid State Chem.* **2014**, *219*, 93–98, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.015>.
- [107] Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307–326, <https://doi.org/10.1021/cr9604043>.
- [108] Eguchi, K.; Seiyama, T.; Yamazoe, N.; Katsuki, S.; Taketa, H. Electronic Structures of $\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ Heteropolyanions (X = P, As, Si, and Ge) and Their Reduction Behavior. *Journal of Catalysis.* **1988**, *111*, 336–344, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90092-9)
- [109] Gamelas, J.; Couto, F.A.; Trovão, M.N.; Cavaleiro, A.; Cavaleiro, J.; de Jesus, J.D. Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates. *Thermochim. Acta* **1999**, *326*, 165–173, [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(98\)00597-8](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(98)00597-8).

- [110] Song, Y.-F.; Long, D.-L.; Cronin, L. Hybrid polyoxometalate clusters with appended aromatic platforms. *CrystEngComm* **2009**, *12*, 109–115, <https://doi.org/10.1039/b910434h>.
- [111] Jing, F.; Katryniok, B.; Dumeignil, F.; Bordes-Richard, E.; Paul, S. Catalytic selective oxidation of isobutane to methacrylic acid on supported (NH₄)₃HPMo₁₁VO₄₀ catalysts. *J. Catal.* **2014**, *309*, 121–135, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.014>.
- [112] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, **1051–1069**, doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [113] Sharma, M.; Saikia, G.; Ahmed, K.; Gogoi, S.R.; Puranik, V.G.; Islam, N.S. Vanadium-based polyoxometalate complex as a new and efficient catalyst for phenol hydroxylation under mild conditions. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 5142–5152, <https://doi.org/10.1039/c7nj04433j>.
- [114] Hua, L.; Qiao, Y.; Yu, Y.; Zhu, W.; Cao, T.; Shi, Y.; Li, H.; Feng, B.; Hou, Z. A Ti-substituted polyoxometalate as a heterogeneous catalyst for olefin epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1836–1841, <https://doi.org/10.1039/c1nj20312f>.
- [115] Arichi, J.; Eternot, M.; Louis, B. Synthesis of V-containing Keggin polyoxometalates: Versatile catalysts for the synthesis of fine chemicals? *Catal. Today* **2008**, *138*, 117–122, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.036>.

- [116] Moffat, J.; McMonagle, J.; Taylor, D. Microporous heteropoly oxometalate heterogeneous catalysis. *Solid State Ion.* **1988**, *26*, 101–108, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90020-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90020-3).
- [117] Sankar, M.; Nowicka, E.; Carter, E.; Murphy, D.; Knight, D.W.; Bethell, D.; Hutchings, G.J. The benzaldehyde oxidation paradox explained by the interception of peroxy radical by benzyl alcohol. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3332, <https://doi.org/10.1038/ncomms4332>.
- [118] Khenkin, A.; Neumann, R. Low-Temperature Activation of Dioxygen and Hydrocarbon Oxidation Catalyzed by a Phosphovanadomolybdate: Evidence for a Mars–van Krevelen Type Mechanism in a Homogeneous Liquid Phase. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4088–4090. <https://doi-org.ezpbibliotecas.udec.cl/10.1039/C3GC41320A>.
- [119] Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962, <https://doi.org/10.1021/cr500390v>.
- [120] Li, C.; Suzuki, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Phosphovanadomolybdic acid catalyzed direct C–H trifluoromethylation of (hetero)arenes using NaSO₂CF₃ as the CF₃ source and O₂ as the terminal oxidant. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1417–1420, <https://doi.org/10.1039/c6nj03654f>.
- [121] Nomiya, K.; Nemoto, Y.; Hasegawa, T.; Matsuoka, S. Multicenter active sites of vanadium-substituted polyoxometalate catalysts on benzene hydroxylation with hydrogen peroxide and two reaction types with and without an induction period. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *152*, 55–68, [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(99\)00283-6](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(99)00283-6).
- [122] Ni, L.; Patscheider, J.; Baldrige, K.K.; Patzke, G.R. New Perspectives on

Polyoxometalate Catalysts: Alcohol Oxidation with Zn/Sb-Polyoxotungstates. *Chem. A Eur. J.* **2012**, *18*, 13293–13298, <https://doi.org/10.1002/chem.201202924>.

- [123] Mizuno, N.; Kamata, K. Catalytic oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide by vanadium-based polyoxometalates. *Co-ord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2358–2370, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.041>.
- [124] Kamata, K.; Kotani, M.; Yamaguchi, K.; Hikichi, S.; Mizuno, N. Olefin Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxometalate [γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻. *Chem. A Eur. J.* **2006**, *13*, 639–648, <https://doi.org/10.1002/chem.200600384>.
- [125] Huang, X.; Zhang, X.; Zhang, D.; Yang, S.; Feng, X.; Li, J.; Lin, Z.; Cao, J.; Pan, R.; Chi, Y.; et al. Binary Pd-Polyoxometalates and Isolation of a Ternary Pd-V-Polyoxomolybdate Active Species for Selective Aerobic Oxidation of Alcohols. *Chem. A Eur. J.* **2014**, *20*, 2557–2564, <https://doi.org/10.1002/chem.201303714>.
- [126] Ivanchikova, I.D.; Maksimchuk, N.V.; Maksimovskaya, R.I.; Maksimov, G.M.; Kholdeeva, O.A. Highly Selective Oxidation of Alkylphenols to p-Benzoquinones with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by Divanadium-Substituted Polyoxotungstates. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2706–2713, <https://doi.org/10.1021/cs500738e>.
- [127] Karcz, R.; Niemiec, P.; Pamin, K.; Połtowicz, J.; Kryściak-Czerwenka, J.; Napruszewska, B.D.; Michalik-Zym, A.; Witko, M.; Tokarz-Sobieraj, R.; Serwicka, E.M. Effect of cobalt location in Keggin-type heteropoly catalysts on aerobic oxidation of cyclooctane: Experimental and theoretical study. *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *542*, 317–326, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.035>.
- [128] Guérin, B.; Fernandes, D.M.; Daran, J.-C.; Agustin, D.; Poli, R. Investigation of

induction times, activity, selectivity, interface and mass transport in solvent-free epoxidation by H₂O₂ and TBHP: A study with organic salts of the [PMo₁₂O₄₀]³⁻ anion. *New J. Chem.* 2013, 37, 3466–3475, <https://doi.org/10.1039/c3nj00523b>.

[129] Neumann, R. Activation of Molecular Oxygen, Polyoxometalates, and Liquid-Phase Catalytic Oxidation. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 3594–3601, <https://doi.org/10.1021/ic9015383>.

[130] Albert, J.; Lüders, D.; Bösmann, A.; Guldi, D.M.; Wasserscheid, P. Spectroscopic and electrochemical characterization of heteropoly acids for their optimized application in selective biomass oxidation to formic acid. *Green Chem.* 2013, 16, 226–237, <https://doi.org/10.1039/c3gc41320a>.

[131] Bertleff, B.; Claußnitzer, J.; Korth, W.; Wasserscheid, P.; Jess, A.; Albert, J. Extraction Coupled Oxidative Desulfurization of Fuels to Sulfate and Water-Soluble Sulfur Compounds Using Polyoxometalate Catalysts and Molecular Oxygen. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 4110–4118. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00087>.

[132] Santonastaso, M.; Freakley, S.J.; Miedziak, P.J.; Brett, G.L.; Edwards, J.K.; Hutchings, G.J. Oxidation of Benzyl Alcohol using in Situ Generated Hydrogen Peroxide. *Org. Process Res. Dev.* 2014, 18, 1455–1460.

[133] Saffari, N.S.; Aghabarari, B.; Javaheri, M.; Khanlarkhani, A.; Martinez-Huerta, M.V. Transforming Waste Clamshell into Highly Selective Nanostructured Catalysts for Solvent Free Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol. *Catalysts* 2022, 12, 155.

[134] Xuan, Y.; Haojie, L.; Tianhao, Y.; Zhixin, X.; Qiqi, W.; Zhengping, Z. Preparation and Application of Metal Oxides/SBA-15 Mesoporous Composites as Catalysts for

Selective Oxidation of benzyl alcohol. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2022

- [135] Chen, G.; Zhou, Y.; Long, Z.; Wang, X.; Li, J.; Wang, J. Mesoporous Polyoxometalate-Based Ionic Hybrid as a Triphasic Catalyst for Oxidation of Benzyl Alcohol with H₂O₂ on Water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 4438–4446.
- [136] Tamizhdurai, P.; Narayanan, S.; Kumaran, R.; Mangesh, V.; Kavitha, C.; Lakshmi, N.V.; Ragupathi, C.; Alothman, Z.A.; Ouladsmame, M.; Mani, G. Catalytic activity of ratio-dependent SBA-15 supported cerium/Pt catalysts for highly selective oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Adv. Powder Technol.* 2021, 32, 4286–4294.
- [137] Rezaei, A.; Mohammadi, Y.; Ramazani, A.; Zheng, H. Ultrasound-assisted pseudohomogeneous tungstate catalyst for selective oxidation of alcohols to aldehydes. *Sci. Rep.* 2022, 12, 3367
- [138] F. Helmi, M. Helmi, A. Hemmati, “Phosphomolybdic acid/chitosan as acid solid catalyst using for biodiesel production from pomegranate seed oil via microwave heating system: RSM optimization and kinetic study,” *Renew Energy.* 2022, 189, 881–898. doi: 10.1016/j.renene.2022.02.123.
- [139] M. Sherbi, J. Albert, “Modeling and optimization of bio-2-hexanol production from biomass derived dimethylfuran using Pt/K3PW12O40 by response surface methodology,” *Comput Chem Eng.* 2021, 155. doi: 10.1016/j.compchemeng.2021.107546.
- [140] D. Lu, Y. Xu, Z. Chen, S. Han, “Biomass-derived dibasic acids to diesters with inorganic ligand-supported catalyst: synthesis, optimization, characterization,” *Research on Chemical Intermediates.* 2022, 48(1), 321–337. doi: 10.1007/s11164-

021-04570-z.

- [141] E. Rafiee, E. Noori, A. Zinatizadeh, H. Zanganeh, “[n-C₄H₉)₄ N]₃PMo₂W₉(Sn⁴⁺x H₂O) O₃₉/TiO₂): a new visible photocatalyst for photodegradation of DR16 characterization and optimization process by RSM,” *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021, 18 (7), 1761–1772. doi: 10.1007/s13738-020-02149-w.
- [142] J. Reichert, J. Albert, “Detailed kinetic investigations on the selective oxidation of biomass to formic acid (OxFA process) using model substrates and real biomass” *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 7383–7392. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b01723.
- [143] A. A. Shatalov, “Polyoxometalate-catalyzed hydrolysis of the hemicelluloses by (Mo-V-P)-heteropolyacids-Statistical modeling using response surfaces,” *Carbohydr Polym*, vol. 236, p. 116091, May 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116091.
- [144] Y. Li, X. Zhang, Z. Li, J. Song, X. Wang, “Full utilization of lignocellulose with ionic liquid polyoxometalates in a one-pot three-step conversion” *ChemSusChem*. 2019, 12, 4936 – 4945. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902503>.
- [145] V. Mahmoudi, A. Mojaverian Kermani, M. Ghahramaninezhad, and A. Ahmadpour, “Oxidative desulfurization of dibenzothiophene by magnetically recoverable polyoxometalate-based nanocatalyst: Optimization by response surface methodology,” *Molecular Catalysis*, vol. 509, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mcat.2021.111611.
- [146] S. K. Hanson, R. T. Baker, J. C. Gordon, B. L. Scott, and D. L. Thorn, “Aerobic oxidation of lignin models using a base metal vanadium catalyst,” *Inorg Chem*, vol. 49, no. 12, pp. 5611–5618, Jun. 2010, doi: 10.1021/ic100528n.

- [147] S. Son and F. D. Toste, "Non-oxidative vanadium-catalyzed C–O bond cleavage: Application to degradation of lignin model compounds," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 49, no. 22, pp. 3791–3794, May 2010, doi: 10.1002/anie.201001293.
- [148] C. Crestini, M. C. Caponi, D. S. Argyropoulos, and R. Saladino, "Immobilized methyltrioxo rhenium (MTO)/H₂O₂ systems for the oxidation of lignin and lignin model compounds," *Bioorg Med Chem*, vol. 14, no. 15, pp. 5292–5302, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.bmc.2006.03.046.
- [149] S. Jia, B. J. Cox, X. Guo, Z. C. Zhang, and J. G. Ekerdt, "Decomposition of a phenolic lignin model compound over organic N-bases in an ionic liquid," *Holzforschung*, vol. 64, no. 5, pp. 577–580, Aug. 2010, doi: 10.1515/HF.2010.075.
- [150] B. J. Cox, S. Jia, Z. C. Zhang, and J. G. Ekerdt, "Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids: Hammett acidity and anion effects," *Polym Degrad Stab*, vol. 96, no. 4, pp. 426–431, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.011.
- [151] D.V. Evtuguin, A.I.D. Daniel, A.J.D. Silvestre, F.M.L. Amado, C. Pascoal-Neto "Lignin aerobic oxidation promoted by molybdovanadophosphate polyanion [PMo₇V₅O₄₀]⁸⁻. Study on the oxidative cleavage of β-O-4 aryl ether structures using model compounds" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000, 154, 217–224. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00383-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00383-0).
- [152] X. Ren, P. Wang, X. Han, G. Zhang, J. Gu, C. Ding, X. Zheng, F. Cao "Depolymerization of lignin to aromatics by selectively oxidizing cleavage of C–C and C–O bonds using CuCl₂/Polybenzoxazine catalysts at room temperature" *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2017), 5, 6548–6556. Doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00732.

- [153] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. Huber, T. Zhang, “Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels” *Chem. Rev.* (2015), 21, 11559-624. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00155.
- [154] C. Esteves-Costa, C. Vega-Aguilar, A. Rodrigues, “Added-Value Chemicals from Lignin Oxidation” *Molecules* (2021), 26, 4602. Doi: <https://doi.org/10.3390/>.
- [155] T. Voitl, P.R. von Rohr, “Oxidation of lignin using aqueous polyoxometalates in the presence of alcohols” *ChemSusChem.* (2008), 1, 763-769. DOI: 10.1002/cssc.200800050.
- [156] W. Xie, C. Gao, H. Wang, “Biodiesel production from low-quality oils using heterogeneous cesium salts of vanadium-substituted polyoxometalate acid catalyst” *Catalysts.* (2020), 10, 1060. doi:10.3390/catal10091060.
- [157] C. Ma, X. Mei, Y. Fan, Z. Zhang “Oxidative depolymerization of Kraft lignin and its application in the synthesis of lignin-phenol-formaldehyde resin” *BioRes.* (2018), 13 (1) 1223-1234. DOI: 10.15376/biores.13.1.1223-1234.
- [158] M. Zhang, Y. Wei, R. Li, W. Zhu, H. Li, Q. Zhang, M. Wang, X. Chen, H. Li., “Magnetic POM-based mesoporous silica for fast oxidation of aromatic sulfur compounds” *Fuel.* 2017, 209, 545–551. doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.001.
- [159] T. Lu, M. Niu, Y. Hou, W. Wu, S. Ren, and F. Yang, “Catalytic oxidation of cellulose to formic acid in $H_5PV_2Mo_{10}O_{40} + H_2SO_4$ aqueous solution with molecular oxygen” *Green Chemistry.* 2016, 18, 4725–4732. doi: 10.1039/c6gc01271j.
- [160] A. A. Shatalov, “Highly efficient hydrolysis of plant hemicelluloses by mixed-addenda Keggin-type (Mo-V-P)-heteropolyacids in diluted aqueous solution,” *Carbohydr Polym.*

[161] C.Chio, M. Sain, W. Qin, "Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (2019), 107, 232–249, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>.

CAPÍTULO VII. PUBLICACIONES

7. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

7.1 PUBLICACIONES DIRECTAMENTE RELACIONADAS CON LA TESIS DOCTORAL

Díaz J., Pizzio LR., Pecchi G., Campos CH., Azócar L., Briones R., Romero R., Henríquez A., Gaigneaux EM., Contreras D. (2022). “Tetrabutyl Ammonium Salts of Keggin-Type Vanadium-Substituted Phosphomolybdates and Phosphotungstates for Selective Aerobic Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol” *Catalysts*, 12(5), DOI:10.3390/catal12050507.

Díaz J., Pizzio LR., Pecchi G., Campos CH., Azócar L., Briones R., Romero R., Troncoso E., Contreras D., "Optimization of Catalytic Aerobic Oxidation of β -O-4 Link Lignin Model Compound by Tetrabutyl Ammonium Salt of Vanadium di-Substituted Phosphomolybdates Using Statistical Modeling by RSM". (enviado a ACS Sustainable Chemistry & Engineering).

7.2 OTRAS PUBLICACIONES

Pérez-González G., Melín V., Méndez-Rivas C., **Díaz J.**, Moreno N., Contreras D. (2022). “Role of a perhydroxyl radical in the chelator-mediated Fenton reaction” *New J. Chem.*,46, 4884-4889, <https://doi.org/10.1039/D1NJ05674C>.

Henríquez A., Romero R., Cornejo-Ponce L., Salazar C., **Díaz J.**, Melin V., Mansilla HD., Pecchi C., Contreras D. (2022). “Selective oxofunctionalization of cyclohexene and

benzyl alcohol over BiOI/TiO₂ heterojunction” *Catalysts*, 12(3), DOI:10.3390/catal12030318

Guajardo D, Valdebenito F, **Díaz J**, Cifuentes G, Azócar L (2021) “Carbonization of microalgae for bio-coal production as a solid biofuel similar to bituminous coal” *Fuel* 302:120963.

Azócar L, Hermosilla L, Gay A, Rocha S, **Díaz J**, Jara P. (2019). “Brown pellet production using wheat straw from southern cities in Chile”. *Fuel* 237:823-232.

F. Contreras, **J. Díaz**, A. D. Rombolà, M. de la Luz Mora. (2019). “Prospecting intercropping between subterranean clover and grapevine as potential strategy for improving grapevine performance,” *Curr. Plant Biol.*, 19, 100-110.

Manosalva L., Mutis A., **Díaz J.**, Urzúa A., Fajardo V., Quiroz A. (2014). “Identification of Isoquinoline Alkaloids from *Berberis Microphylla* by HPLC ESI-MS/MS”, *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*, 13(4), 324-335.

Fuentes E., Báez M., **Díaz J.** (2010). “Survey of Organophosphorus Pesticide Residues in Virgin Olive Oils Produced in Chile”, *Food Additives and Contaminants: Part B*, 3 (2), 101-107.

Fuentes E., Báez M., **Díaz J.** (2009). “Microwave-Assisted Extraction at Atmospheric Pressure Coupled to Different Clean-Up Methods for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Olive and Avocado Oil”, *Journal of Chromatography A*, 1216: 8859-8866.

7.3 CONGRESOS Y PONENCIAS

J. Díaz, G. Pecchi, J. Seguel, L.Pizzio, F Devred, C. Lang, G.Hidalgo, E.Gaigneaux, D. Contreras, (2020) “Catalizadores tipo Keggin H3PMo12-XV con inclusiones de V para ser empleados en la valorización de lignina”, XXXIII Jornadas Chilenas de Química, Puerto Varas, Enero 7-10.

J. Díaz, G. Pecchi, J. Seguel, L.Pizzio, F Devred, C. Lang, E.Gaigneaux, D. Contreras, (2020) “Synthesis and Characterization of POMs with Keggin-type Structure of [PVXMo12-XO40](3+x)-; X= 1, 2: Effect of the Calcination Temperature on Structure and Texture Properties”, 8th Edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, Sep. 21-22.

D. Contreras, G.Pecchi, L.Pizzio, **J. Díaz**, (2020), “Síntesis y Caracterización de Fosfomolibdovanadatos [PVXMo12-XO40](3+X)-; x= 1, 2. Estudio del Efecto de la Temperatura de Calcinación en Propiedades Estructurales y Texturales”, XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Oct. 26-28.

7.4 PARTICIPACION EN PROYECTOS

2020 Proyecto de Tesis Doctoral en el Sector Productivo, T7819120007 “Síntesis de catalizadores Polioxometalatos (POMs) tipo-Keggin sustituidos con Vanadio para Valorización de Lignina. Potencial Aplicación en la Obtención de Moléculas Plataforma Precursoras de Polímeros” (adjudicado).

2019 Nucleo Milenio en Procesos Catalíticos Hacia la Química Sustentable (CSC). (Estudiante doctorado).

2019 Concursos Movilidad Académica de Doctorandos UCO 1866, apoyo a Co-tutela Internacional. (Adjudicación fondo concursable).

2019 Adjudicación gastos operacionales ANID concurso 2020.

CAPÍTULO VIII. ANEXOS

8. ANEXOS

8.1 ESTUDIO TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.

8.1.1 Metodología

8.1.1.a Síntesis

-Síntesis de $H_{(3+x)}[PV_xMo_{12-x}O_{40}]$ con $x=1$ H_4PMoV ; (PMoV) y $x=2$ H_5PMoV_2 ; (PMoV₂), para estudio de temperatura de calcinación.

El ácido fosfórico (H_3PO_4 , 99,0% Merck), el pentóxido de vanadio (V_2O_5 , 99,5% Merck) y el óxido de molibdeno (MoO_3 , 99,9% Merck), se utilizaron en su forma comercial. El catalizador POM tipo Keggin $H_3PMo_{12-x}V_xO_{40}$, con $V=0,1$ y 2 , se prepara mediante síntesis hidrotermal a partir de una mezcla estequiométrica de molibdeno, ácido fosfórico y óxido de vanadio [23-25].

Los fosfomolibdovanadatos de tipo Keggin $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (PMoV₁) y $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (PMoV₂) se prepararon mediante un proceso hidrotermal. Una mezcla estequiométrica de H_3PO_4 (0,01 mol, Merck, 85%), V_2O_5 (0,005 y 0,01 mol respectivamente, Merck, 99,0%) y MoO_3 (0,11 mol, Merck, 99,5%) se suspendieron en 150 mL de agua destilada. Esta mezcla se calienta y agita a 80°C y 800 rpm en una placa calefactora durante 3 h. Después de enfriarse a temperatura ambiente y eliminar los molibdatos y vanadatos insolubles por filtración al vacío, la solución del heteropoliácido se evapora y se seca a 70 °C durante 4 h al vacío en un evaporador rotatorio para eliminar el disolvente, produciendo cristales naranjas y amarillo intenso. Los compuestos sintetizados se almacenaron en condiciones de vacío y oscuridad esperando la calcinación.

Los $H_4PMo_{11}VO_{40}$ y $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ sintetizados, fueron molidos y tamizados para obtener un tamaño de partícula <200 µm y luego se calcinaron a una velocidad de

calentamiento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta la temperatura requerida (200 o 250°C) y guardadas a la oscuridad en un desecador. La formulación molecular de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ fue etiquetada como PMoV_1 y la correspondiente a $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ como PMoV_2 , seguida por la temperatura de calcinación.

8.1.1.b Caracterización

-Caracterización de heteropoliácidos $\text{H}_{(3+x)}[\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]$ con $x=1$ H_4PMoV ; (PMoV) y $x=2$ H_5PMoV_2 ; (PMoV_2), para estudio de temperatura de calcinación.

Los patrones XRD se registraron a temperatura ambiente en un difractómetro D8 ADVANCE Bruker con geometría Bragg-Brentano, utilizando un detector LYNXEYE XE-T, usando radiación de cobre $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en un rango 2θ de $5\text{-}80^{\circ}$ (paso $=0.015^{\circ}$, tiempo por paso $=0.15 \text{ s}$). La fuente de rayos X funcionó con una tensión de 40 kV y una corriente de 30 mA.

Los espectros DRS UV-visible se registraron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 Plus UV-Vis-NIR con un sistema de colección de un solo haz Harrick Praying Mantis Diffuse Reflectance. Los espectros se registraron a temperatura ambiente en el rango de 190-1000 nm. Se utilizó un estándar de reflectancia difusa Spectralon® para medir los espectros de fondo. Los espectros de DRS UV-visible fueron corregidos, normalizados por la banda de absorción más intensa, y se utilizó la función Kubelka-Munk para mostrar los datos.

La medición de la acidez superficial del catalizador $\text{PMoV}_1/250$ se realiza mediante la técnica de adsorción de piridina. Las obleas del catalizador $\text{PMoV}_1/250$ se prepararon, pesaron y luego se colocaron en un portamuestras dentro de una celda de Pyrex especialmente diseñada para el calentamiento controlado de la muestra en vacío y equipada con una ventana óptica de NaCl. En una medición típica, el catalizador se pretrató a 300°C bajo vacío (entre 10^{-4} Pa y 10^{-5} Pa) durante 2 h para eliminar las

impurezas de la superficie. Después de enfriarse bajo vacío, se enviaron 1000 Pa de piridina a temperatura ambiente en la celda y se permitió la adsorción durante 30 min. La muestra fue entonces desgasificada a 10^{-5} Pa a 100 °C. Se tomaron espectros FT-IR en modo de transmisión, antes y después de la adsorción de piridina, utilizando un espectrómetro IFS55 Equinox (Bruker) equipado con un detector DTGS. Los espectros se registraron con 100 escaneos entre 400 y 4000 cm^{-1} con

El área específica, volumen y diámetro promedio de poros se evaluaron por el método Brunauer-Emmet- Teller (BET) utilizando las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas en un aparato de Micromeritics ASAP 2010 a -196°C en el rango de presión relativa de 0,01- una resolución de $4 \text{ cm}^{-1} \cdot 0,99 (P/P_0)$. Las muestras se pretrataron previamente a 150°C durante 3 h para eliminar el agua y limpiar la superficie de los catalizadores de los gases adsorbidos y otras impurezas, finalmente se realizó el vacío (6,6 Pa). La superficie específica se calculó a partir de la rama isotérmica de adsorción utilizando el método BET. La distribución, diámetro promedio y volumen de poro se calcularon por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) utilizando los datos de la rama de desorción de la isoterma.

8.1.2 Resultados y discusión

8.1.2.a Síntesis

-Síntesis de $H_{(3+x)}[PV_xMo_{12-x}O_{40}]$ con $x=1$ H_4PMoV ; ($PMoV$) y $x=2$ H_5PMoV_2 ; ($PMoV_2$), para estudio de temperatura de calcinación.

Los heteropoliácidos $PMoV_1$ y $PMoV_2$ sintetizados tienen una intensa coloración naranja, más clara para el primero y más oscura para el segundo. Este cambio de color se debe al diferente grado de inclusión del vanadio en la estructura primaria del heteropolianión de tipo Keggin, el color naranja proviene de la intensa coloración que tiene V con el estado

de oxidación V^{+5} . Los colores obtenidos para estos compuestos están de acuerdo con la literatura reportada [31] y se pueden apreciar en la Figura 8.1.



Figura 8.1 Colores obtenidos para $PMoV_1$ (A) and $PMoV_2$ (B).

En la Figura 8.2 se puede apreciar la secuencia completa de preparación de los catalizadores.

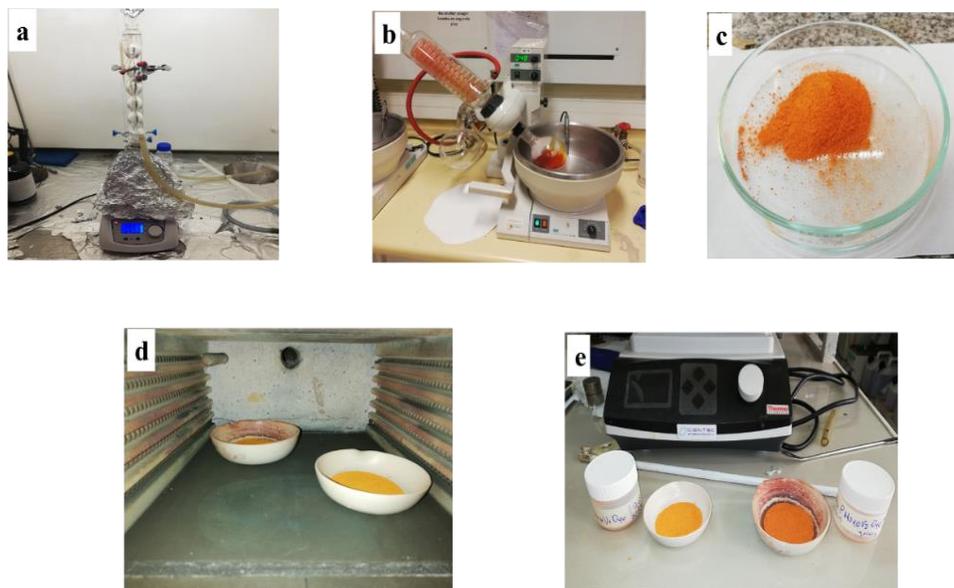


Figura 8.2 Preparación de los catalizadores: a) síntesis, b) secado, c) molienda, d) calcinación, e) etiquetado y almacenamiento.

8.1.2.b Caracterización

-Caracterización de heteropoliácidos $H_{(3+x)}[PV_xMo_{12-x}O_{40}]$ con $x=1$ H_4PMoV ; ($PMoV$) y $x=2$ H_5PMoV_2 ; ($PMoV_2$), para estudio de temperatura de calcinación.

Para el posterior análisis estructural es importante establecer que en la estructura primaria de Keggin, todos los oxígenos no son equivalentes, sino que se dividen en cuatro grupos de oxígeno simétricamente equivalentes: átomo de oxígeno P-Oa-(Mo)₃ común al tetraedro PO₄ y a un grupo trimetálico, átomo de oxígeno Mo-Ob-Mo que conecta dos unidades Mo₃O₁₃ compartiendo las esquinas; átomo de oxígeno Mo-Oc-Mo que conecta dos unidades MoO₆ compartiendo las esquinas y por último el átomo de oxígeno Od-Mo terminal [34]. (Figura 8.3)

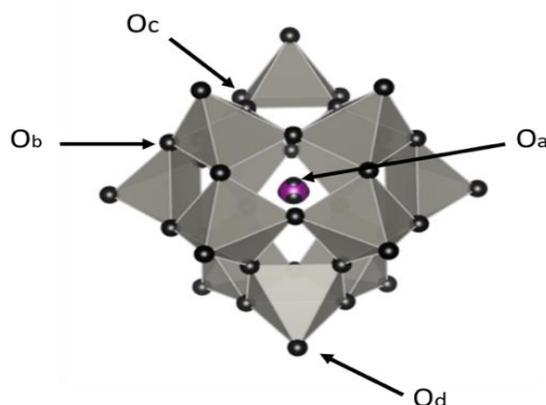


Figura 8.3 Estructura del heteropoliión de Keggin y diferentes átomos de oxígeno.

En la Tabla 8.1, se presenta la denominación de los catalizadores sintetizados y la temperatura de calcinación utilizada.

Tabla 8.1 Catalizadores sintetizados, grado de sustitución y temperatura de calcinación.

Catalizador	Grado sustitución	Temperatura calcinación	Nomenclatura
$H_4PMo_{11}V_1O_{40}$	1	Sin calcinar	$PMoV_1$
$H_4PMo_{11}V_1O_{40}$	1	200°C	$PMoV_1/200$
$H_4PMo_{11}V_1O_{40}$	1	250°C	$PMoV_1/250$
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	2	Sin calcinar	$PMoV_2$
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	2	200°C	$PMoV_2/200$
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	2	250°C	$PMoV_2/250$

Los espectros FT-IR del $PMoV_1$ y del $PMoV_2$ (Figura 3) muestran sus principales bandas de absorción a 1063, 963, 867 y 779 cm^{-1} y 1060, 961, 863 y 775 cm^{-1} respectivamente tanto para las muestras no calcinadas, así como para las calcinadas a 200 °C y 250°C. Se ha reportado [21,23], que el espectro de vibración del heteropoliácido puro de tipo Keggin

$H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo) muestra las principales bandas a 1064 (P-O_a), 964 (Mo-O_d), 871 (Mo-O_b-Mo) y 784 (Mo-O_c-Mo) cm^{-1} . Por lo tanto, si se compara este espectro con el obtenido para el $PMoV_1$ y el $PMoV_2$ se pueden observar las mismas bandas que el heteropoliácido puro, lo que confirma que el $PMoV_1$ y el $PMoV_2$ presentan una estructura tipo Keggin. Por otro lado, se observa una ligera disminución en las frecuencias de estiramiento correspondientes a P-O_a, Mo-O_d, Mo-O_a-Mo y Mo-O_b-Mo con el aumento del grado de sustitución de V^{5+} . Esta disminución de las frecuencias de vibración en los enlaces mencionados anteriormente se atribuye a la sustitución de los átomos Mo^{6+} por átomos V^{5+} [35] y confirma la inclusión del átomo V^{5+} en la estructura de Keggin del heteropoliión PMo [36,26].

En la Figura 8.4 se observa que la inclusión de V^{5+} produce un corrimiento en la frecuencia de las bandas a 960 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de estiramiento M-O_d con el contenido de vanadio. Este es un importante resultado que ha sido previamente reportado y confirma la sustitución de V dentro de la estructura de Keggin [36].

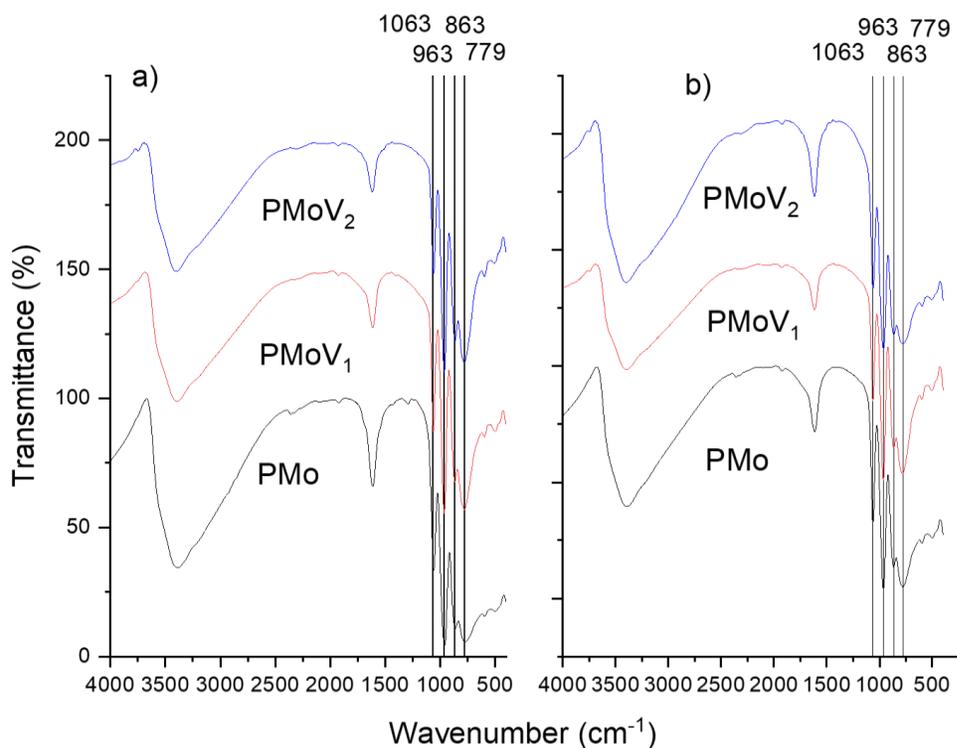


Figura 8.4 Espectros FT-IR de las muestras de PMoV₁ y PMoV₂ calcinados a a) 200 °C y b) 250 °C.

Con relación al efecto de la temperatura de calcinación, se observa que no hay desplazamiento de ninguna de las bandas del espectro, lo que indica que, para las temperaturas de 200°C o 250 °C, la estructura no se ve afectada con la temperatura de calcinación.

Los patrones de DRX de las muestras de PMoV₁ y PMoV₂ (Figura 8.5) muestran señales de difracción para los valores de $2\theta = 8,1^\circ, 8,9^\circ, 9,3^\circ, 27,8^\circ$ y $28,8^\circ$. Esto concuerda con lo reportado en la literatura [23] para compuestos similares y es típico de los heteropoliácidos del tipo-Keggin. Este patrón muestra una simetría hexagonal sin disminución en la cristalinidad ya que no hay ninguna disminución en la intensidad relativa. No se observaron cambios en el patrón de DRX para las temperaturas de calcinación a de 200°C y 250°C. Con relación al efecto de la sustitución, no se observa un desplazamiento de los picos característicos para el PMoV₁ y el PMoV₂ del heteropoliácido, lo que indica la preservación de la estructura de tipo-Keggin [23,27].

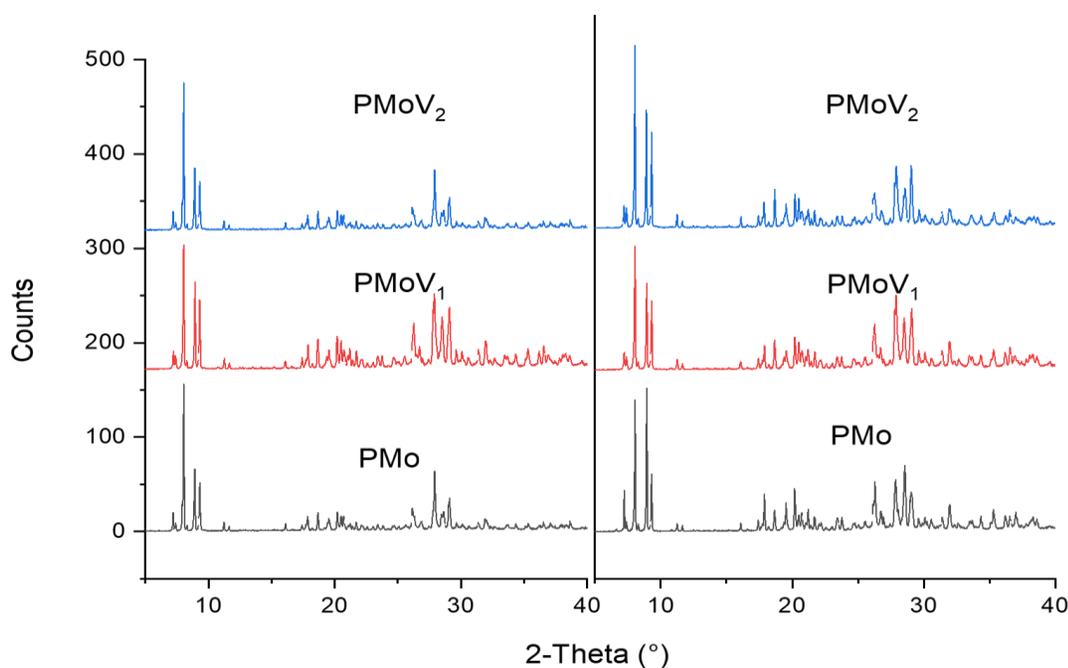


Figura 8.5 Espectros DRX de materiales PMoV₁ y PMoV₂ calcinados a: a) 200°C y b) 250°C.

El DRS es una valiosa técnica que entrega información adicional sobre el reemplazo de iones dentro de la unidad Keggin. La transferencia de carga en el espectro de absorción de los polianiones no reducidos aparece en el rango de 200-550 nm [23]. Este espectro presenta varios cromóforos debido a los enlaces entre el átomo de metal y los diferentes tipos de oxígeno.

Los enlaces de M con los terminales de O tienen un fuerte carácter de doble enlace y generan una transición de transferencia de carga en la región de mayor energía (frecuencia superior a 4000 cm^{-1} , longitud de onda inferior a 2500 nm) [28,29] y los enlaces M-O-M se observan en la región de menor energía. El $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ el Mo^{+6} que tiene una geometría tetraédrica, exhibe dos bandas de absorción a 220 y 260 nm y otra banda en coordinación octaédrica a una longitud de onda mayor [23]. Por lo tanto, las bandas atribuidas a la transferencia de metal-oxígeno (LMCT) con geometría tetraédrica Mo^{+6}

aparecen a 210-230 nm y las correspondientes a la geometría octaédrica Mo^{+6} en la estructura primaria del HPA se extiende a de 240 a 550 nm [30].

Los espectros DRS de los compuestos PMo , PMoV_1 y PMoV_2 (Figura 7), exhiben las bandas características correspondientes a la transferencia $\text{Mo}=\text{O}$ (210-230 nm, tetraédrica) y la banda $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ (240-550, octaédrica). Sin embargo, si se comparan estas bandas, se observa un desplazamiento al rojo de las bandas de LMCT en las energías del borde de absorción, siendo $E_{\text{borde}}^{\text{PMo}} > E_{\text{borde}}^{\text{PMoV}_1} > E_{\text{borde}}^{\text{PMoV}_2}$. La energía del borde de absorción corresponde a la energía necesaria para la transferencia de un electrón desde el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital no ocupado de menor energía (LUMO) [37]. En las HPA, la HOMO está compuesta por orbitales 2p de los puentes O, mientras que la LUMO es una mezcla de orbitales d de los centros metálicos de la estructura y las 2p de los átomos de oxígeno vecinos [38]. Esta diferencia de energía está relacionada con el potencial de oxidación, ya que, a menor diferencia de energía entre HOMO y LUMO, le corresponde una energía de borde de absorción menor que aparece a una longitud de onda mayor, mayor será el potencial de oxidación y el HPA se reducirá más fácilmente [29].

En la Figura 8.6 se observa que la incorporación de V en la estructura primaria de tipo Keggin sustituyendo al Mo disminuye la energía del borde de absorción en el espectro visible de UV y esta disminución es proporcional a la cantidad de vanadio incorporado para $V=1, 2$. La sustitución de un átomo en la estructura PMo no afecta a la energía HOMO, porque estos orbitales están centrados en el oxígeno. Sin embargo, la incorporación de un elemento diferente afecta a los LUMO, ya que derivan de los orbitales d del Mo. Esto indica que el LUMO es responsable de la diferente energía de borde de absorción del PMoV_1 y del PMoV_2 con respecto al PMo , y modifica el potencial de oxidación. Barteau [29], reporta que los HPA que contienen V tienen excelentes propiedades redox porque este elemento estabiliza la LUMO con respecto al PMo sin sustitución.

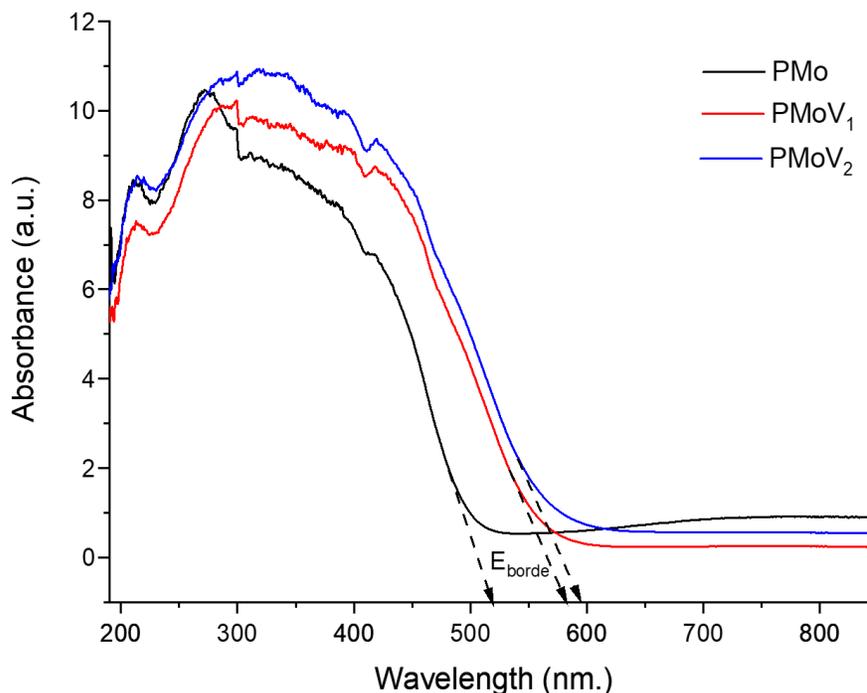


Figura 8.6 Efecto de la sustitución de V(V) dentro de la unidad Keggin en el espectro DRS, para muestras calcinadas a 200 °C.

Para determinar la naturaleza de los sitios ácidos presentes en los catalizadores, sitios ácidos de Brønsted o Lewis se realizó FT-IR de piridina adsorbida in-situ. El espectro FT-IR de piridina adsorbida de la muestra de PMoV₁ se muestra en la Figura 8. El catalizador PMoV₁ tiene una banda de adsorción a 1067 cm⁻¹, atribuida a la piridina unida a los sitios de Lewis ácido, (L) en la superficie. Además, el espectro FT-IR exhibe una banda a 1537 cm⁻¹ debido a la piridina unida a los sitios ácidos Brønsted de la superficie (B) y otra banda a 1485 cm⁻¹, que se asigna a la piridina unida a los sitios ácidos de la superficie que exhiben simultáneamente la acidez Brønsted y Lewis (B+L) [25]. Para el catalizador PMoV₁, los sitios ácidos L provienen de los metales de transición Mo⁺⁶ y V⁺⁵ y los sitios ácidos B provienen del enlace terminal M=O. Los sitios Brønsted (1537cm⁻¹) están mayormente presentes (Figura 8.7).

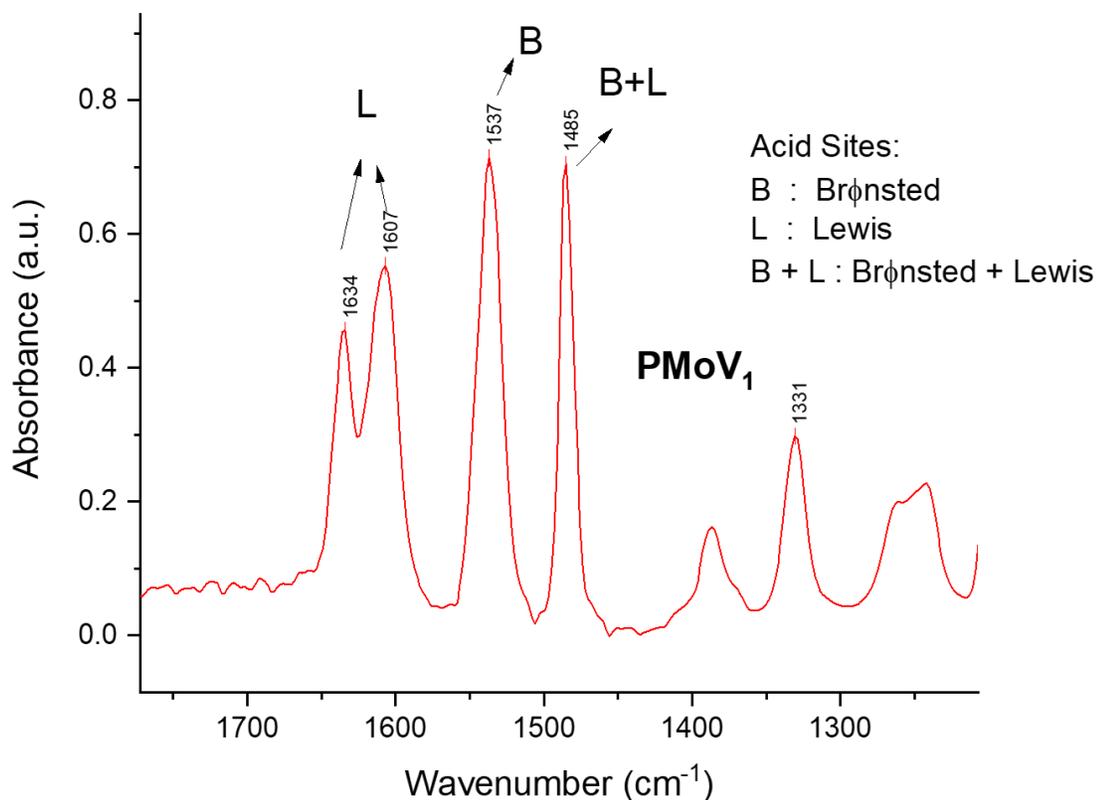


Figura 8.7 Espectro FT-IR de adsorción de piridina de heteropoliácido PMoV1 a 250° C.

Las propiedades texturales de los sólidos fueron evaluadas por isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. La Figura 8.8 muestra las isothermas para los heteropoliácidos PMoV₁ y PMoV₂ a las dos temperaturas de calcinación estudiadas, 200°C y 250°C. Según la clasificación de la IUPAQ [39], las curvas pertenecen al típico perfil de adsorción-desorción isotérmica de tipo II, asignadas a materiales no porosos o macroporosos.

Los bajos valores de superficie específica obtenidos son consistentes con la naturaleza cristalina de los materiales obtenidos (Tabla 2).

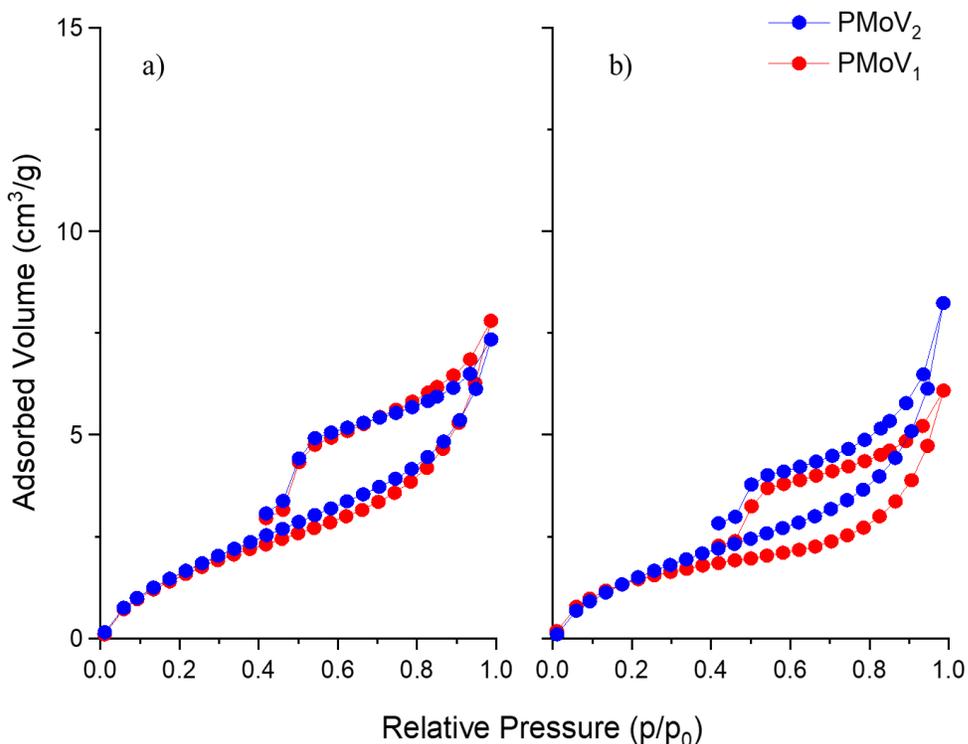


Figura 8.8 Isothermas adsorción-desorción de N₂ a -196°C de PMoV1 y PMoV2 para a) 200°C y b) 250°C.

El efecto de la temperatura de calcinación muestra para ambos catalizadores una disminución de la superficie específica (Tabla 8.2) similar a lo reportado para otros POMs de tipo Keggin [20,40]. El efecto del grado de sustitución no muestra una variación importante en la superficie específica, esto está en concordancia con lo reportado en bibliografía [41].

Los valores similares de superficie específica muestran la misma tendencia en el diámetro promedio de poro de ~3,9 nm, sin embargo, este valor es cuestionable debido a que está influenciado por la baja área superficial y porque las áreas obtenidas se encuentran en el límite de detección de la técnica. También la distribución de diámetro de poros estrechos

que se muestra en la Figura 8.2 revelan ordenado con un rango de poros entre 2 y 40 nm de canales uniformes.

Con relación al volumen de poros, se observa una disminución con la temperatura de calcinación que está en línea con los valores obtenidos para la superficie. Esto quiere decir que la calcinación provoca que esta estructura sea más compacta, disminuyendo así el tamaño del cristal [30] y por lo tanto el volumen de los poros.

Tabla 8.2 Área superficial, diámetro medio de poro y volumen de poro de HYPMo12-XVXO40; X = 1,0 y 2,0 a 200°C y 250°C.

Catalizador	Temperatura (°C)	S _{BET}	Diámetro poro principal dp (nm.)	Volumen poro (cm ³ /g)
PMoV ₁	200	14,0	3,9	0,0124
PMoV ₁	200	14,4	3,9	0,0122
PMoV ₂	250	12,8	3,9	0,0184
PMoV ₂	250	12,5	3,9	0,0127

8.2 CONCLUSIONES

En este trabajo, se sintetizaron una serie de polioxoaniones (heteropoliácidos) incluidos en V con W (PWV) y Mo (PMoV) con estructuras Keggin y se caracterizaron mediante técnicas de DRX, FT-IR, DRS UV-vis, propiedades texturales. Se obtuvo la estructura Keggin primaria para todos los sólidos y la inclusión de V(V) en la estructura aniónica Keggin primaria se confirmó por el desplazamiento de la energía del borde de absorción. Finalmente, se obtuvo que las temperaturas de calcinación de 200°C y 250°C no presentan cambios en la estructura de los materiales sintetizados, por lo tanto, no tendrían una influencia en los estudios posteriores.

