



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Dirección de Postgrado
Programa de Magíster en Ciencias con Mención en Química

**OXIDACIÓN DE UN MODELO DE LIGNINA MEDIANTE REACCIÓN DE
FENTON EN AUSENCIA DE AGUA.**

**FENTON OXIDATION OF A LIGNIN MODEL IN THE ABSENCE OF
WATER**

**Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas para optar al
grado académico de Magíster en Ciencias con mención en Química**

Por: Grace Ivanna Constanza Carilao Azócar

Profesora guía: Dra. Romina Romero Carrillo
Profesor co-guía: Dr. David Contreras Pérez

Concepción, Agosto 2025

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

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradecer a mi familia, quienes han sido un pilar fundamental en este proceso, brindándome ánimo en los momentos difíciles y confiando siempre en mis capacidades. Extiendo también mi gratitud a mis mascotas, que me acompañaron en largas noches de estudio.

A mis amigos, con quienes compartí este proceso y que tuvieron la paciencia de escuchar mis conversaciones sobre lignina. En especial a Diego, cuya amistad me acompañó durante este proceso; con él compartí innumerables almuerzos y charlas en su laboratorio, me recordó mis habilidades en los momentos de duda y con quien viví muchas experiencias significativas.

A mi profesora guía, Dra. Romina Romero, gracias por darme nuevamente la oportunidad de trabajar con usted, por su apoyo invaluable, sus consejos, sus palabras de aliento, y por motivarme constantemente en la investigación e inspirarme a ser una mejor científica.

Al profesor co-guía, Dr. David Contreras, gracias por su permanente disposición a ayudar, por resolver mis dudas a lo largo de este proceso, por compartir generosamente su conocimiento y por sus consejos.

A las personas que conforman el laboratorio Fenton, con quienes compartí innumerables cafés, celebraciones, conversaciones y buena música, les agradezco profundamente por su compañía y camaradería.

Finalmente, agradezco al Proyecto Fondecyt 11241160 y Fondecyt 1252097 por la financiación de este trabajo, así como a ANID/FONDAP/1523A0006 por la beca otorgada.

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. ABSTRACT	2
3. INTRODUCCIÓN	3
3.1 VALORIZACIÓN DE LA LIGNINA	4
3.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN VALORIZACIÓN DE LIGNINA.....	7
3.3 REACCIÓN DE FENTON	8
3.4 LA IMPORTANCIA DE LOS LIGANDOS DE HIERRO Y LOS SOLVENTES EN LA REACCIÓN DE FENTON.....	8
3.5 VALORIZACIÓN DE LA LIGNINA MEDIANTE LA REACCIÓN DE FENTON	10
3.6 MODELOS DE LIGNINA	11
3.7 REACCIÓN DE FENTON EN SOLVENTES NO ACUOSOS	12
3.8 OTRAS FUENTES DE PERÓXIDO	14
3.9 PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN	15
4. HIPÓTESIS.....	17
5. OBJETIVOS DE TRABAJO.....	17
5.1 OBJETIVO GENERAL.....	17
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
6. METODOLOGÍA.....	18
6.1 ESTUDIAR LAS ESPECIES ACTIVAS INVOLUCRADAS EN UN SISTEMA FENTON EN ÁCIDO ACÉTICO.	18
6.1.1 Estudio De Producción De Radicales	18
6.2 EVALUAR Y OPTIMIZAR LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DE UN MODELO DE LIGNINA (FENETOXIBENCENO) POR UN PROCESO FENTON EN AUSENCIA DE AGUA.	22
6.2.1. Implementación de método cromatográfico HPLC con detector UV-VIS	22
6.2.2 Diseño experimental	22

6.2.2.1 Diseño Factorial (<i>Screening</i>)	22
6.2.2.2 Optimización: Modelo circunscrito centrado en la cara (CCF)	24
6.3 DETERMINAR ESPECIES OXIDANTES DE LA REACCIÓN DE FENTON EN AUSENCIA DE AGUA E IDENTIFICAR PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DE UN COMPUESTO MODELO DE LIGNINA.	25
6.3.1 Evaluación de reactividad.....	25
6.3.2 Identificación de productos de oxidación.	25
7. RESULTADOS Y DISCUSION	27
7.1 IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES OXIDANTES.....	27
7.1.1. Determinación de la señal de Fe(II).....	27
7.1.2 Identificación de radicales orgánicos	28
7.1.2.1 Identificación Con Aducto POBN	28
7.1.2.2 Identificación Con Aducto DMPO	34
7.1.2.3 Identificación Con Aducto PBN.....	40
7.2 CUANTIFICACIÓN DE FENETOXIBENCENO (PEB).....	46
7.3 DISEÑO EXPERIMENTAL	47
7.3.1 CaO ₂	47
7.3.1.1 Resultados Diseño Factorial (<i>Screening</i>).....	47
7.3.1.2 Optimización.....	50
7.3.2 PDS.....	52
7.3.2.1 Resultados Diseño Factorial (<i>Screening</i>).....	52
7.3.2.2 Optimización.....	55
7.4 IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.....	58
7.4.1 Con CaO ₂	58
7.4.2 Con PDS.....	61
7.5 IDENTIFICACIÓN DE RADICALES.....	65
8. CONCLUSIÓN	67
9. BIBLIOGRAFÍA	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representación esquemática de la estructura de la lignina. ⁷	5
Figura 2: Esquema de las diferentes técnicas para despolimerizar la lignina. ¹⁴ .7	
Figura 3: Representación del ciclo redox de las reacciones Fenton y tipo Fenton. Las especies oxidantes generadas en las etapas de reacción están marcadas en rojo, excluyendo el solvente (Agua) , el cual es ligando del Fe(II).	9
Figura 4: Compuestos modelos de enlace β -O-4 tipo A.....	11
Figura 5: (1) acuocomplejo de Fe(II) (2) complejo de acetato de Fe(II).	13
Figura 6: Esquema de las etapas a investigar sobre la reacción de Fenton con un solvente no acuoso y su aplicación en la oxidación de modelos de lignina. .	18
Figura 7: Esquema de las etapas a evaluar en la producción de radicales del sistema Fenton en CH ₃ COOH.	19
Figura 8: (A) Estructura de POBN, (B) Estructura del DMPO y (C) PBN.....	20
Figura 9: Principio del spin trapping con POBN.	21
Figura 10: Principio del spin trapping con DMPO.	21
Figura 11: Espectros de resonancia paramagnética de espín en la determinación del metal Fe(II) en Fe(CH ₃ COO) ₂ en estado sólido (A) y disuelto en ácido acético (B).	27
Figura 12 : Espectro EPR con POBN de la etapa 1, contiene 3 señales FeSO ₄ (negro), H ₂ O ₂ (rojo) y H ₂ O ₂ + FeSO ₄ (azul).	28
Figura 13: Espectro EPR con POBN de la etapa 2, contiene 3 señales Fe(CH ₃ COO) ₂ (negro), H ₂ O ₂ (rojo) y H ₂ O ₂ + Fe(CH ₃ COO) ₂ (azul).	29
Figura 14: Espectro EPR con aducto POBN correspondiente a la etapa 3, donde A corresponde al sistema estudiado con CaO ₂ y B con PDS, cada gráfico contiene 3 señales FeSO ₄ (negro), CaO ₂ / PDS (rojo) y la reacción (azul)	30
Figura 15: Espectro EPR con aducto POBN correspondiente a la etapa 4, donde se estudian el sistema con CaO ₂ (A) y con PDS(B) contiene 3 señales Fe(CH ₃ COO) ₂ (negro) ,CaO ₂ (rojo) ,agua (azul) y CaO ₂ + Fe(CH ₃ COO) ₂ (verde).	31

Figura 16: Espectro EPR con aducto POBN correspondiente a la etapa 5, contiene 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro) , CaO_2 / PDS(rojo) y CaO_2 / PDS + $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (azul).....	32
Figura 17 : Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 1, contiene 3 señales FeSO_4 (negro), H_2O_2 (rojo) y H_2O_2 + FeSO_4 (azul).....	34
Figura 18: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 2, contiene 3 señales FeSO_4 (negro), H_2O_2 (rojo) y H_2O_2 + $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (azul). ..	35
Figura 19: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 3. A corresponde al sistema con CaO_2 y B al sistema con PDS, ambas contienen 3 señales FeSO_4 (negro), peróxido (rojo) y reacción (azul).....	36
Figura 20: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 4. A corresponde al sistema con CaO_2 y B al sistema con PDS, ambos paneles contienen 4 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), Peróxido (rojo), agua (azul) y la reacción (verde).....	37
Figura 21: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 5. A corresponde al sistema con CaO_2 y B al sistema con PDS, ambos paneles contienen 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CO}_3)_2$ (negro), Peróxido (rojo) y la reacción (azul).	38
Figura 22 : Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 1, contiene 3 señales FeSO_4 (negro), H_2O_2 (rojo) y H_2O_2 + FeSO_4 (azul).	41
Figura 23: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 2, contiene 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), H_2O_2 (rojo) y H_2O_2 + $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (azul).	42
Figura 24: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 3. A corresponde al sistema con CaO_2 y B al sistema con PDS, ambas contienen 3 señales FeSO_4 (negro), peróxido (rojo) y reacción (azul).....	43
Figura 25: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 4. A corresponde al sistema con CaO_2 y B al sistema con PDS, ambos paneles contienen 4 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), Peróxido (rojo), agua (azul) y la reacción (verde).....	44

Figura 26: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 5. A corresponde al sistema con CaO_2 y B al sistema con PDS, ambos paneles contienen 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), Peróxido (rojo) y la reacción (azul).	45
Figura 27 : Curva de calibración de PEB. La línea de tendencia corresponde a una regresión lineal ($R^2=0,998$).	46
Figura 28: Gráfico de <i>Variance Important Plot Screening</i> en reacción con CaO_2	48
Figura 29: Superficie de respuesta de un screening del % de oxidación del PEB. La zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul, muestra lo contrario.	50
Figura 30: Gráfico de superficie de respuesta de un modelo CCF, la zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul representa una menor oxidación.	52
Figura 31: Gráfico de Variables de importancia del Screening de reacción con PDS	53
Figura 32: Superficie de respuesta de un screening para El % de oxidación del PEB con PDS. La zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul, muestra lo contrario.	55
Figura 33: Gráfico de superficie de respuesta de un modelo CCF para la oxidación de un modelo de lignina con PDS, la zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul representa una menor oxidación.	57
Figura 34: Cromatograma para productos de degradación de PEB con CaO_2 por HS-SPME-GC/MS con fibra CW.	58
Figura 35: Cromatograma para productos de degradación de PEB con CaO_2 por HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.	59
Figura 36: Cromatograma para productos de oxidación de PEB con CaO_2 por extracción líquido-líquido. Picos no marcados corresponden trazas de la columna.	60

Figura 37: Cromatograma para productos de degradación de PEB con PDS por HS-SPME-GC/MS con fibra CW.....	62
Figura 38: Cromatograma para productos de degradación de PEB con PDS por HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.	63
Figura 39: Cromatograma para productos de oxidación de PEB con PDS por extracción líquido-líquido.	64
Figura 40: Espectros EPR con aducto DMPO correspondiente distintos minutos de reacción con CaO_2	66
Figura 41: Espectros EPR con aducto DMPO correspondiente distintos minutos de reacción con PDS	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Abundancia de enlaces β -O-4 con respecto a la especie donde se extrajo la lignina. ^{6,13}	6
Tabla 2: Rango de variables que se usaron en el barrido	23
Tabla 3: Rango de variables que se usaron en la optimización con CaO ₂	24
Tabla 4: Rango de variables que se usaron en la optimización con PDS	24
Tabla 5: Sistemas que presentan especies radicalarias con sonda POBN en las distintas etapas estudiadas.....	32
Tabla 6: Constantes de Acoplamiento Hiperfino correspondiente a cada etapa estudiada con POBN	33
Tabla 7: Sistemas que presentan especies radicalarias con sonda DMPO en las distintas etapas.....	39
Tabla 8: Constantes de acoplamiento hiperfino correspondiente a cada etapa estudiada con DMPO.....	40
Tabla 9: Sistemas que presentan especies radicalarias con sonda PBN en las distintas etapas.....	45
Tabla 10: Constantes de Acoplamiento Hiperfino correspondiente a cada etapa estudiada con PBN	46
Tabla 11: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido en Ec. 7	49
Tabla 12: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido de la Ec.9	51
Tabla 13: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido en Ec. 11	54
Tabla 14: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido de la Ec.13	56
Tabla 15: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra CW.	59
Tabla 16: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.....	60
Tabla 17: Compuestos determinados por GC-MS por extracción líquido-líquido.	61

Tabla 18: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra CW.62

Tabla 19: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.63

Tabla 20: Compuestos determinados por GC-MS por extracción líquido-líquido.64

1. RESUMEN

La biomasa proveniente de la industria forestal se ha mostrado como una potencial opción para reemplazar los productos o precursores químicos que hoy en día se obtienen de la industria del petróleo. En particular, la lignina ha suscitado interés debido a su potencial para la producción de productos químicos a partir de una fuente renovable. A través de los años se han investigado posibles formas para poder despolimerizarla, con el objetivo de encontrar una plataforma de bioproductos. Los procesos que se han explorado requieren de mucha energía o no han mostrado buenos resultados. Según la literatura, el objetivo en general de estos procesos es romper el enlace que más abundante en esta estructura, el cual es el enlace β -O-4.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs), se han mostrado como una posible vía para degradar lignina debido a su uso en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos. La reacción de Fenton, una reacción que es parte de los POAs, se ha visto como una alternativa para llevar a cabo la degradación de la lignina debido a sus bajos costes y versatilidad. Sin embargo, la aplicación de esta reacción se limita a matrices acuosas, dado esto, en su forma convencional no es posible la degradación de la lignina o sus modelos, ya que estas especies presentan insolubilidad en agua.

Por lo descrito anteriormente, es que en este trabajo de investigación se evaluó la eficiencia de oxidación de la reacción de Fenton en un medio no acuoso como el CH_3COOH y que sus reactivos no contengan agua en ninguna de sus componentes, logrando una oxidación del modelo comercial del enlace β -O-4, con porcentajes entre 18-20%, observando actividad radicalaria de $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{SO}_4$, e identificando productos de oxidación, mayoritariamente aromáticos.

2. ABSTRACT

Biomass from the forestry industry has emerged as a potential alternative to replace products or chemical precursors derived from the petroleum industry. Lignin has garnered significant interest due to its potential as a renewable source for producing value-added chemicals. Over the years, several strategies for its depolymerization have been investigated to establish a bioproducts platform. However, the processes explored often require high energy input or have shown limited efficiency. According to the literature, the general objective of these processes is to cleave the most abundant linkage in the lignin structure, the β -O-4 bond.

Advanced oxidation processes (AOPs) have been proposed as a potential route for lignin degradation due to their successful application in the degradation of various organic pollutants. The Fenton reaction, a representative AOP, has been considered a promising alternative for lignin degradation because of its low cost and versatility. Nevertheless, its application is restricted to aqueous matrices. Consequently, in its conventional form, the degradation of lignin or its model compounds is not feasible, as these species are insoluble in water.

Based on this background, the present study evaluated the oxidation efficiency of the Fenton reaction in a non-aqueous medium, specifically CH_3COOH , ensuring no water was present in any of the components. Under these conditions, the oxidation of a commercial β -O-4 model compound was achieved, with yields ranging between 18–20%. Radical activity from $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{SO}_4$ was detected, and oxidation products, mainly aromatic compounds, were identified.

3. INTRODUCCIÓN

La cercana recesión de la disponibilidad del petróleo crea una necesidad de buscar un candidato que pueda reemplazar a la fuente actual, para continuar la fabricación de productos químicos de uso cotidiano. La biomasa, al ser una fuente renovable de compuestos orgánicos, se propone como solución para este problema de obtención de productos provenientes del petróleo ¹⁻³. La biomasa lignocelulósica en los últimos años se le conoce como la fuente abundante de compuestos orgánicos, la composición esta desglosada en celulosa (45%), hemicelulosa (25-30%), lignina (15-25%) y un porcentaje menor de extraíbles (2-5%).^{4,5} Chile al ser un país con amplio recurso forestal posee una relación más estrecha en la producción y en la valorización de este recurso, en donde la celulosa se utiliza en la industria del papel para la producción de este, mientras que los restos de esta biomasa que no tienen un uso y se califican como desecho (entre estos la lignina), se usan como fuente de energía, mediante la combustión, provocando una baja valorización de estos recursos, como también problemas ambientales.

Se han propuesto diferentes alternativas para la valorización de este polímero natural, procesos de transformación termoquímicas como pirólisis, combustión, entre otros, de los cuales se puede obtener azúcares reductores, furfural, fenoles y sus derivados, ácidos carboxílicos, entre otros.⁶

También se han utilizado procesos catalíticos como hidrogenólisis o pirólisis. ^{5,6} El problema de estos métodos es que requieren de condiciones exigentes de temperatura, esto implica un consumo de energía alto, el cual no es económicamente viable debido a los bajos rendimientos de estas reacciones.

3.1 VALORIZACIÓN DE LA LIGNINA

La lignina, principal fuente de compuestos aromáticos, también es uno de los tres principales componentes de la biomasa lignocelulósica y el segundo material biológico más abundante en el planeta, superado por la celulosa.^{5,6} La composición de esta es calculada entre un 15% y un 30% de la fracción másica, donde se consideran las maderas duras, maderas blandas y pajas/hierbas.⁷

Pese a su gran producción, que ronda los 70 millones de toneladas extraídas de lignina a escala global desde la industria de la pulpa y el papel.⁸ El mercado para productos derivados de esta es limitado, por lo que comercialmente solo se utiliza un 2% de la lignina obtenida de la industria con el fin de la producción de sustancias químicas, mientras que el resto se quema como combustible de bajo valor para generar calor.^{9,10}

La complejidad estructural de la lignina presenta un desafío en su caracterización, ya que varía mucho según el origen de la biomasa y la sección sintetizada. Estas incluyen variados grupos funcionales, tales como metoxilos, carbonilos, carboxilos e hidroxilos enlazados a fracciones aromáticas o alifáticas (esto varía según el tipo de lignina). Esto en diferentes proporciones, lo que lleva a una variada composición y estructuras de lignina.⁹

Como ya hemos descrito anteriormente, la lignina presenta una variada estructura, en la cual se presentan variados tipos de enlaces, de naturaleza C-O-C (β -O-4, α -O-4, 5-O-4) y C-C (β -1, β -5 y β - β) (**Figura 1**).^{7,11}

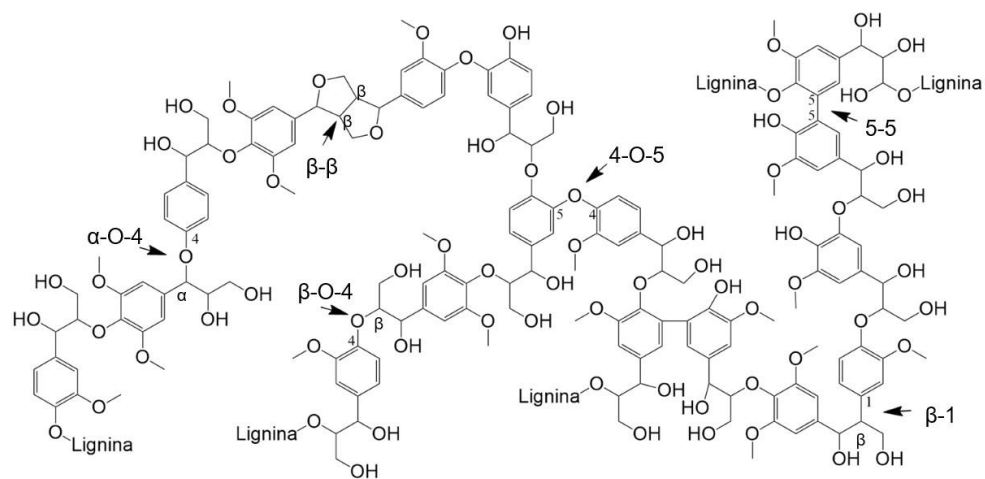


Figura 1: Representación esquemática de la estructura de la lignina.⁷

Se ha descrito que el enlace tipo β -O-4 es el más abundante dentro de la estructura de la lignina, por lo que oxidar este enlace podría iniciar la despolimerización de esta desde la biomasa.¹² Este enlace se encuentra en distintas proporciones, dependiendo de la fuente de origen, como se presenta en la **Tabla 1**.

Tabla 1 Abundancia de enlaces β -O-4 con respecto a la especie donde se extrajo la lignina.^{6,13}

	Madera Blanda	Madera Dura	Hierbas
Proporción de lignina (%)	21-29	18-25	15-24
Enlace β -O-4 en lignina (%)	45-50	60-62	74-84
Enlace β -5 en lignina (%)	9-12	3-11	5-11
Enlace β - β en lignina (%)	2-6	3-12	1-7
Enlace β -1 en lignina (%)	1-9	1-7	n.d
Enlace 5-O-4 en lignina (%)	2	2	n.d
Enlace 5-5 en lignina (%)	5-7	1	n.d

*n.d: No detectado

Varios métodos se han buscado para lograr la despolimerización de la lignina (**Figura 2**) los cuales necesitan de implementaciones sofisticadas o costosas.¹³⁻¹⁵ Se ha descrito que una posibilidad para lograr esto es por medio de la oxidación de sus enlaces¹⁶, debido a esto los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) se han mostrado como una alternativa para alcanzar la despolimerización. Estos procesos se usan tradicionalmente para trabajar con compuestos de naturaleza orgánica. Los POAs se caracterizan por la relevancia que obtiene en radical hidroxilo ($\bullet$ OH), debido a su alta reactividad ($E_0=2,80$).^{17,18}

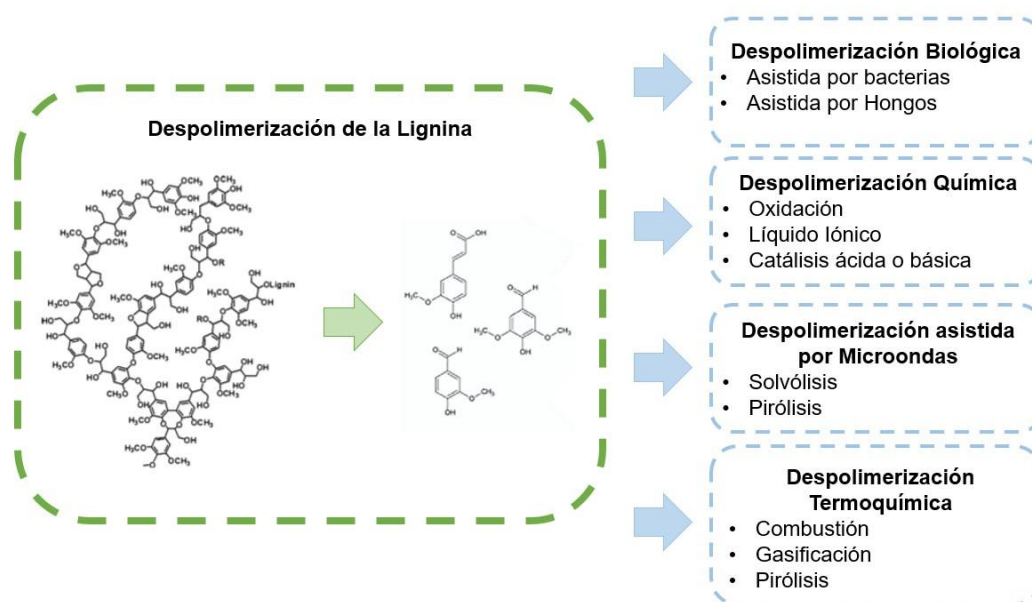


Figura 2: Esquema de las diferentes técnicas para despolimerizar la lignina.¹⁴

3.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN VALORIZACIÓN DE LIGNINA

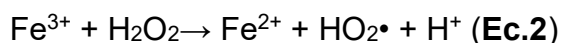
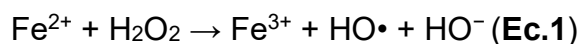
Algunos de estos métodos de despolimerización (**Figura 2**) consisten en someter la lignina a altas temperaturas y presiones, en condiciones solvotérmicas o hidrotermales con el fin de facilitar la ruptura de sus enlaces utilizando un reactor autoclave (100 ~ 400 °C, 0,1 ~ 30 MPa).⁷ Los métodos que generalmente se combinan son la oxidación (O₂, peróxidos), reducción (H₂, otras fuentes de hidrógeno) con el fin de alcanzar mejores resultados en la despolimerización.^{7,14,19}

Otra de estas alternativas que se puede considerar amigable con el medio ambiente se denomina despolimerización biológica. En este proceso de degradación de la lignina se realiza con la ayuda de bacterias u hongos, obteniéndose ácido vanilínico, siringol y ácido ferulático. La desventaja que presenta esta técnica es la cantidad de tiempo que se necesita para llevar a cabo esta degradación.¹⁴ Estos procesos implican el uso de agentes oxidantes y reductores en presencia de catalizadores de naturaleza homogénea u

heterogénea. Si el catalizador utilizado es Fe(II) y el oxidante peróxido de hidrógeno (H₂O₂), esta reacción es conocida como reacción de Fenton, de esta reacción se conocen que algunos de los productos de degradación de la lignina podrían ser principalmente ácidos orgánicos.⁷

3.3 REACCIÓN DE FENTON

La reacción de Fenton (**Ec.1**), descubierta en el año 1894, oxidando ácido tartárico con sales de Fe(II) y H₂O₂.²⁰ La reacción de tipo Fenton (**Ec.2**), corresponde a la reacción en presencia de Fe(III) u otros metales de transición, de la cual, en el año 1934, se propuso la especie reactiva que genera esta reacción, el cual es el radical •OH.²¹



Una de las fuentes importantes de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) en la naturaleza es la reacción de Fenton y la de tipo Fenton.¹⁷

Esta reacción recibe tal importancia dado a que cuando las especies de Fe(II) reaccionan con el H₂O₂ generan especies del tipo •OH, oxígeno singlete (¹O₂) y radical superóxido (O₂^{•-}).¹⁷

3.4 LA IMPORTANCIA DE LOS LIGANDOS DE HIERRO Y LOS SOLVENTES EN LA REACCIÓN DE FENTON

La reacción de Fenton es un ciclo redox, consistente en la reducción del H₂O₂ por Fe(II) produciendo radicales •OH y otros ROS. Los intermediarios de esta reacción son complejos acuosos de H₂O₂, en estos, se generan las especies oxidantes (**Figura 3**).^{17,22} Este ciclo continúa mientras en la solución existan acuoperoxocomplejos de Fe(II) y Fe(III). El paso limitante es la reducción del Fe(III) a Fe(II),²³ al aumentar la velocidad de reacción de esta etapa, aumenta el

rendimiento de la reacción de Fenton, es por lo cual se ha estudiado que este efecto se puede obtener mediante procesos de foto reducción como la reacción de foto-Fenton o por medio de una reducción facilitada por ligandos orgánicos con propiedades redox.²⁴⁻²⁷

En literatura, se ha reportado que la reacción de Fenton puede ser promovida y/o modelada por ligandos diferentes al agua, los cuales están en la esfera de coordinación, los cuales modelan el potencial redox. En esta esfera de coordinación, el Fe(II) interacciona y forma complejos con el H_2O_2 .²⁸⁻³⁰

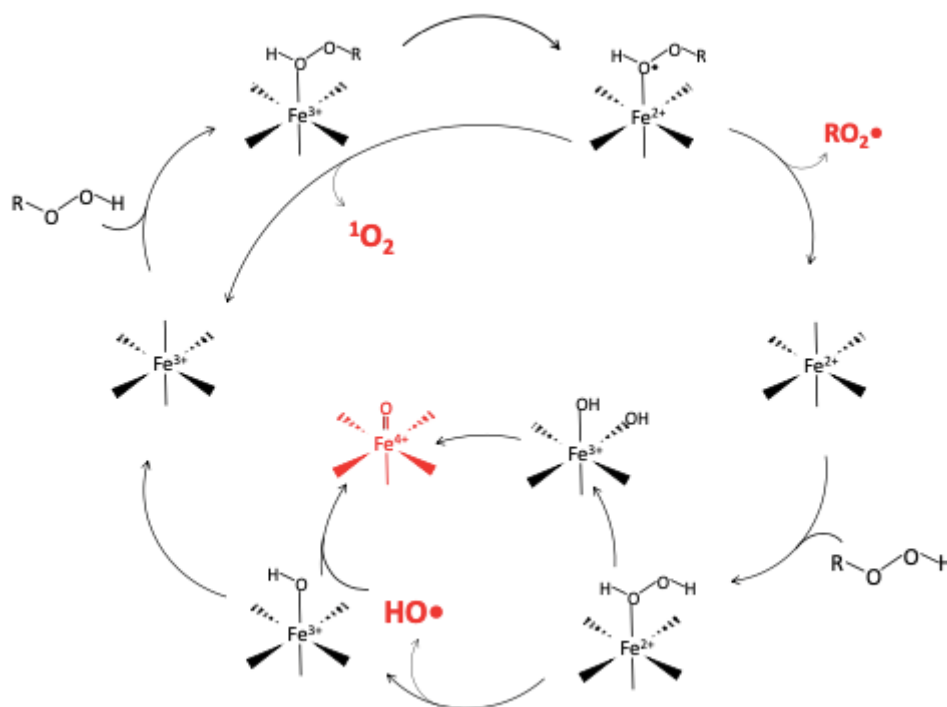


Figura 3: Representación del ciclo redox de las reacciones Fenton y tipo Fenton. Las especies oxidantes generadas en las etapas de reacción están marcadas en rojo, excluyendo el solvente (Agua), el cual es ligando del Fe(II).

La reacción de Fenton y sus variantes se han utilizado ampliamente para la remoción de contaminantes ambientales en disolución acuosa. Adicionalmente, la reacción Fenton y tipo Fenton se han utilizado en sistemas heterogéneos y no polares con el fin de ampliar su área de aplicación.^{31,32}

Esta reacción podría permitir la posibilidad de transformación oxidativa de la lignina hacia una sustancia química de valor añadido, esto cuando la capacidad oxidativa de este sistema está controlada. Las ventajas y desventajas de este sistema dependen de la alta capacidad oxidativa de las ROS. Estas ROS son tan activas que pueden oxidar a temperatura ambiente e incluso a presión ambiente, lo que ahorraría costes al implementar este proceso.⁷

3.5 VALORIZACIÓN DE LA LIGNINA MEDIANTE LA REACCIÓN DE FENTON

Los estudios de los productos de degradación obtenidos de la lignina mediante sistemas de Fenton corresponden a compuestos de bajo peso molecular, en especial ácidos dicarboxílicos (DCAs). El rendimiento de estos DCAs y las otras formas ácidas pueden alcanzar hasta un 28% bajo procesos reactivos de larga duración, pero este rendimiento aumenta con el tiempo, esto al contrario de los compuestos aromáticos, debido a las diferencias en la velocidad de reacción del radical $\bullet\text{OH}$.^{33,34}

Existen solo un par de ejemplos del sistema Fenton siendo aplicado para la valorización de la lignina en reacciones con temperatura y presión ambiente, y la mayoría se enfoca en la producción de DCA con bajos % de obtención de compuestos aromáticos, también cabe mencionar que la lignina utilizada pasa por procesos de modificación convirtiéndola en una lignina hidroxilada en algunos casos.³⁵

A pesar de las ventajas de la reacción de Fenton y tipo Fenton para la degradación de la lignina, presenta ciertas limitaciones. Esta reacción se ha descrito y está restringida a la formación de acuocomplejos de Fe(II) a pH cercanos a 3 donde se obtienen resultados óptimos de degradación de contaminantes orgánicos.³⁶

3.6 MODELOS DE LIGNINA

La lignina al ser una macromolécula amorfa, con complejidad estructural, hace que su estudio sea dificultoso, por lo que existe una diversidad de compuestos modelos para realizar estudios. Esto con el fin de simplificar los enlaces más abundantes de la lignina, estos compuestos pueden ser sintetizados o adquiridos comercialmente. La complejidad de estos modelos se puede dividir en niveles relacionados a qué tan cercana es de una lignina real, siendo el nivel 1 el que solo presente un tipo de enlace y el nivel 3 los productos de la lignina o la lignina como tal. El nivel 1 consiste en simplificación del enlace β -O-4 tipo A (**Figura 4**), el modelo β -O-4 tipo A, llamado 2-fenoxietilbenceno, se puede encontrar comercialmente disponible con el nombre de fenetoxibenceno (PEB).¹²

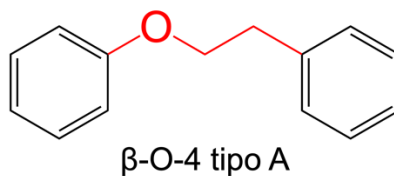


Figura 4: Compuestos modelos de enlace β -O-4 tipo A

Debido a la insolubilidad de la lignina en agua, el proceso convencional de Fenton no puede aplicarse. Es por lo que es necesario buscar solventes no acuosos, en los cual sea posible realizar la reacción de Fenton y tipo Fenton.

3.7 REACCIÓN DE FENTON EN SOLVENTES NO ACUOSOS

El desarrollo de la reacción de Fenton en solventes de naturaleza no acuosa presenta una variación significativa del proceso convencional en agua, ya que modifica la coordinación del Fe(II) y la generación de ROS. Esta modificación tiene el objetivo alcanzar una eficiencia catalítica para poder trabajar en otras matrices.

En los últimos años el uso de disolventes verdes (no acuosos) para la valorización de la biomasa ha tomado relevancia. Uno de estos es la dihidrolevoglucosenona comercialmente conocido como *Cyrene*, el cual es un derivado de la celulosa y se ha mostrado como una opción notable en su campo, esto debido a su origen lignocelulósico y en su aplicación en la transformación de biomasa que presenta.³⁷

Se han reportado los efectos de la reacción de Fenton en la oxidación de diversos líquidos iónicos como contaminantes en soluciones acuosas.^{38,39} Los líquidos iónicos se han explorado para deconstrucción de biomasa lignocelulósica⁴⁰, desulfuración de combustibles,⁴¹ entre otros, usando el H₂O₂.³⁹ Aunque el mecanismo de como sucede esta reacción no está descrito en la bibliografía se cree que la reacción de Fenton ocurre mediante la catálisis del tetracloridoferrato(III) ([FeCl₄]⁻) hacia la descomposición del H₂O₂, el cual facilita la reacción de tipo Fenton. Conociendo que [FeCl₄]⁻ es un compuesto de Fe(III) tetraédrico, que posee un estado de alto spin y, por lo tanto, propiedades magnéticas. En la literatura se encuentran sugerencias de la conversión de este compuesto hacia una estructura octaédrica y su reacción con el H₂O₂.⁴²

Además, se han probado solventes en otros procesos similares donde se investigaba la oxidación de compuestos modelos de lignina por medio de Co/Br⁻/H₂O₂ usando ácido acético a temperaturas mayores de 70 °C.⁴³

En nuestro conocimiento no existen pruebas en la literatura de que se produzca la reacción de Fenton en ácido acético como solvente. En estudios previos no publicados de nuestro grupo de investigación se ha reportado que la reacción de Fenton en un medio no acuoso como lo es el CH₃COOH, a temperatura y a presión ambiente es capaz de degradar un compuesto modelo de lignina con enlace β-O-4 con una eficacia del 67%, encontrándose productos de oxidación principalmente aromáticos.⁴⁴

Al utilizar este tipo de solventes para el desarrollo de la reacción de Fenton, ya no se espera la formación de un acuocomplejo de Fe(II) (**Figura 5** (1)), debido a que el sistema se diseñará sin agua en ninguno de sus componentes. Por lo tanto, es necesaria la exploración de las especies reactivas en esta reacción de Fenton en un sistema no acuoso, como por ejemplo, si se usa ácido acético como matriz de trabajo. Teóricamente se esperaría para este caso la formación de un complejo de acetato de Fe(II), como se puede observar en la **Figura. 5** (2).

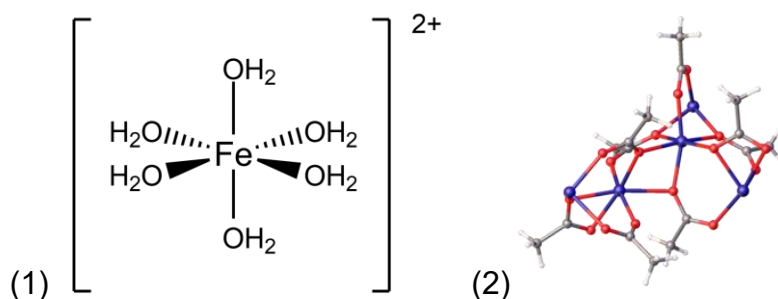


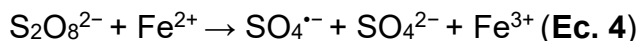
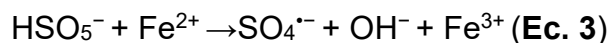
Figura 5: (1) acuocomplejo de Fe(II) (2) complejo de acetato de Fe(II).

Dado que el H₂O₂ está disponible comercialmente en disoluciones que van de 3% a 30% (debido a su inestabilidad), es necesario buscar otras fuentes de peróxido anhidras como reemplazo (no deben venir en disolución) y tienen que ser solubles en solventes orgánicos para probar la reacción de Fenton para la despolimerización de lignina. Al ser sistemas no acuosos, se espera que los radicales involucrados en las reacciones no correspondan a los clásicos

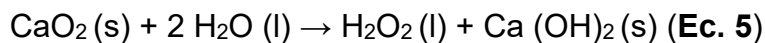
reportados para la reacción de Fenton en agua, como es el caso del $\bullet\text{OH}$, debido a que, al tener ausencia de este solvente, los radicales esperados deberían ser de distinta naturaleza.

3.8 OTRAS FUENTES DE PERÓXIDO

La reacción de Fenton se ha desarrollado previamente con el uso de otras fuentes de peróxido tales como peroxomonosulfato (PMS) (**Ec. 3**) y peroxodisulfato (PDS) (**Ec. 4**). dado a su alta eficiencia en la producción de ROS para oxidar una variedad de contaminantes orgánicos.^{45,46}



En los últimos años, se ha reportado un aumento en el uso de peróxido de calcio (CaO_2) como una alternativa de generación in situ de H_2O_2 con ventajas tales como ser anhidro, estar en estado sólido, baja descomposición, más económico, los costes totales de los procesos disminuyen y, sobre todo, es una alternativa amigable con el medio ambiente.⁴⁷ Usar el CaO_2 como reemplazo del H_2O_2 se ha estudiado y demostrado que a partir de esta alternativa verde se puede producir H_2O_2 en un rango muy amplio de pH y su reacción sucede mediante la oxidación directa de los contaminantes o la formación de las especies oxidativas.⁴⁸ En soluciones acuosas, el H_2O_2 es generado y autorregulado por la disolución del CaO_2 (**Ec. 5**).⁴⁹ Se ha reportado que desde 1.0 g de CaO_2 se produce 0.47g de H_2O_2 .⁵⁰



Se ha estudiado la reacción de Fenton con CaO_2 debido a su efectividad en la descontaminación de contaminantes orgánicos.⁵¹ Sin embargo la reacción de estos sistemas no ha sido estudiada en su totalidad, pero se espera que la etapa

inicial de Fe^{2+} es la producción de H_2O_2 (**Ec. 5**) y luego la reacción de este con el Fe^{2+} (**Ec. 1**).⁵²

3.9 PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

En nuestro conocimiento, no existen estudios que demuestren que la reacción de Fenton se lleve a cabo completamente en solventes no acuosos. Tampoco se ha reportado el tipo y la naturaleza de las especies reactivas en tales sistemas. La producción de radicales y otras especies oxidantes en la reacción de Fenton ha sido ampliamente estudiada en sistemas acuosos, ya que se basa en la descomposición e interacción de moléculas de agua, iones hidroxilo y peróxidos en la esfera de coordinación del Fe(II) , que pasa por diversos estados de oxidación (2+, 3+ y 4+). Sin embargo, la reactividad del Fe(II) con la esfera de coordinación del solvente no acuoso y su interacción con los peróxidos en estos medios es desconocida.

En trabajos previos, aún no publicados de nuestro laboratorio, se realizaron ensayos preliminares para evaluar el efecto de la reacción de Fenton en ácido acético. Los resultados indicaron que en este medio se logró la formación de radicales y la oxidación de un compuesto modelo de lignina insoluble en agua, PEB, que posee el enlace $\beta\text{-O-4}$. En estos sistemas no acuosos se desconocen los intermediarios y las vías de reacción, así como la posible participación del ácido acético como quelante del Fe(II) . Tampoco se ha determinado con certeza si existe un complejo entre el Fe(II) y el ácido acético que actúe de manera similar al acuocomplejo de Fe(II) observado en la reacción de Fenton convencional.

Cabe mencionar que, en los estudios preliminares de esta reacción, el sistema contenía una fracción acuosa debido a la incorporación de soluciones acuosas tanto de sulfato de hierro(II) (FeSO_4) como de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), utilizadas como fuentes de Fe(II) y agente oxidante, respectivamente. Por lo que

no se tiene información de lo que sucedería en un reactor con ausencia de agua en todos sus componentes.

Dado que es necesario que el sistema esté en ausencia de agua para evaluar nuevas fuentes de radicales, se explorarán nuevas fuentes de peróxidos anhidros y también el cambio de la fuente de Fe(II), una que sea soluble en el medio de trabajo, esto en un sistema Fenton no acuoso, específicamente en CH₃COOH. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación será estudiar de qué forma la utilización de peróxidos anhidros y sales de Fe(II) solubles en medio acético permite establecer un sistema Fenton no acuoso capaz de generar especies radicalarias estables y eficaces para la oxidación de modelos de lignina.

4. HIPÓTESIS

La reacción de Fenton se puede llevar a cabo en ácido acético como solvente (ausencia de agua), generar radicales con peróxidos anhidros y oxidar fenetoxibenceno como modelo β -O-4 de lignina.

5. OBJETIVOS DE TRABAJO

5.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la reactividad de una reacción de Fenton en ácido acético con peróxidos anhidros, para la oxidación de un modelo de lignina.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar las especies activas involucradas en un sistema Fenton en ácido acético.
- Evaluar y optimizar las condiciones de reacción para la oxidación de un modelo de lignina (fenetoxibenceno) por un proceso Fenton en ausencia de agua.
- Determinar especies oxidantes de la reacción de Fenton en ausencia de agua e identificar productos de oxidación de un compuesto modelo de lignina.

6. METODOLOGÍA

En la **Figura 6**, se presenta un esquema general de las etapas a investigar de la reacción de Fenton en un solvente no acuoso.

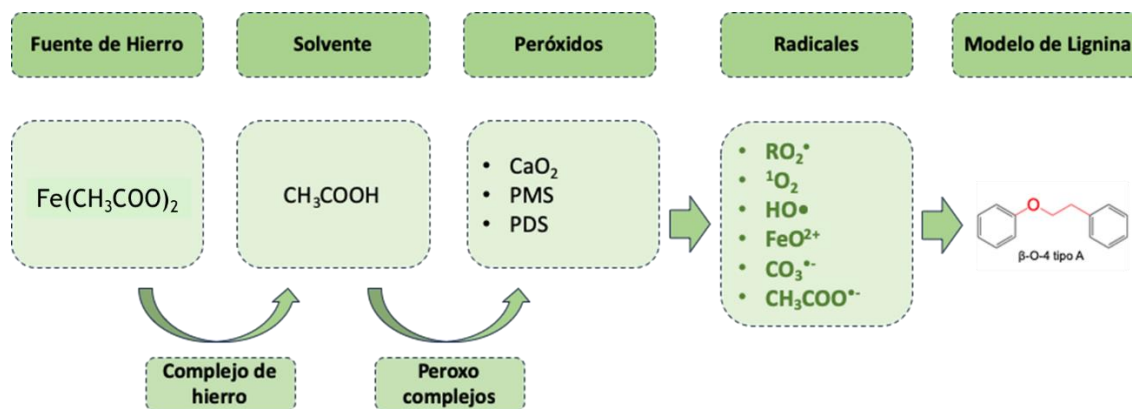


Figura 6: Esquema de las etapas a investigar sobre la reacción de Fenton con un solvente no acuoso y su aplicación en la oxidación de modelos de lignina.

6.1 ESTUDIAR LAS ESPECIES ACTIVAS INVOLUCRADAS EN UN SISTEMA FENTON EN ÁCIDO ACÉTICO.

Se realizaron pruebas de solubilidad de la nueva fuente de $\text{Fe}(\text{II})$ y de peróxidos sólidos en ácido acético, para elegir las mejores alternativas para realizar las pruebas de reactividad.

6.1.1 Estudio De Producción De Radicales

Se procedió a realizar un estudio de producción radicalario por resonancia paramagnética electrónica (EPR, Bruker, EMX micro,), enfocado en la evaluación de los radicales en los sistemas Fenton en ácido acético desarrollados en trabajos previos no publicados, estos sistemas se considerarán en condiciones preliminares ($0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de una sal de $\text{Fe}(\text{II})$, $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, a una temperatura de reactor de 20°C y en un tiempo de reacción de 2 horas).

Posteriormente se fueron cambiando las fuentes de Fe(II) y peróxido para tener un sistema completamente no acuoso (Ver **Figura 7**). En estos sistemas se estudiaron las especies activas.

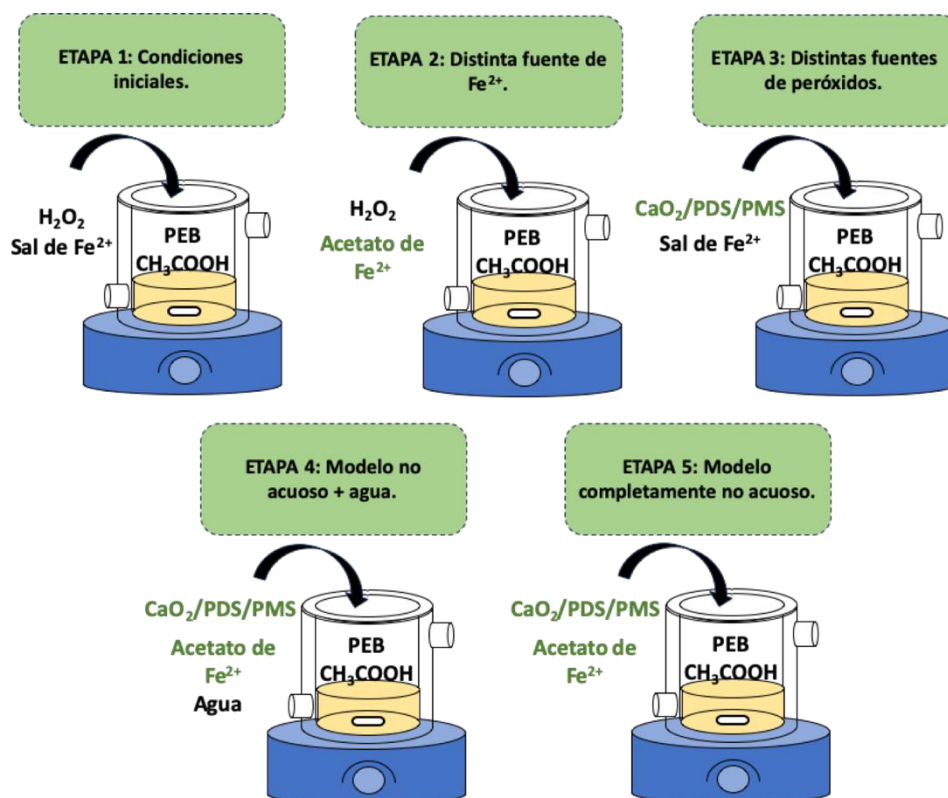


Figura 7: Esquema de las etapas a evaluar en la producción de radicales del sistema Fenton en CH_3COOH .

- Modelo en condiciones iniciales (Etapa 1): H_2O_2 y una sal de Fe(II).
- Modelo con distinta fuente de Fe(II) (Etapa 2): H_2O_2 y acetato de Fe(II).
- Modelo con distintas fuentes de peróxidos (Etapa 3): CaO_2/PDS y una sal de Fe(II).
- Modelo con diferente fuente de Fe(II) y peróxido, pero con agua (Etapa 4): $\text{CaO}_2/\text{PDS}/\text{PMS}$, acetato de Fe(II) y agua.

- Modelo completamente no acuoso (Etapa 5): CaO_2/PDS y acetato de Fe(II) .

Para la determinación de posibles radicales $\text{RO}_2^\bullet$, $^1\text{O}_2$, $\text{HO}^\bullet$, FeO^{2+} , $\text{CO}_3^{\bullet-}$, $\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$ por técnica de *spin-trapping* usando diversos aductos paramagnéticos, tales como: 5,5-dimetil-1-pirrolina N-óxido (DMPO) (Sigma-Aldrich) y α -fenil-N-tert-butilnitrón (POBN) (Sigma-Aldrich) y α -fenil-N-terbutilnitrona (PBN) (Sigma-Aldrich) (ver **Figura 8**).^{42,53}

Estas sondas son solubles en solventes no acuosos y su aducto con radical hidroxilo.

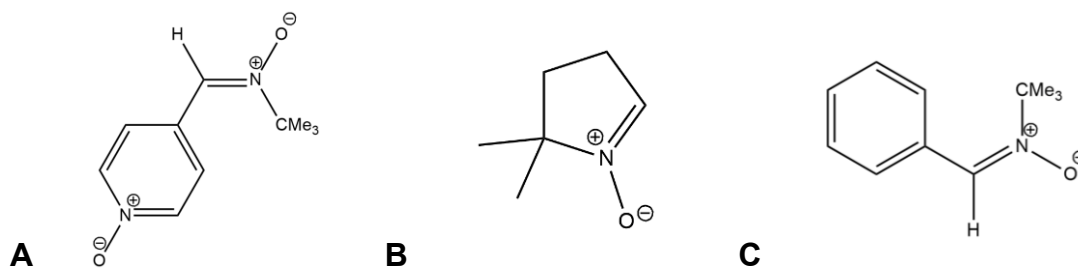


Figura 8: (A) Estructura de POBN, (B) Estructura del DMPO y (C) PBN.

Al ser sondas estructuralmente distintas, cada una presenta mecanismos de reacción diferentes con las especies radicalarias. En la **Figura 9** se muestra el principio del spin trapping utilizando DMPO, donde el radical ($\text{R}^\bullet$), de vida media corta, reacciona con la sonda formando un aducto nitróxilo más estable, cuya señal es detectable por espectroscopía EPR. Este mecanismo permite la detección indirecta de radicales transitorios mediante la estabilización temporal de sus derivados atrapados.

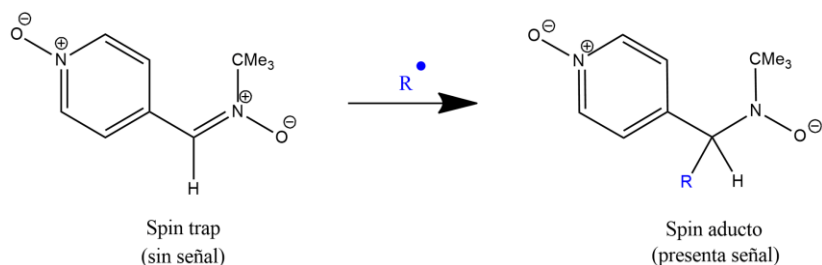


Figura 9: Principio del spin trapping con POBN.

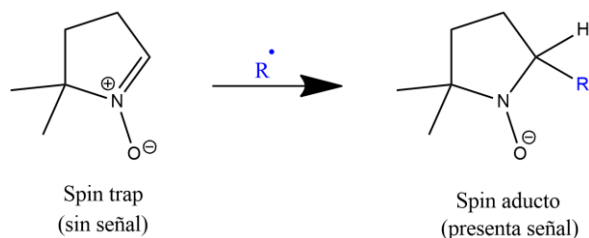


Figura 10: Principio del spin trapping con DMPO.

Las reacciones de los sistemas en ácido acético se realizaron con una solución con volumen de 1 mL de CH_3COOH , una concentración de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de POBN/DMPO, agregando $0,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe(II) y la reacción se inició con una concentración de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ del peróxido.

Al iniciar la reacción se tomó una alícuota en un capilar de 100 μL . Para obtener el espectro se utilizaron los siguientes parámetros instrumentales: Campo magnético centrado en 3502 – 3509 G, potencia del microondas de 25,18 mW, modulación del campo magnético de 0,2 G, ganancia del detector de 30 dB, cada espectro es el promedio de 5 barridos.

6.2 EVALUAR Y OPTIMIZAR LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OXIDACIÓN DE UN MODELO DE LIGNINA (FENETOXIBENCENO) POR UN PROCESO FENTON EN AUSENCIA DE AGUA.

6.2.1. Implementación de método cromatográfico HPLC con detector UV-VIS

Para documentar el cambio de concentración de PEB en los sistemas de estudio del diseño experimental, se realizó mediante HPLC-UV-VIS (Merck Hitachi). Se implementó un método cromatográfico para el análisis del modelo de lignina tipo A. La fase móvil utilizada fue agua tipo 1 (fase móvil A), ACN (fase móvil B), en proporciones de 50:50, usando un flujo de $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, una longitud de onda de 270 nm en el detector UV-Vis (Hitachi, Chromaster 5420), el tiempo de análisis fue de 27 minutos y se utilizó una columna Merck Lichrosphere RP C-18 ($3,5\mu\text{m}$, $4,6 \cdot 150\text{ mm}$).

6.2.2 Diseño experimental

La evaluación de las condiciones de reacción para la oxidación de un modelo de lignina Tipo A utilizando una fuente de peróxido sólida, por medio de una reacción de Fenton no acuosa fue realizada mediante un diseño multivariado de experimentos utilizando un diseño factorial como primera etapa. Posteriormente, las condiciones experimentales importantes serán evaluadas mediante un diseño de optimización experimental. El diseño de experimentos y la generación de los modelos a utilizar se realizaron mediante el software MODDE 7.0 (Umetrics, versión 7.0, Suecia). Las variables por utilizar se eligieron de acuerdo con estudios previos realizados en el laboratorio basados en Clatworthy et al. 2019.⁴³ trabajando a temperatura y presión ambiente.

6.2.2.1 Diseño Factorial (*Screening*)

Se realizó un diseño experimental preliminar conocido como *screening* o barrido, con el objetivo de identificar los factores con mayor influencia en la reacción. Los resultados obtenidos permitieron discriminar cuáles factores y posibles

interacciones lineales contribuyen significativamente a la respuesta, optimizando así la selección de variables para etapas experimentales posteriores con el fin de maximizar la oxidación del compuesto modelo mediante una reacción de Fenton en un medio no acuoso.

En la **Tabla 2**, se muestran las variables que se consideraron en el estudio, siendo la concentración del Fe(II), concentración de CaO₂/PDS y tiempo de reacción.

Tabla 2: Rango de variables que se usaron en el barrido

Variables	Valor mínimo (-1)	Valor central (0)	Valor máximo (+1)
Fe(II) (mmol • L ⁻¹)	0,5	0,75	1
Peróxido (mmol • L ⁻¹)	5	12,5	20
Tiempo (h)	1	2	3
Respuesta	% Oxidación de PEB		

Se utilizó un *modelo full* factorial de 2 niveles, este es un modelo en que cada factor tiene dos niveles, por lo que la ecuación es 2^k, donde k son los factores por estudiar. Los valores establecidos para cada variable al ser ingresados en el software aplican la potencia de 2^k, en nuestro caso k= 3, por lo que el modelo nos entregaría un total de 8 experimentos, y 3 correspondientes a puntos centrales, dando un total de 11 experimentos. Posterior al diseño factorial, se realizó un modelo cuadrático con el fin de optimizar la reacción.

6.2.2.2 Optimización: Modelo circunscrito centrado en la cara (CCF)

Se utilizó un modelo CCF, en donde las variables que se consideraron fueron la concentración de Fe(II), la concentración de peróxido y el tiempo, estas se muestran en las **Tablas 3 y 4**.

Tabla 3: Rango de variables que se usaron en la optimización con CaO₂

Variables	Valor mínimo (-1)	Valor central (0)	Valor máximo (+1)
Fe(II) (mmol • L ⁻¹)	0,5	0,75	1
CaO ₂ (mmol • L ⁻¹)	10	25	40
Tiempo (h)	1	2	3
Respuesta	% Oxidación de PEB		

Tabla 4: Rango de variables que se usaron en la optimización con PDS

Variables	Valor mínimo (-1)	Valor central (0)	Valor máximo (+1)
Fe(II) (mmol • L ⁻¹)	0,5	1,25	2
PDS (mmol • L ⁻¹)	5	12,5	20
Tiempo (min)	30	85	140
Respuesta	%Oxidación de PEB		

El modelo CCF es un modelo factorial, con puntos estrella, los cuales son puntos fuera del límite factorial, con el fin de evaluar la curvatura de la superficie de respuesta, aparte tiene puntos centrales, los cuales se utilizan para estimar la variabilidad y reproducibilidad de los resultados. Ambos modelos, al ser

ingresados en el software, presentaron un total de 17 experimentos, dentro de los cuales se realizaron 3 puntos centrales.

6.3 DETERMINAR ESPECIES OXIDANTES DE LA REACCIÓN DE FENTON EN AUSENCIA DE AGUA E IDENTIFICAR PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DE UN COMPUESTO MODELO DE LIGNINA.

6.3.1 Evaluación de reactividad.

Se determinaron las especies oxidantes de acuerdo con lo descrito en 5.1.1 en un modelo optimizado para la oxidación de PEB.

6.3.2 Identificación de productos de oxidación.

Para determinar los productos de oxidación generados por el sistema a estudiar, se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS, Shimadzu, GC-2030, detector MS QP2020 NX). Para lo anterior se desarrolló un método de separación cromatográfica usando una columna Shimadzu modelo SH-I-5Sil MS (30 m, 0,25 μ m, 0,25 mm), utilizando el siguiente gradiente de temperatura: inicial 60 °C se mantiene por 2 min y después aumenta a razón 10°C/min hasta 270 °C y se mantiene por 5 min, tiempo total 28 min. Se utilizó inyección *split* 1:10 , a 250 °C. El detector y la interfaz estaban a 230 °C y 280 °C, respectivamente.

Dado que las muestras se encuentran en un medio no acuoso, fue necesario realizar un proceso de extracción previa de los compuestos volátiles y semivolátiles antes del análisis por GC-MS. Para ello, se empleó la técnica de microextracción en fase sólida con espacio de cabeza (HS-SPME-GC), ilustrada en la **Figura 8**. El procedimiento consistió en tomar 2 mL de la muestra proveniente del reactor optimizado, la cual se transfirió a un recipiente de sello hermético (vial *headspace*). Este se colocó en un baño externo con agua hasta alcanzar los 60 °C. Alcanzada la temperatura, se insertó la jeringa *holder* con la fibra SPME en el frasco a través de una septa, exponiéndola durante 45 minutos

para permitir la adsorción de los analitos en la fibra expuesta. Posteriormente, la fibra se dejó de exponer en el vial y la jeringa *holder* fue trasladada al sistema GC-MS, donde la fibra fue expuesta en el inyector durante 5 minutos para su desorción térmica a 250 °C y posteriormente se inició el análisis. Se utilizaron dos tipos diferentes de fibras: una fibra de *Candelilla wax* (CW) y Polidimetilsiloxano/Divinilbenceno (PDMS/DVB).

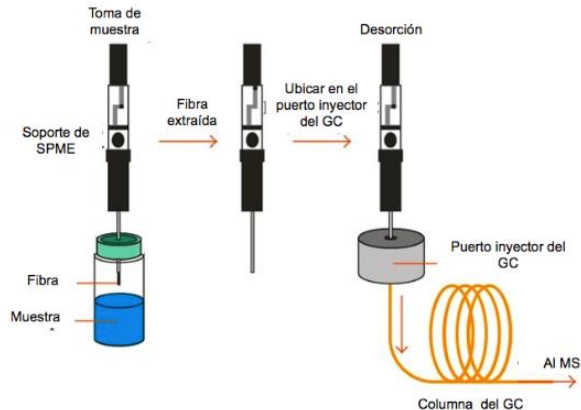


Figura 8: Esquema de análisis con HS-SPME-G

7. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES OXIDANTES

7.1.1. Determinación de la señal de Fe(II)

Para confirmar que el estado de oxidación del Fe(II) se mantenga en una solución de ácido acético glacial, se procedió a realizar un espectro EPR del acetato de hierro(II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), donde este se mantuvo esencialmente inalterado al pasar del estado sólido a solución en ácido acético glacial (**Figura 11**).

Esta invariancia espectral sugiere que el entorno de coordinación del centro de Fe(II) no sufre modificaciones significativas en solución, manteniéndose probablemente una geometría de tipo octaédrica. La ausencia de nuevas señales o desplazamientos relevantes también indica que no se produce oxidación a Fe(III) bajo estas condiciones.

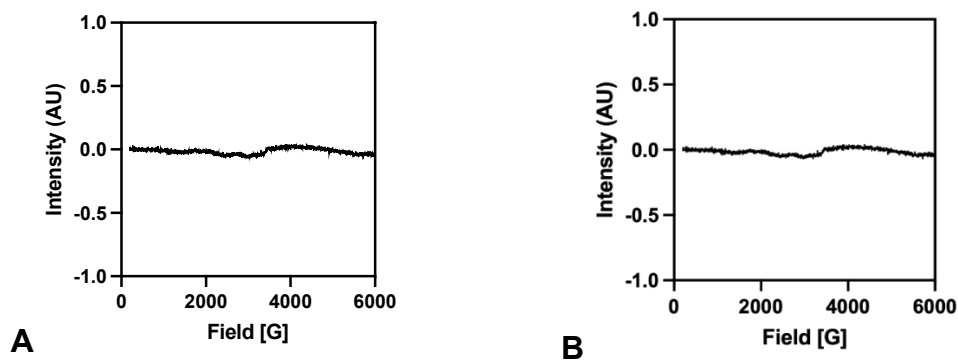


Figura 11: Espectros de resonancia paramagnética de espín en la determinación del metal Fe(II) en $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en estado sólido (A) y disuelto en ácido acético (B).

7.1.2 Identificación de radicales orgánicos

7.1.2.1 Identificación Con Aducto POBN

- **Etapla 1**

La **Figura 12** muestra los espectros EPR obtenidos para H_2O_2 , FeSO_4 y la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$ en ácido acético. Los espectros correspondientes a H_2O_2 (rojo) y FeSO_4 (negro) muestran solo ruido de base, lo que indica que no se generan especies radicalarias detectables en esas condiciones individuales.

En contraste, la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$ (azul), conocida como una reacción de Fenton, presenta un patrón bien definido de triplete de dobletes lo cual indica la presencia de $\bullet\text{OH}$.

Las constantes de acoplamiento hiperfino son $A_N = 14,2 \text{ G}$, $A_H = 2,4 \text{ G}$

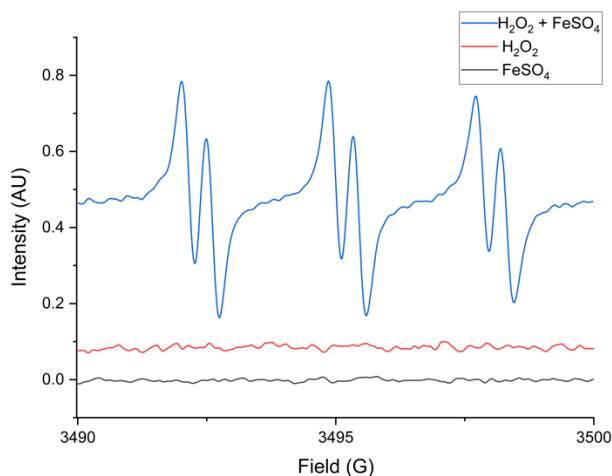


Figura 12 : Espectro EPR con POBN de la etapa 1, contiene 3 señales FeSO_4 (negro), H_2O_2 (rojo) y $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$ (azul).

- **ETAPA 2**

En esta etapa se evaluó la generación de radicales en un sistema Fenton utilizando como fuente de Fe(II) el complejo $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en medio de

ácido acético. La **Figura 13** muestra los espectros EPR obtenidos para H_2O_2 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y la mezcla de ambos.

Tanto el H_2O_2 como el $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ por separado no presentan señales definidas, lo que indica nuevamente la ausencia de especies radicalarias activas en estas soluciones individuales. Sin embargo, al mezclar ambos componentes, se observa un aumento moderado de la señal, aunque sin resolución clara de estructura hiperfina, lo que sugiere una generación débil de radicales.

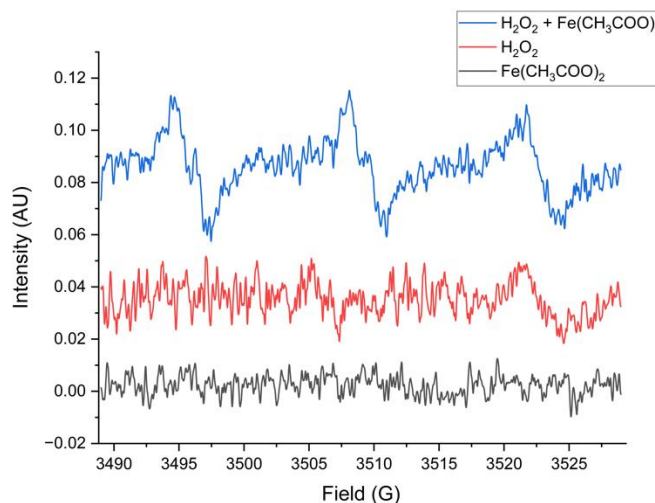


Figura 13: Espectro EPR con POBN de la etapa 2, contiene 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), H_2O_2 (rojo) y $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (azul).

- **ETAPA 3: Distintas fuentes de peróxidos**

En esta etapa se exploró la capacidad de generación de radicales mediante el sistema $\text{CaO}_2/\text{FeSO}_4$ y PDS/FeSO_4 en ácido acético. La **Figura 14** muestra los espectros EPR obtenidos para CaO_2 , PDS , FeSO_4 , la mezcla $\text{CaO}_2 + \text{FeSO}_4$ y $\text{PDS} + \text{FeSO}_4$.

En la **Figura 14 A** se observa que las soluciones individuales de CaO_2 y FeSO_4 no presentan señales radicalarias definidas. En cambio, la mezcla

$\text{CaO}_2 + \text{FeSO}_4$ muestra una señal claramente estructurada, con un patrón de triplete de dobletes, indicativo de la formación de radicales hidroxilos atrapados por POBN. Mientras que, en el panel **B**, se observa que tanto como en las soluciones individuales como en la mezcla no presenta generación de un radical, lo que se observa es ruido.

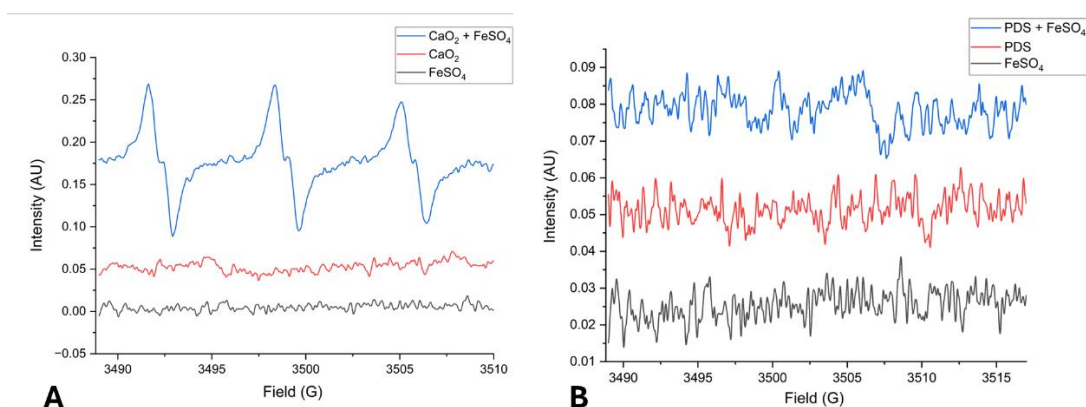


Figura 14: Espectro EPR con aducto POBN correspondiente a la etapa 3, donde **A** corresponde al sistema estudiado con CaO_2 y **B** con PDS, cada gráfico contiene 3 señales FeSO_4 (negro), CaO_2 / PDS (rojo) y la reacción (azul) .

• ETAPA 4

La etapa 4 consiste en el estudio de ambos peróxidos (CaO_2 (A) y PDS(B)), $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, agua y la mezcla de estos. Las señales observables en la **Figura 15 A**, correspondientes a CaO_2 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y agua muestran ruido base, lo que significa que no se generan especies radicalarias detectables, mientras que en la mezcla de estos (verde) se observa un patrón de triplete de dobletes lo cual nos indica que se observa la presencia de radical hidroxilo. Las constantes de acoplamiento hiperfino fueron $A_N = 13,59$ y $A_H = 1,50$.

Mientras que, en la **Figura 15 B**, las señales correspondientes a PDS, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, agua y la mezcla de estos se interpretan como ruido base, es decir, que no se detectaron radicales en el sistema.

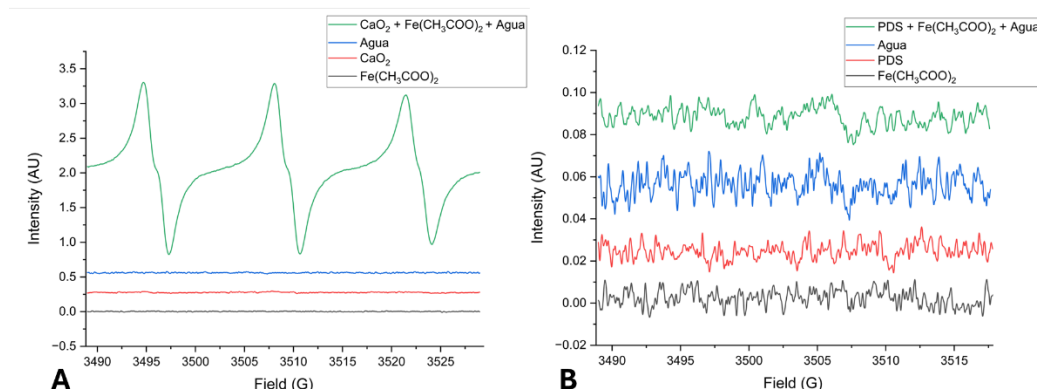


Figura 15: Espectro EPR con aducto POBN correspondiente a la etapa 4, donde se estudian el sistema con CaO_2 (**A**) y con PDS(**B**) contiene 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro) , CaO_2 (rojo) ,agua (azul) y $\text{CaO}_2 + \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (verde).

• ETAPA 5

La última etapa corresponde a la interacción neta de un modelo sin agua en ninguno de sus componentes, esto para poder confirmar la formación de radicales desde una reacción de Fenton no acuoso. En donde se comparan ambos peróxidos $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y en mezcla.

En **A**, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaO_2 no se observa producción radicalaria, mientras que en la mezcla de estos (azul) se observa un patrón de triplete de dobletes definido, el cual se asocia a la presencia del radical hidroxilo en el reactor. Las constantes de acoplamiento hiperfino fueron $A_N= 13,59$ y $A_H=1,50$.

Por otro lado, en **B**, cada variable por si sola como en mezcla, presentan un ruido base, esto quiere decir que no se detecta presencia radicalaria.

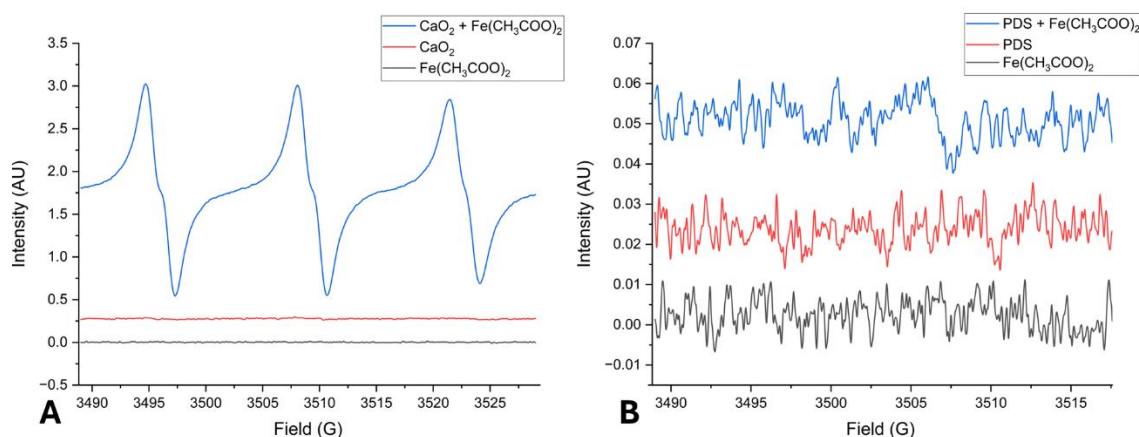


Figura 16: Espectro EPR con aducto POBN correspondiente a la etapa 5, contiene 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), CaO_2 / PDS(rojo) y CaO_2 / PDS + $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (azul).

A modo de resumen, como se puede observar en la **Tabla 5**. Se puede interpretar que la producción de radicales ocurre al aplicar la reacción de Fenton, la mezcla de peróxido y $\text{Fe}(\text{II})$, esto independiente si el medio contenga o no agua.

Tabla 5: Sistemas que presentan especies radicalarias con sonda POBN en las distintas etapas estudiadas.

	Etap 1	Etap 2	Etap 3A	Etap 3B	Etap 4A	Etap 4B	Etap 5A	Etap 5B
Peróxido	x	x	x	x	x	x	x	x
$\text{Fe}(\text{II})$	x	x	x	x	x	x	x	x
Peróxido + $\text{Fe}(\text{II})$	✓	✓	✓	x	✓	x	✓	x
Agua	-	-	-	-	x	x	-	-

En la **Tabla 5**. se presenta una recopilación de las constantes de acoplamiento hiperfino correspondiente a cada etapa analizada. A partir de estos datos, se interpreta que en los espectros EPR obtenidos durante la reacción de Fenton se genera el mismo tipo de radical en todas las condiciones evaluadas. Esto se

concluye debido a que los valores de las constantes de acoplamiento hiperfino (A_N y A_H) son similares entre sí. Al contrastar en bibliografía, no es posible asignar de forma concluyente la especie radicalaria asociada a esta señal, ya que los valores referenciales para aductos POBN de radicales hidroxilos reportados en medios acuosos se encuentran en el rango de $A_N \approx 15\text{-}16\text{ G}$ y $A_H \approx 2\text{-}3\text{ G}$.⁵⁴ Sin embargo, no se han reportado aductos con las constantes obtenidas experimentalmente en este estudio.

Esta diferencia en las constantes se puede atribuir a las propiedades del medio de reacción, en particular la alta viscosidad del ácido acético glacial. La viscosidad del medio influye significativamente en la resolución de las señales del EPR, debido a que afecta la movilidad molecular y los tiempos de relajación electrónica, lo que puede generar ensanchamiento de línea y desplazamiento de las constantes observadas.

En la **Tabla 6** se muestran las constantes de acoplamiento hiperfino correspondientes a las señales obtenidas en las etapas estudiadas.

Tabla 6: Constantes de Acoplamiento Hiperfino correspondiente a cada etapa estudiada con POBN

Cts.	Etap 1	Etap 2	Etap 3A	Etap 3B	Etap 4A	Etap 4B	Etap 5A	Etap 5B
A_N (G)	13,2	13,42	13,44	-	13,59	-	13,46	-
A_H (G)	1,24	1,58	1,44	-	1,50	-	1,50	-

6.1.2.2 Identificación Con Aducto DMPO

- **Etapla 1**

La **Figura 17** muestra los espectros EPR obtenidos para H_2O_2 , FeSO_4 y la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$ en ácido acético. Las señales correspondientes a las variables por si solas muestran solo ruido de base, lo que indica que no se generan especies radicalarias detectables en esas condiciones.

Por otro lado, la combinación $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$ (azul), realizada con los reactivos tradicionales de una reacción de Fenton, pero en un medio no acuoso presenta una señal radicalaria que contiene 12 picos.

Las constantes de acoplamiento hiperfino son $A_N = 15 \text{ G}$, $A_H = 15 \text{ G}$, por lo que conociendo estos antecedentes se puede atribuir a la presencia del radical $\bullet\text{OOH}$, dado que este es característico por su aparición de 12 picos.

55

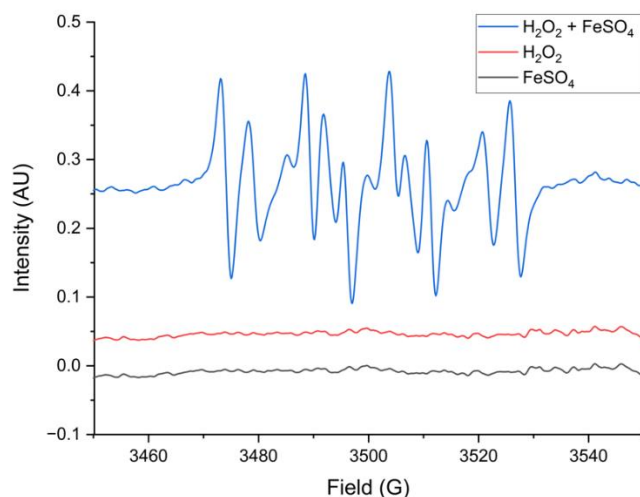


Figura 17 : Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 1, contiene 3 señales FeSO_4 (negro), H_2O_2 (rojo) y $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$ (azul).

- **ETAPA 2**

Se evaluó la generación de radicales en un sistema Fenton utilizando como fuente férrica el complejo $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en medio de ácido acético. La **Figura 18** muestra los espectros EPR obtenidos para H_2O_2 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y la interacción de ambos.

Al evaluar los reactivos H_2O_2 como el $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ por separado, no producen señal, lo que indica nuevamente la ausencia de especies radicalarias activas en estas soluciones individuales. Al realizar la reacción de Fenton, mezclar ambos componentes, se observa la aparición de un aducto del DMPO, presente como una señal con un patrón de 4 picos prominentes y un desdoblamiento de estos. Las constantes de acoplamiento hiperfino son $A_N = 15,9 \text{ G}$, $A_H = 15 \text{ G}$. La señal radicalaria que se podría concluir de esta etapa es el radical $\bullet\text{OOH}$

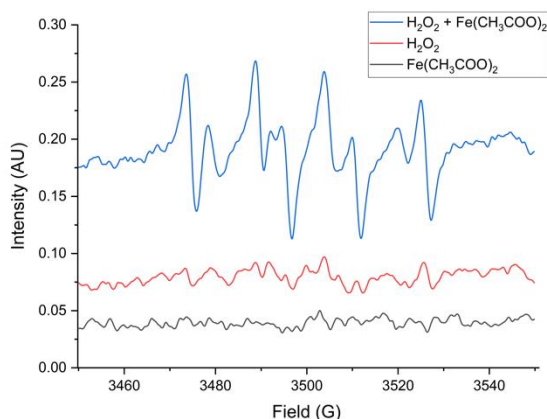


Figura 18: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 2, contiene 3 señales FeSO_4 (negro), H_2O_2 (rojo) y $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (azul).

- **ETAPA 3: Distintas fuentes de peróxidos**

Se exploró la eficacia en la generación de radicales mediante el sistema $\text{CaO}_2/\text{FeSO}_4$ y PDS/FeSO_4 en ácido acético. La **Figura 19** muestra los espectros EPR obtenidos para CaO_2 , PDS, FeSO_4 , la mezcla $\text{CaO}_2 + \text{FeSO}_4$ y $\text{PDS} + \text{FeSO}_4$.

En la **Figura 19 A**, se observa que las soluciones individuales de CaO_2 y FeSO_4 no presentan señales radicalarias. Al contrario, la mezcla $\text{CaO}_2 + \text{FeSO}_4$, presenta una señal claramente estructurada. Mientras que en el panel **B**, se observa un comportamiento similar al **A**, en donde también se observa la formación de una señal radicalaria con PDS, formando un patrón similar.

Las constantes de acoplamiento hiperfino son $A_N = 15 \text{ G}$, $A_H = 15 \text{ G}$. Según lo observado en A y en B, la señal obtenida podría ser dos especies radicalarias, $\bullet\text{OOH}$ y $\bullet\text{OH}$.

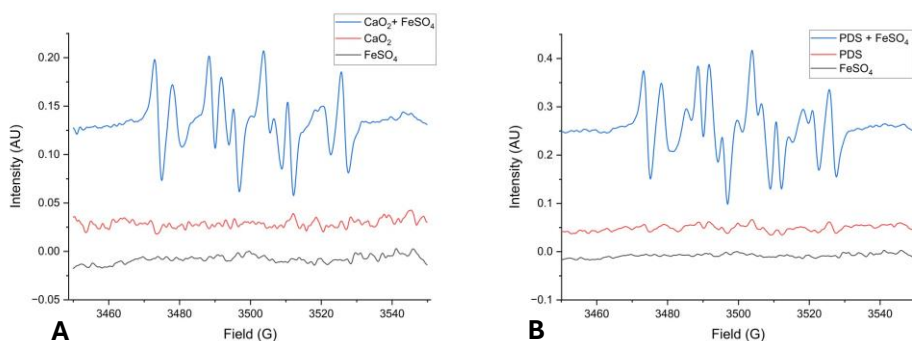


Figura 19: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 3. **A** corresponde al sistema con CaO_2 y **B** al sistema con PDS, ambas contienen 3 señales FeSO_4 (negro), peróxido (rojo) y reacción (azul).

- **ETAPA 4**

La etapa 4 consiste en el estudio de ambos peróxidos, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, agua y la mezcla de estos. Las señales observables en la **Figura 20**, correspondientes a CaO_2 , PDS, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y agua muestran ruido

base, lo que significa que no se generan especies radicalarias detectables, mientras que en la mezcla de estos (verde) se observa la captura de un radical, en **A**, la señal presenta 12 picos, mientras que **B** presenta una señal de 4 picos, lo que nos indica que en ambos sistemas hay distintos radicales que predominan. Las constantes de acoplamiento hiperfino fueron $A_N = 15$ y $A_H = 15$. En **A** se puede atribuir a el radical $\bullet\text{OOH}$, mientras que B se puede identificar la presencia del radical $\bullet\text{OH}$, el cual posee 4 picos característicos los cuales se han reportan con $A_N = 15$ y $A_H = 15$ en medios acuosos.⁵⁶

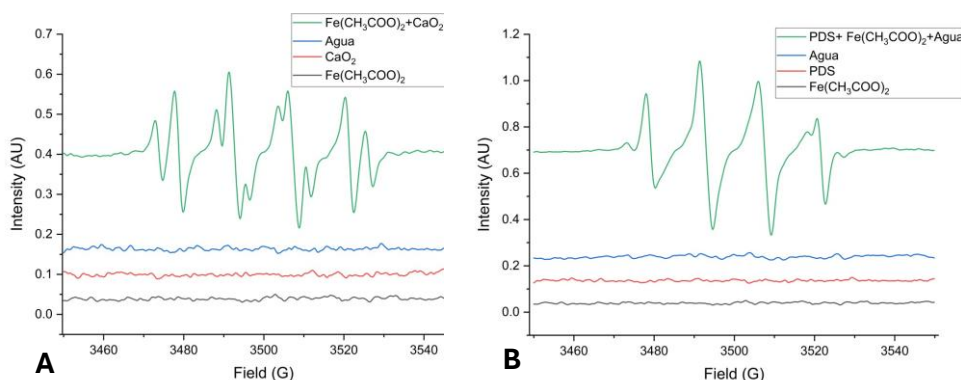


Figura 20: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 4. **A** corresponde al sistema con CaO_2 y **B** al sistema con PDS, ambos paneles contienen 4 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), Peróxido (rojo), agua (azul) y la reacción (verde).

• ETAPA 5

La última etapa corresponde a la interacción completa de un modelo sin agua en ninguno de sus componentes, esto para poder confirmar la formación de radicales desde una reacción de Fenton no acuoso. En donde se comparan ambos peróxidos, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y en mezcla.

En la **Figura 21 A** y **B** las variables por si solas ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaO_2 y PDS) no presentan generación de especies radicalarias.

Por otro lado, en ambos modelos, al combinar estas variables presentan generación de radicales. Para **A**, una señal con 4 picos, señal atribuible a

el radical $\bullet\text{OH}$, pero con constantes de acoplamiento hiperfino de $A_N=9$ y $A_H=9,45$. **B** presenta una señal con 6 picos, la cual es atribuible al radical $\bullet\text{SO}_4$, las constantes de acoplamiento hiperfino para **B**, $A_N=8,5$ y $A_H=10$

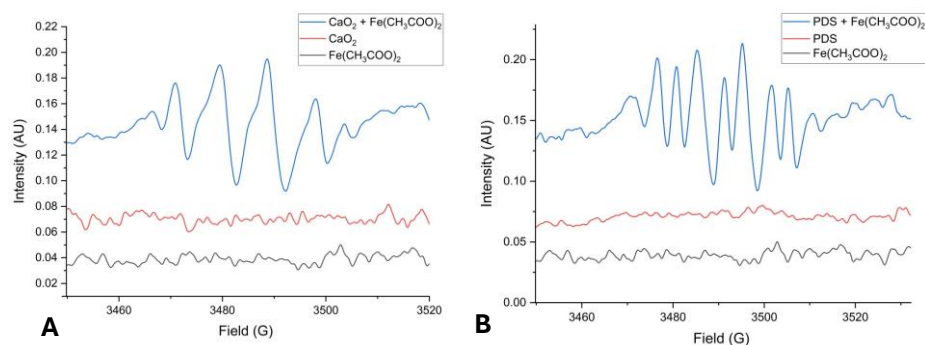


Figura 21: Espectro EPR con aducto DMPO correspondiente a la etapa 5. **A** corresponde al sistema con CaO_2 y **B** al sistema con PDS, ambos paneles contienen 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CO}_3)_2$ (negro), Peróxido (rojo) y la reacción (azul).

Como se observa en la **Tabla 7**, la aplicación de la reacción de Fenton, tanto en medios acuosos como anhidros, evidencia la generación de especies radicalarias. Esto demuestra que la reacción puede llevarse a cabo en ausencia total de agua, aunque la naturaleza y eficiencia de los radicales generados pueden variar según el medio de reacción.

Tabla 7: Sistemas que presentan especies radicalarias con sonda DMPO en las distintas etapas.

	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3 A	Etapas 3 B	Etapas 4 A	Etapas 4 B	Etapas 5 A	Etapas 5 B
Peróxido	x	x	x	x	x	x	x	x
Fe(II)	x	x	x	x	x	x	x	x
Peróxido + Fe(II)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Agua	-	-	-	-	x	x	-	-

En la **Tabla 7** se presenta una recopilación de las constantes de acoplamiento hiperfino correspondientes a cada etapa analizada. A partir de estos datos, se interpreta de los espectros EPR obtenidos que, al aplicar la reacción de Fenton, se generan especies radicales en todas las condiciones evaluadas, con y sin agua en el sistema.

También, se observan distintas señales en las etapas estudiadas, en las que consideraban agua, se pudo encontrar la presencia del radical $\bullet\text{OOH}$ e $\bullet\text{OH}$ con ambos peróxidos estudiados, pero a medida que se le quitaba el agua del sistema estas señales cambiaron, a solo $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{SO}_4$, correspondiente en **Figura 21 A y B**

En la **Tabla 8** se muestran las constantes de acoplamiento hiperfino correspondientes a las señales obtenidas en las etapas estudiadas y cómo estas varían desde un sistema que contiene agua a uno que es completamente anhidro.

Tabla 8: Constantes de acoplamiento hiperfino correspondiente a cada etapa estudiada con DMPO.

Cts.	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3 A	Etapa 3 B	Etapa 4 A	Etapa 4 B	Etapa 5 A	Etapa 5 B
A_N (G)	15	15,9	15	16	14	14	9	8,5
$A_{\beta-H}$ (G)	15	15	15	15	15	15	9,5	10

7.1.2.3 Identificación Con Aducto PBN

- **Etapa 1**

En la **Figura 22** se presentan espectros EPR obtenidos para H_2O_2 , $FeSO_4$ y la mezcla $H_2O_2 + FeSO_4$. Donde las señales correspondientes a los reactivos de Fenton son las que presentan ruido, lo que indica que no hay radicales.

La combinación $H_2O_2 + FeSO_4$, muestra una señal radicalaria que es un triplete de dobletes y posee constantes de acoplamiento hiperfino $A_N = 14,41$ G, $A_H = 2,55$ G, esto nos indica que la especie radicalaria que se observa corresponde al radical $\bullet OH$, las constante obtenidas son similares a las reportadas por Cabrera-Pérez y colaboradores.⁵⁷

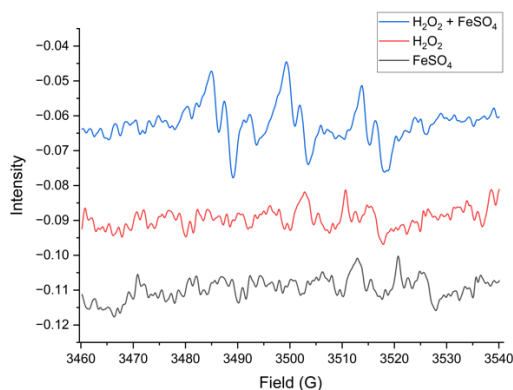


Figura 22 : Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 1, contiene 3 señales FeSO_4 (negro), H_2O_2 (rojo) y $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$ (azul).

- **ETAPA 2**

La generación de radicales en un sistema Fenton utilizando como fuente férrica el complejo $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.(ver **Figura 23**).

Al evaluar los reactivos por separado, no producen señal, lo que indica nuevamente la ausencia de especies radicalarias activas en esta. Al realizar la reacción de Fenton, se observa la aparición del aducto del PBN, el cuál es un triplete de dobletes, con constantes de acoplamiento hiperfino de $A_N = 14 \text{ G}$, $A_H = 2,2 \text{ G}$, similar a la señal observada en la **Figura 22**, por lo que se le atribuye como radical $\bullet\text{OH}$.

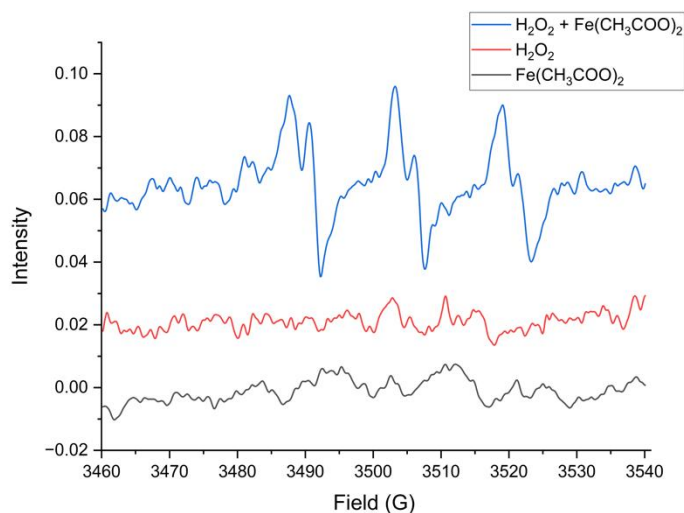


Figura 23: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 2, contiene 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), H_2O_2 (rojo) y $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (azul).

- **ETAPA 3: Distintas fuentes de peróxidos**

Ahondando en la capacidad de generación de radicales mediante el sistema $\text{CaO}_2/\text{FeSO}_4$ y PDS/FeSO_4 . La **Figura 24** muestra los espectros EPR obtenidos para CaO_2 , PDS , FeSO_4 , la mezcla $\text{CaO}_2 + \text{FeSO}_4$ y $\text{PDS} + \text{FeSO}_4$.

En la **Figura 24 A y B**, se observa que las soluciones individuales de CaO_2 y FeSO_4 no presentan señales radicalarias. Al contrario, la mezcla $\text{CaO}_2 + \text{FeSO}_4$, la cual presenta una señal con el mismo patrón observado anteriormente, triplete de dobletes. Mientras que, en el panel **B**, se observa un comportamiento similar a **A**, en donde también se observa la formación de una señal radicalaria con PDS , formando un patrón similar, pero con mayor intensidad.

Las constantes de acoplamiento hiperfino son $A_N = 14 \text{ G}$, $A_H = 2 \text{ G}$

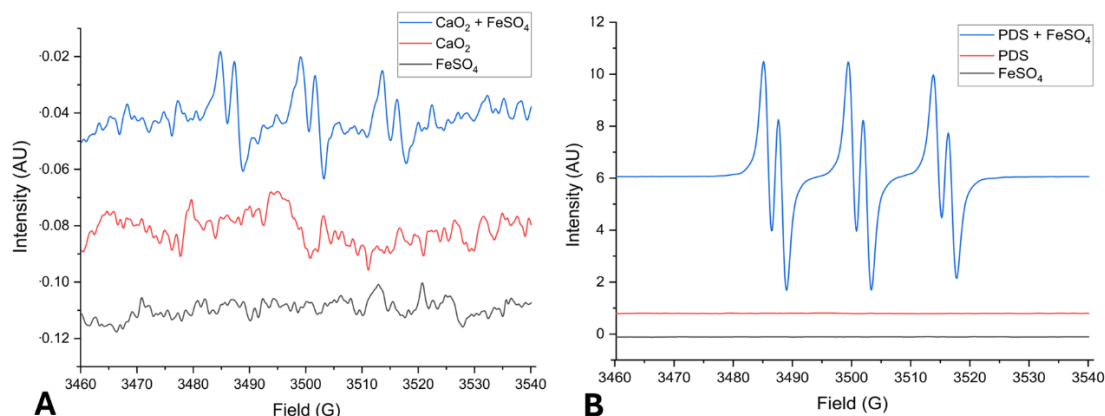


Figura 24: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 3. **A** corresponde al sistema con CaO_2 y **B** al sistema con PDS, ambas contienen 3 señales FeSO_4 (negro), peróxido (rojo) y reacción (azul).

• ETAPA 4

La etapa 4 consiste en el estudio de peróxidos sólidos, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, agua y la mezcla de estos. Las señales observables en la **Figura 25**, los espectros atribuibles a correspondientes a CaO_2 , PDS, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y agua muestran ruido base, lo que significa que no se generan especies radicalarias detectables, mientras que en la mezcla de estos (verde) se observa la captura de un radical, en **A y B** presenta la misma señal, la cual tiene un patrón de triplete de dobletes, lo que nos indica que en ambos sistemas hay especies radicalarias. La diferencia entre ambos espectros, aunque tengan la misma señal, es la intensidad, observándose como la reacción con PDS, (**Figura 25 B**) presenta una mayor generación de especies radicalarias.

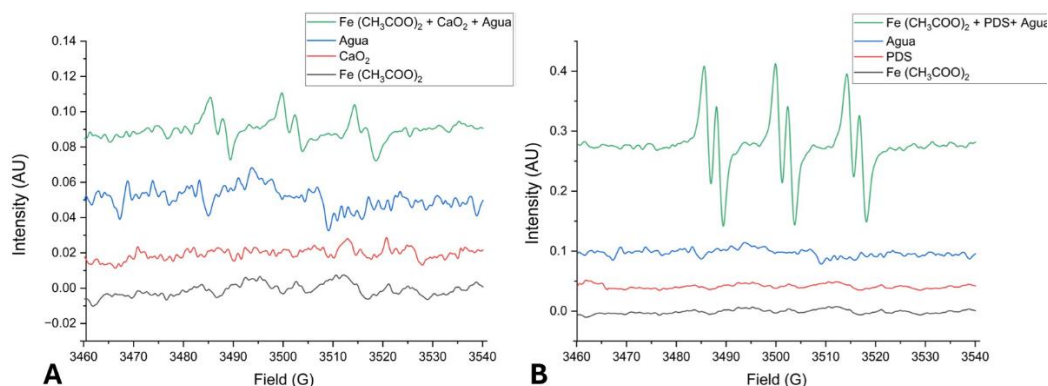


Figura 25: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 4. **A** corresponde al sistema con CaO_2 y **B** al sistema con PDS, ambos paneles contienen 4 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), Peróxido (rojo), agua (azul) y la reacción (verde).

• ETAPA 5

Para finalizar la evaluación de especies radicalarias, lo que nos queda por analizar es la etapa correspondiente a la interacción completa de un modelo sin agua en ninguno de sus componentes, esto para poder confirmar la formación de radicales desde una reacción de Fenton no acuoso. En donde se comparan ambos peróxidos, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y en mezcla.

En la **Figura 26 A y B** las variables por si solas ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaO_2 y PDS) no presentan una especie radicalaria.

En ambos modelos, al combinar estas variables, se observa la generación de radicales. Para **A y B** con una señal de triplete de dobletes, lo que nos indica la actividad de radicales para cada sistema con distinta intensidad. Las constantes de acoplamiento hiperfino para **A** fueron $A_N = 14$ y $A_H = 1,4$, mientras que para **B**, $A_N = 14$ y $A_H = 1,5$.

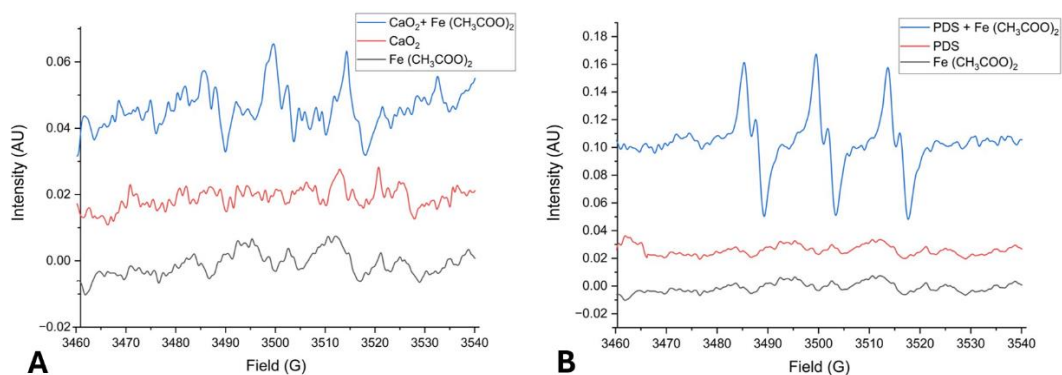


Figura 26: Espectro EPR con aducto PBN correspondiente a la etapa 5. **A** corresponde al sistema con CaO_2 y **B** al sistema con PDS, ambos paneles contienen 3 señales $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (negro), Peróxido (rojo) y la reacción (azul).

Como se observa en la **Tabla 9**, se puede confirmar que la reacción de Fenton es capaz de generar especies radicalarias en medios totalmente libres de agua.

Tabla 9: Sistemas que presentan especies radicalarias con sonda PBN en las distintas etapas.

	Etapas	1	2	3 A	3 B	4 A	4 B	5 A	5 B
Peróxido		X	X	X	X	X	X	X	X
Fe(II)		X	X	X	X	X	X	X	X
Peróxido + Fe(II)		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Agua		-	-	-	-	X	X	-	-

En la **Tabla 10** se muestran las constantes de acoplamiento de acoplamiento hiperfino correspondientes a las señales obtenidas en las etapas estudiadas.

Tabla 10: Constantes de Acoplamiento Hiperfino correspondiente a cada etapa estudiada con PBN

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3 A	Etapa 3 B	Etapa 4 A	Etapa 4 B	Etapa 5 A	Etapa 5 B
A_N (G)	14,41	15,48	14,31	14,32	14,41	13,68	14,81	13,92
A_H (G)	2,50	2,90	2,17	2,55	3,50	3,50	2,70	3,50

7.2 CUANTIFICACIÓN DE FENETOXIBENCENO (PEB)

En la **Figura 27**, se muestra la curva de calibración obtenida para la cuantificación PEB, molécula utilizada como modelo de lignina.

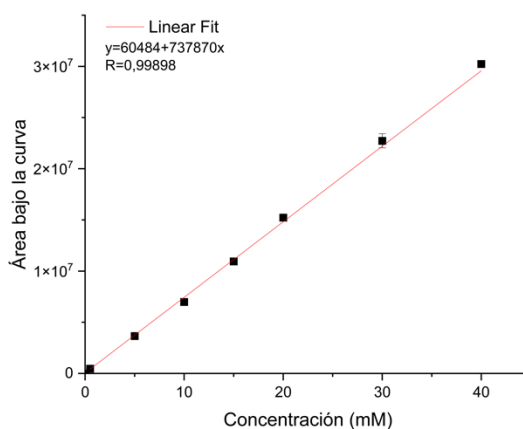


Figura 27 : Curva de calibración de PEB. La línea de tendencia corresponde a una regresión lineal ($R^2=0,998$).

Con la curva de calibración se calculó la linealidad, el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ). Estos cálculos se realizaron utilizando el software Microsoft Excel (versión 16.43) obteniéndose lo siguiente:

Coeficiente de correlación (r): 0,999

Coeficiente de determinación (r^2): 0,997

Estos resultados nos indican que el modelo es capaz de explicar la respuesta correspondiente al área mediante el uso de la variable concentración.

El intercepto ($b=60484$) y la pendiente ($m=737870$) según los datos la ecuación ajustada corresponde a un $Y= 737870x + 60484$.

El límite de detección (LOD) se determina usando el error típico de la curva de calibración, $LOD = 3 SB \cdot m^{-1}$. Donde SB corresponde a la desviación estándar y m es la pendiente de la curva de calibración. El límite de cuantificación (LOQ) se determina usando $LOQ = 10 SB \cdot m^{-1}$.

DSB= 6,9

$m= 737870 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$LOD= 6,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$LOQ= 22,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

7.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

7.3.1 CaO_2

7.3.1.1 Resultados Diseño Factorial (Screening)

Las variables que se tomaron para realizar el barrido o screening entregaron un polinomio de respuesta, en el cual se contempla la relevancia de las variables.

$$Y= 13,66(\pm 0,2) - 1,37 (\pm 0,33) (\text{Fe}^{2+}) - 0,11 (\pm 0,33) (\text{CaO}_2) - 0,58 (\pm 0,33) (t) + 1,10 (\pm 0,29) (\text{Fe}^{2+}) (\text{CaO}_2) + 0,45 (\pm 0,29) (\text{Fe}^{2+}) (t) + 0,33 (\pm 0,29) (\text{CaO}_2) (t)$$

(Ec.6)

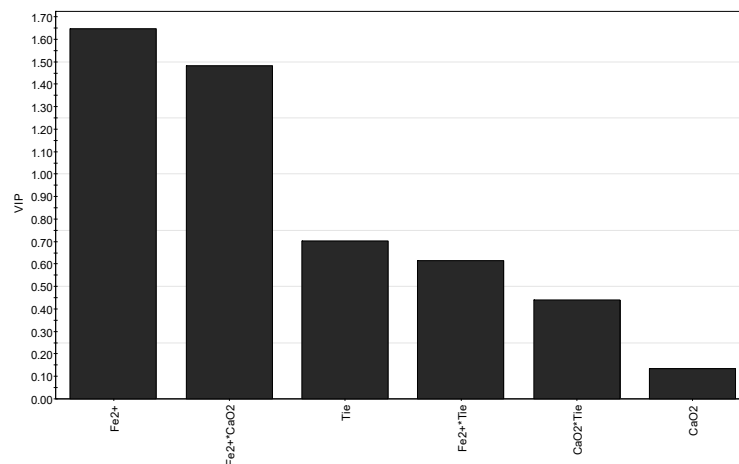


Figura 28: Gráfico de *Variance Important Plot Screening* en reacción con CaO₂

El polinomio (**Ec. 6**) pasó por un proceso de ajuste con el objetivo de que quedaran las variables de importancia en el sistema Fenton no acuoso. El criterio para este ajuste se realizó utilizando el *Variance Important Plot* (VIP) (Ver **Figura 28**), de este Gráfico las variables por sobre 1,00 se interpreta como una variable importante para explicar la respuesta, mientras que bajo de 0,50 no es tan importante y se puede descartar, siempre considerando las desviaciones estándar y que los coeficientes se acepten con el ANOVA al 95%. Obteniéndose como resultado el siguiente polinomio (**Ec. 7**):

$$Y = 13,66 (\pm 0,39) - 1,37 (\pm 0,35) (\text{Fe}^{2+}) - 0,11 (\pm 0,04) (\text{CaO}_2) + 1,10 (\pm 0,36) (t) - 1,10 (\pm 0,33) (\text{Fe}^{2+})(\text{CaO}_2) \quad (\text{Ec. 7})$$

La ecuación obtenida del sistema muestra que las variables relevantes de este sistema son la concentración del Fe(II) y el CaO₂. En la **Tabla 11** se muestra la validación de esta ecuación a través de una prueba ANOVA.

Tabla 11: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido en Ec. 7

% Oxidación PEB	Grados de libertad	Suma de cuadrados medios	Varianza	F	p	SD
Total	11	2099,51	190,87			
Constante	1	2053,24	2053,24			
Total corregido	10	46,27	4,63			2,15
Regresión	3	34,46	11,49	6,80	0,02	3,39
Residual	7	11,82	1,69			1,30
Falta de ajuste	5	11,54	2,31	16,43	0,07	1,52
Error puro	2	0,28	0,14			0,37

En la **Figura 29**, se muestra la superficie de respuesta correspondiente a la **Ec.7** para la oxidación de PEB, en la cual se puede observar la dirección de máxima inclinación del screening, esto nos indica que las condiciones óptimas del reactor son a concentraciones menores de CaO_2 y Fe^{2+} , y también que es un sistema que requiere menos tiempo de reacción.

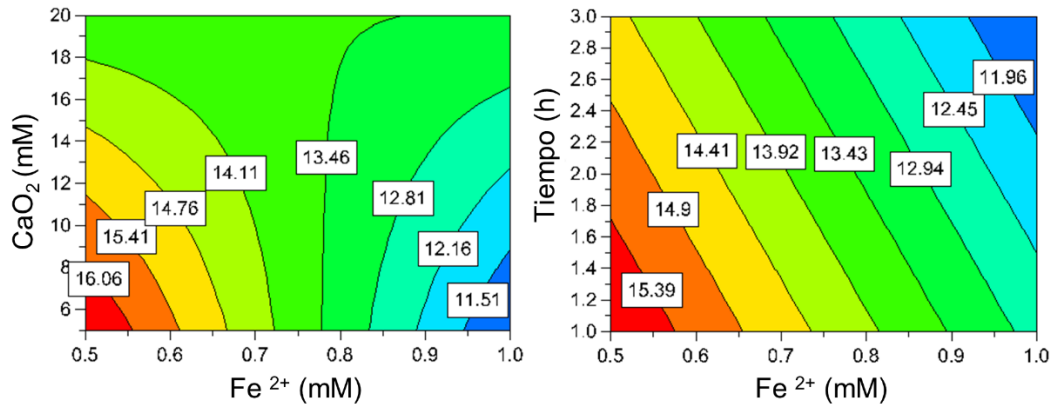


Figura 29: Superficie de respuesta de un screening del % de oxidación del PEB. La zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul, muestra lo contrario.

6.3.1.2 Optimización

Las variables que se utilizaron al principio fueron modificadas de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el *screening*. Es por lo que se decidió modificar la variable de concentración de CaO_2 , manteniendo el rango de la concentración de Fe^{2+} y el tiempo.

El polinomio obtenido de este modelo corresponde a:

$$Y = 16,51 (\pm 0,74) + 1,20 (\pm 0,44) (\text{Fe}^{2+}) + 0,67 (\pm 0,44) (\text{CaO}_2) - 0,47 (\pm 0,44)(t) + 0,66 (\pm 0,66) (\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}) - 0,42 (\pm 0,66) (\text{CaO}_2)(\text{CaO}_2) + 0,09 (\pm 0,66) (t)(t) - 1,09 (\pm 0,38) (\text{Fe}^{2+})(\text{CaO}_2) + 0,66 (\pm 0,38) (\text{Fe}^{2+})(t) - 0,01 (\pm 0,38) (\text{CaO}_2)(t) \quad (\text{Ec.8})$$

Este polinomio pasó por un proceso de ajuste (**Ec.9**).

$$Y = 16,63 (\pm 0,29) + 1,02 (\pm 0,30) (\text{Fe}^{2+}) + 0,97 (\pm 0,30) (\text{CaO}_2) - 0,54 (\pm 0,30)(t) - 1,09 (\pm 0,26) (\text{Fe}^{2+}) (\text{CaO}_2) + 0,70 (\pm 0,27) (\text{Fe}^{2+})(t) \quad (\text{Ec.9})$$

En la ecuación obtenida se puede identificar la implicancia de varias variables en el sistema, en las cuales se destaca la combinación de la concentración de $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{CaO}_2$ y $\text{Fe}^{2+} \cdot t$. La variable importante por si sola corresponde a la concentración de Fe^{2+} y de CaO_2 , influyendo de manera positiva en la ecuación.

En la **Tabla 12**, se muestra el ANOVA correspondiente a la regresión del polinomio obtenido de la **Ec. 9**, utilizado para la optimización de PEB.

Tabla 12: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido de la **Ec.9**

% Oxidación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	F	p	SD
Total	16	9138,91	571,18			
Constante	1	7929,78	7929,78			
Total Corregido	15	1209,13	80,61			8,98
Regresión	7	1069,67	152,81	8,77	0,003	12,36
Residual	8	139,46	17,43			4,18
Falta de ajuste	6	124,53	20,75	2,78	0,29	4,56
Error puro	2	14,93	7,47			2,73

En la **Figura 30**, se muestra el modelo de optimización para la oxidación de PEB utilizando CaO_2 , en donde se observó que las condiciones óptimas para la degradación del PEB es en concentraciones de CaO_2 desde $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ y en un tiempo de 30 a 50 min.

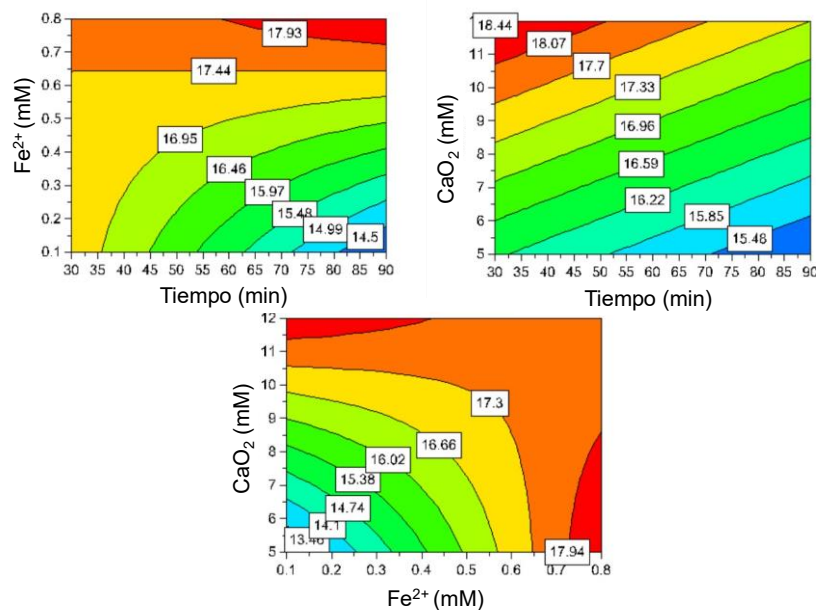


Figura 30: Gráfico de superficie de respuesta de un modelo CCF, la zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul representa una menor oxidación.

Finalmente, el punto óptimo de oxidación de PEB con CaO_2 fue a $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe(II) , $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaO_2 y en un tiempo de reacción de 30 minutos, obteniéndose un 20,07% ($\pm 0,74$ valor correspondiente al intervalo de confianza del 95%) de oxidación del PEB.

7.3.2 PDS

7.3.2.1 Resultados Diseño Factorial (Screening)

Las variables que se tomaron para realizar el barrido o screening entregaron un polinomio de respuesta, en el cual se contempla la relevancia de las variables.

$$Y = 16,25 (\pm 0,51) + 0,52 (\pm 0,54) (\text{Fe}^{2+}) + 0,13 (\pm 0,54) (\text{PDS}) + 0,96 (\pm 0,54) (t) + 0,10 (\pm 0,48) (\text{Fe}^{2+}) (\text{PDS}) + 0,12 (\pm 0,48) (\text{Fe}^{2+}) (t) - 0,303 (\pm 1,37) (\text{PDS}) (t) \quad (\text{Ec.10})$$

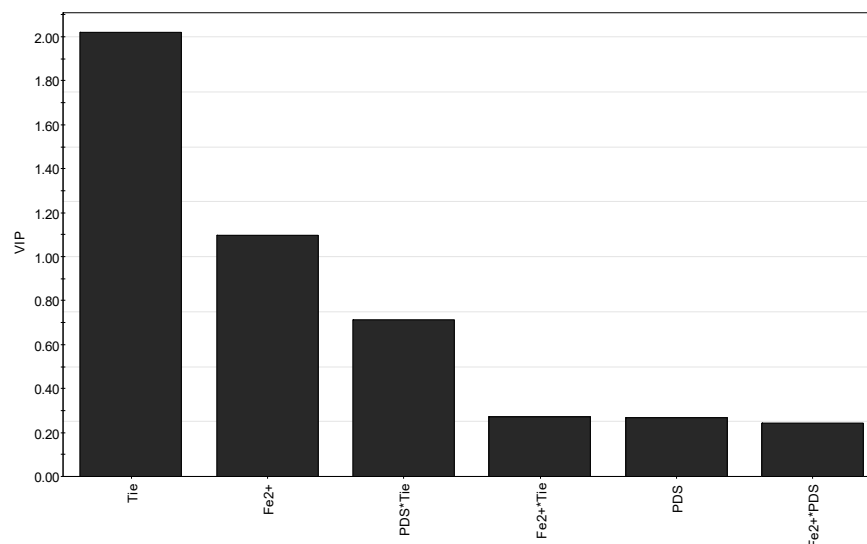


Figura 31: Gráfico de Variables de importancia del *Screening* de reacción con PDS

El polinomio (**Ec.10**) pasó por un proceso de ajuste con el objetivo de que quedaran las variables de importancia en el sistema Fenton no acuoso, El criterio para este ajuste se realizó utilizando el VIP (Ver **Figura 31**), de este Gráfico se puede entender que las variables con mayor peso en el modelo es el tiempo de reacción y la concentración de Fe(II). Obteniéndose como resultado el siguiente polinomio (**Ec.11**):

$$Y = 16,48 (\pm 0,33) + 0,55 (\pm 0,35) (\text{Fe}^{2+}) + 1,01 (\pm 0,35) (t) \quad (\text{Ec.11})$$

La ecuación obtenida del sistema muestra que las variables relevantes de este sistema son la concentración del Fe(II) y el tiempo. En la **Tabla 13** se muestra la validación de esta ecuación a través de una prueba ANOVA.

Tabla 13: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido en **Ec. 11**

% Oxidación	Grados de libertad	Suma de cuadrados medios	Varianza	F	p	SD
Total	10	2735,75	273,58			
Constante	1	2715,89	2715,89			
Total corregido	9	19,86	2,21			1,49
Regresión	2	11,98	5,99	5,33	0,04	2,45
Residual	7	7,88	1,13			1,06
Falta de ajuste	6	7,65	1,28	5,70	0,31	1,13
Error puro	1	0,22	0,22			0,47

En la **Figura 32**, se muestra la superficie de respuesta correspondiente a la Ec.6 para la oxidación de modelo de lignina, en la cual se puede observar la dirección de máxima inclinación del screening, esto nos indica que las condiciones óptimas del reactor son a mayores tiempos de reacción.

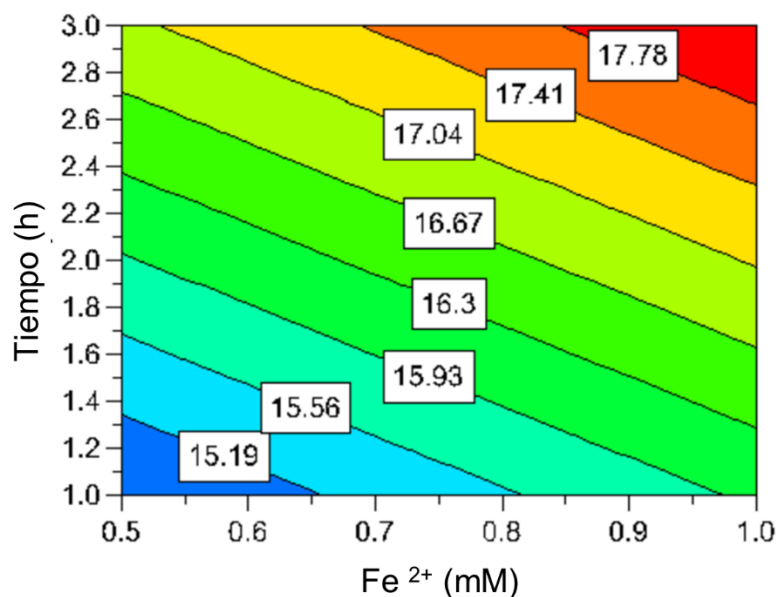


Figura 32: Superficie de respuesta de un screening para El % de oxidación del PEB con PDS. La zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul, muestra lo contrario.

7.3.2.2 Optimización

Se modificaron ciertas variables de acuerdo con los resultados obtenidos del diseño factorial. Es por lo que se decidió modificar la variable de concentración de Fe(II) y se disminuyó el tiempo de reacción, esto debido a que según la **Ec.11**, esta es una variable que influye positivamente en la oxidación del modelo a optimizar.

El polinomio obtenido para el modelo optimizado corresponde a:

$$Y = 18,23 (\pm 0,33) + 0,40 (\pm 0,19) (Fe^{2+}) + 0,07 (\pm 0,19) (PDS) - 0,04 (\pm 0,19) (t) - 0,21 (\pm 0,30) (Fe^{2+})(Fe^{2+}) + 0,07 (\pm 0,30) (PDS)(PDS) - 0,05 (\pm 0,30) (t)(t) - 0,29 (\pm 0,17) (Fe^{2+})(PDS) - 0,07 (\pm 0,17) (Fe^{2+})(t) + 0,06 (\pm 0,17) (PDS)(t) \quad (\text{Ec.12})$$

Este polinomio pasó por un proceso de ajuste para obtener un polinomio que contenga las variables significativas del sistema (**Ec.13**).

$$Y = 18,27 (\pm 0,18) + 0,49 (\pm 0,15) (\text{Fe}^{2+}) + 0,29 (\pm 0,15) (\text{PDS}) - 0,46 (\pm 0,17) (\text{Fe}^{2+}) (\text{PDS}) + 0,41 (\pm 0,24) (\text{PDS})(\text{PDS}) \quad (\text{Ec.13})$$

En la ecuación obtenida se puede identificar la implicancia de varias variables en el sistema, en este caso se muestra que la variable concentración de Fe(II) y PDS, son importantes por si solas, mientras que el cuadrado del PDS y las combinaciones entre los reactivos también.

En la **Tabla 14**, se muestra el ANOVA correspondiente a la regresión del polinomio obtenido de la **Ec. 13**, utilizado para la optimización de PEB.

Tabla 14: ANOVA de la regresión del polinomio obtenido de la **Ec.13**

% Oxidación	Grados de libertad	Suma de cuadrados medios	Varianza	F	p	SD
Total	17	5508,3	324,02			
Constante	1	5499,75	5499,75			
Total Corregido	16	8,56	0,54			0,73
Regresión	4	5,63	1,41	5,78	0,01	1,19
Residual	12	2,93	0,24			0,49
Falta de ajuste	10	2,56	0,26	1,40	0,49	0,51
Error puro	2	0,37	0,18			0,43

En la **Figura 33**, se muestra el modelo de optimización para la degradación de PEB utilizando CaO_2 , en donde se observó que las condiciones óptimas para la degradación del PEB es en concentraciones de Fe(II) desde $1,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $1,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, con una concentración de PDS de $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

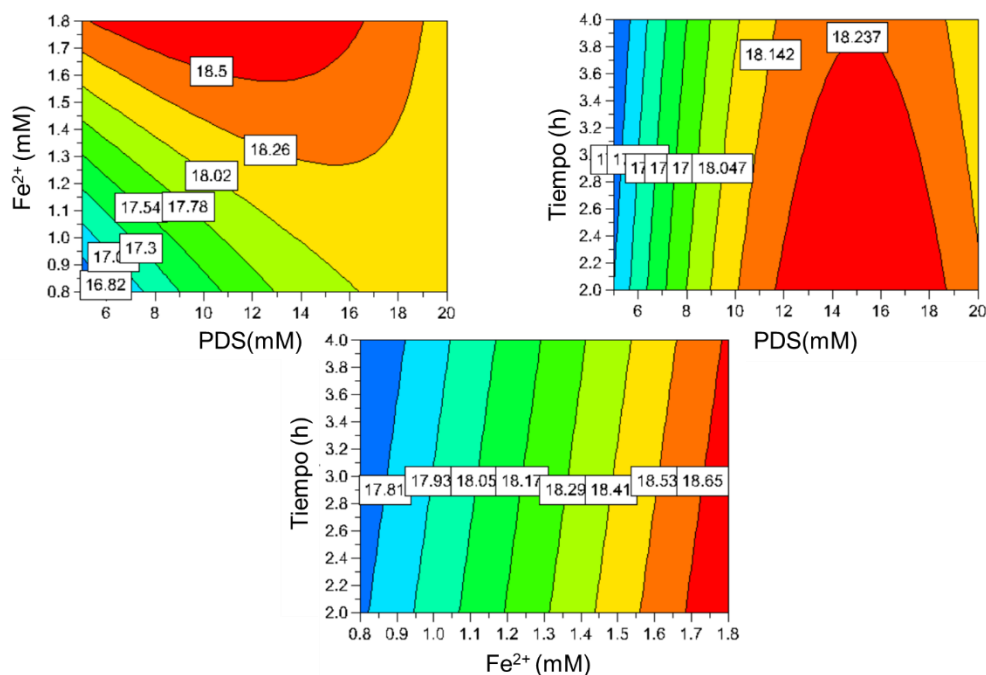


Figura 33: Gráfico de superficie de respuesta de un modelo CCF para la oxidación de un modelo de lignina con PDS, la zona roja indica donde ocurrió un mayor % de oxidación, mientras que la azul representa una menor oxidación.

Finalmente, el punto óptimo de oxidación fue a $1,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe(II) , $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de PDS y en un tiempo de reacción de 2 horas, obteniéndose un $18,77\%$ ($\pm 0,33$, valor correspondiente al intervalo de confianza del 95%) de oxidación del PEB en PDS.

7.4 IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

7.4.1 Con CaO_2

En el cromatograma de la **Figura 34** se usó una fibra de *CW*, en este se observa una señal prominente que corresponde al PEB, y para ver las señales que corresponden a los productos de la reacción es necesario realizar un ajuste de escala, al realizarlo se pueden observar señales de menor abundancia, de las cuales se puede realizar una determinación para saber a qué compuesto corresponde, algunos de estos compuestos se pueden ver en la **Tabla 15**.

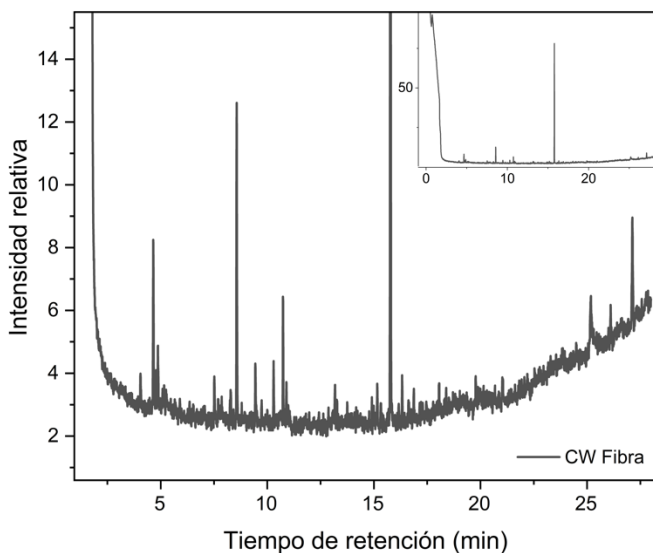


Figura 34: Cromatograma para productos de degradación de PEB con CaO_2 por HS-SPME-GC/MS con fibra *CW*.

Tabla 15: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra CW.

Compuesto	Tiempo de retención	% Área
Benzaldehído	4,782	1,14
Feniletil éter	4,868	1,37
Decanal	9,410	0,95
2-fenetil fenil éter	15,715	39,64
Ácido benzoico	16,325	0,61

En el cromatograma de la **Figura 35** se usó una fibra de CW, en este se observa una señal prominente que corresponde al PEB, y para ver las señales que corresponden a los productos de la reacción es necesario realizar un ajuste de escala, al realizarlo se pueden observar señales de menor abundancia, de las cuales se puede realizar una determinación para saber a qué compuesto corresponde, algunos de estos compuestos se pueden ver en la **Tabla 16**.

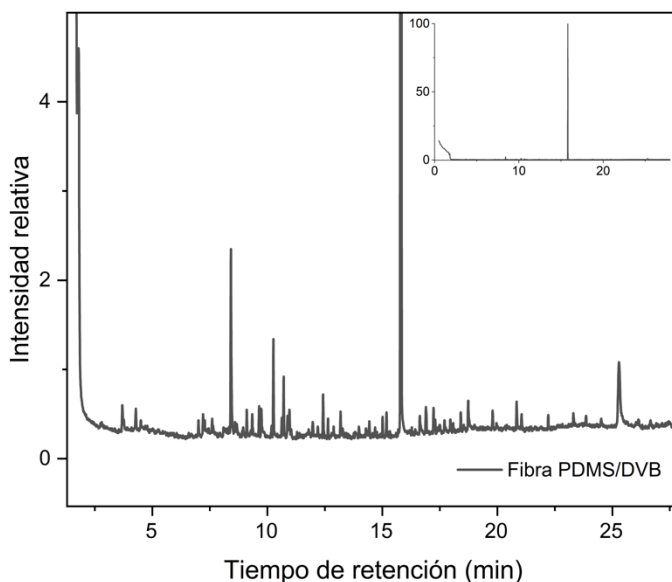


Figura 35: Cromatograma para productos de degradación de PEB con CaO_2 por HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.

Tabla 16: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.

Compuesto	Tiempo de retención	% Área
Ácido propanodioico	1,792	3,39
Fenol	4,281	0,17
2-feniletanol	7,598	0,08
Benzaldehído	8,596	0,09
2-fenetil fenil éter	15,812	85,76

En el cromatograma de la **Figura 36** se realizó una extracción líquido-líquido con n-hexano, se observan variados picos los cuales son productos de oxidación en su mayoría compuestos aromáticos y otros son señales correspondientes a la columna, algunos de estos compuestos se pueden ver en la **Tabla 17**.

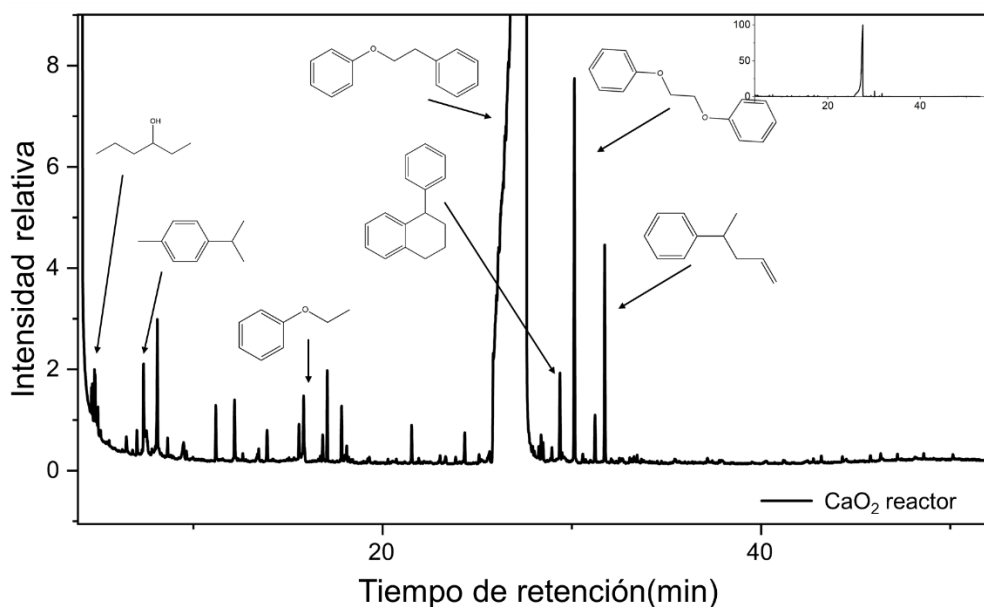


Figura 36: Cromatograma para productos de oxidación de PEB con CaO₂ por extracción líquido-líquido. Picos no marcados corresponden trazas de la columna.

Tabla 17:Compuestos determinados por GC-MS por extracción líquido-líquido.

Compuesto	Tiempo de retención	% Área
Hexan-3-ol	4,767	0,08
1-metil-4-(propenil)benceno	7,363	0,16
fenil etil éter	15,821	0,11
1-fenil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	29,370	0,21
1,2-difenoxtano	30,135	0,92
1-fenilpent-4-eno	31,738	0,53

7.4.2 Con PDS

En el cromatograma de la **Figura 37** se usó una fibra de CW, en este se observa una señal prominente que corresponde al PEB, y para ver las señales que corresponden a los productos de la reacción realizada con PDS, es necesario realizar un ajuste de escala, al realizarlo se pueden observar varias señales, de las cuales se puede determinar los compuestos correspondientes, algunos de estos compuestos se pueden ver en la **Tabla 18**.

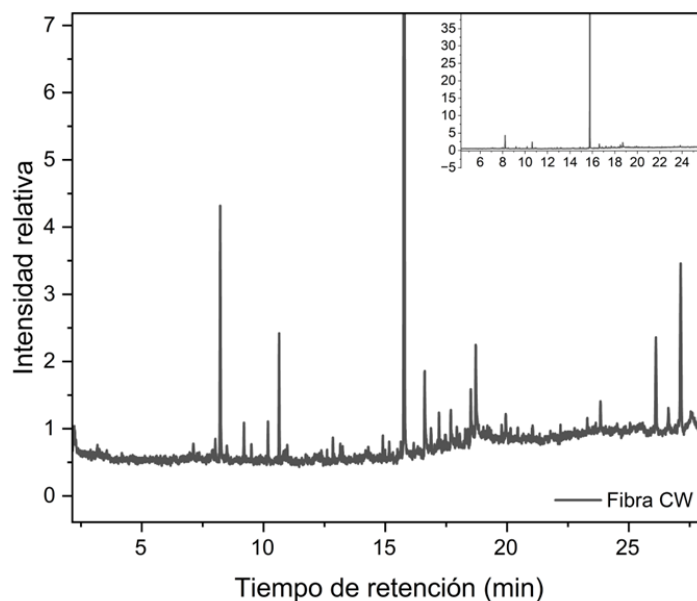


Figura 37: Cromatograma para productos de degradación de PEB con PDS por HS-SPME-GC/MS con fibra CW.

Tabla 18: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra CW.

Compuesto	Tiempo de retención	% Área
Decanal	9,220	0,43
2-fenetil fenil éter	15,875	81,10
Ácido tetradecanoico	16,680	1,33
1,2-difenoxietano	17,235	0,45

En el cromatograma de la **Figura 38** se usó una fibra de CW, en este se observa una señal prominente que corresponde al PEB, y para ver las señales que corresponden a los productos de la reacción realizada con PDS, es necesario realizar un ajuste de escala, al realizarlo se pueden observar varias señales, de

las cuales se puede realizar una determinación para saber a qué compuesto corresponde, algunos de estos compuestos se pueden ver en la **Tabla 19**.

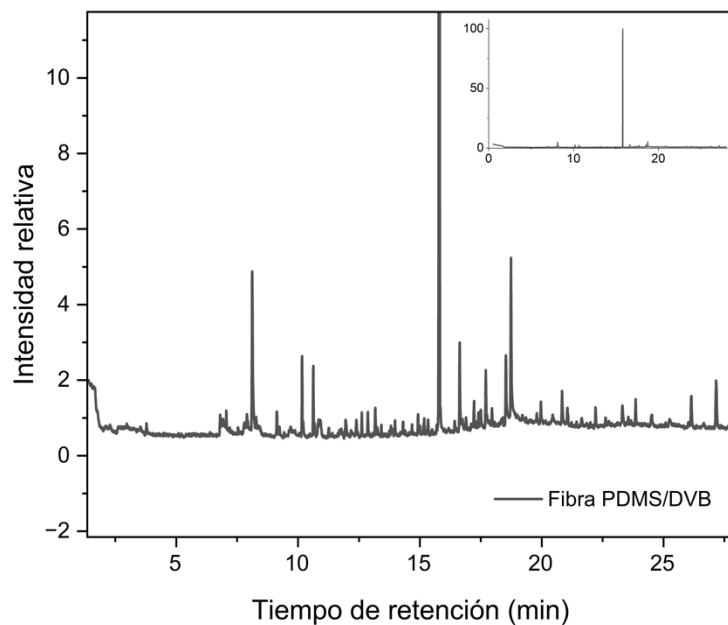


Figura 38: Cromatograma para productos de degradación de PEB con PDS por HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.

Tabla 19: Compuestos determinados por GC-MS con HS-SPME-GC/MS con fibra PDMS/DVB.

Compuesto	Tiempo de retención	% Área
metil 2,4-dihidroxifenilacetato	8,373	0,35
Decanal	9,128	0,59
Ácido dodecanoico	14,312	0,32
2-fenetil fenil éter	15,796	65,61

En el cromatograma de la **Figura 39** se realizó una extracción liquido-liquido con n-hexano, se observan variados picos los cuales son productos de oxidación, observando compuestos de naturaleza aromática ,arcadas en la imagen y otras

señales correspondientes a la columna, algunos de estos compuestos se pueden ver en la **Tabla 20**.

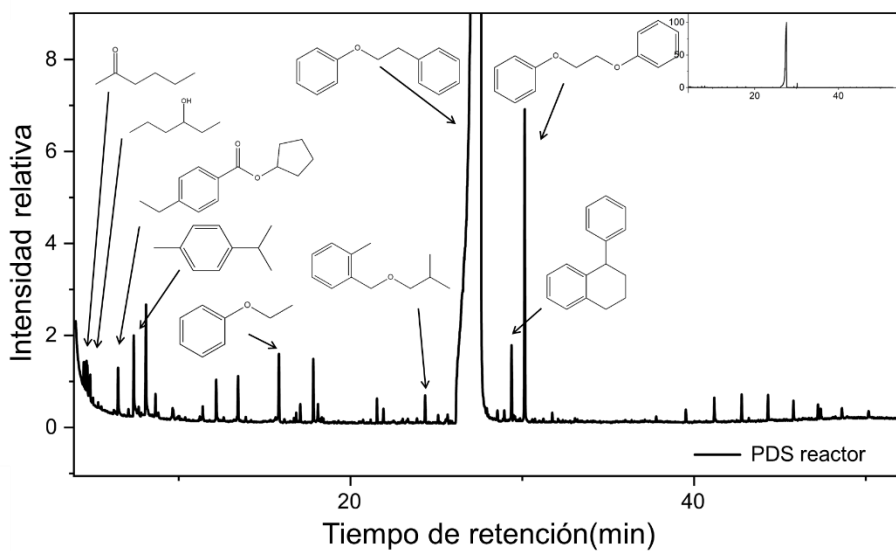


Figura 39: Cromatograma para productos de oxidación de PEB con PDS por extracción líquido-líquido.

Tabla 20: Compuestos determinados por GC-MS por extracción líquido-líquido.

Compuesto	Tiempo de retención	% Área
hexan-2-ona	4,517	0,04
Hexan-3-ol	4,636	0,07
Ácido 3-etilbenzoico	6,464	0,13
1-metil-4-(propenil)benceno	7,375	0,18
fenil etil éter	15,829	0,19
2-metilpropil metil éter	24,342	0,06
1-fenil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	29,370	0,23
1,2-difenoxyetano	30,140	0,93

7.5 IDENTIFICACIÓN DE RADICALES

En el sistema que incorpora CaO_2 , se registró una señal EPR característica al emplear DMPO como sonda de spin trapping (**ver Figura 40**). La señal observada corresponde a 4 picos, lo que indica la formación de un aducto radicalario estable. Estos parámetros sugieren la formación de un radical hidroxilo, debido a la forma de los picos, 1:2:2:1, aunque los valores difieren levemente de los comúnmente reportados para aductos DMPO en medios acuosos. Esta diferencia puede atribuirse a las condiciones del sistema, particularmente al uso de ácido acético glacial como medio de reacción y también a la formación de otras especies radicalarias. Al realizar la reacción Fenton sin agua en ninguna de sus componentes, usando CaO_2 , se logra identificar una señal radicalaria la cual va aumentando con el paso del tiempo, hasta alcanzar un máximo, el cual se midió hasta por 5 horas, observando que la señal se mantenía en el tiempo, ver **Figura 40**. Este ensayo se realizó también con PDS, en el cual se observó el mismo comportamiento radicalario, la señal va aumentando con el paso del tiempo, llegando a un punto en donde se mantiene, ver **Figura 41**. La diferencia observable entre estas dos señales es la intensidad, siendo el sistema con CaO_2 el que produce una señal radicalaria más intensa, alcanzando una absorbancia de 0,4, a comparación del sistema con PDS que solo alcanza un 0,1.

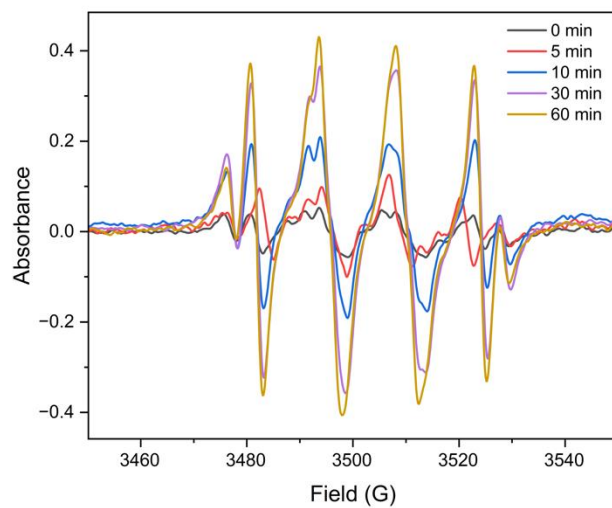


Figura 40: Espectros EPR con aducto DMPO correspondiente distintos minutos de reacción con CaO_2

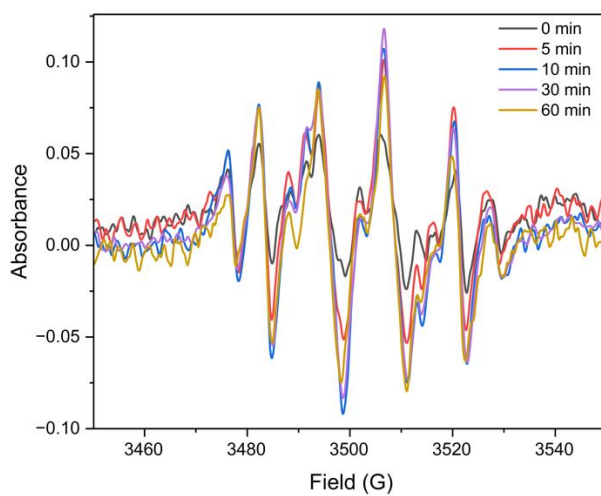


Figura 41: Espectros EPR con aducto DMPO correspondiente distintos minutos de reacción con PDS

8. CONCLUSIÓN

Este trabajo demostró la viabilidad y efectividad del sistema Fenton en ausencia total de agua, alcanzando una oxidación del 18–20% del compuesto modelo de lignina β -O-4 (fenetoxibenceno) bajo condiciones ambientales de temperatura y presión, utilizando CaO_2 en medio de ácido acético glacial. Los estudios radicalarios por EPR confirmaron de manera la generación de especies altamente reactivas, principalmente $\text{HO}\cdot$ y $\cdot\text{SO}_4$, cuya presencia depende de la naturaleza del peróxido anhidro empleado. Además, la evolución progresiva de las señales EPR a lo largo del tiempo evidenció transformaciones radicalarias dinámicas, reflejando la complejidad de las rutas oxidativas involucradas.

Los productos de oxidación identificados fueron mayoritariamente aromáticos, incluyendo etoxibenceno y 1-fenil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, lo cual confirma la ruptura parcial del enlace β -O-4 junto con fenómenos de recombinación radicalaria y reordenamientos en las cadenas laterales. Estos hallazgos no solo validan la hipótesis inicial, sino que además demuestran la capacidad del sistema Fenton no acuoso para inducir la fragmentación selectiva de modelos de lignina hacia compuestos aromáticos de valor agregado, en condiciones donde los métodos convencionales resultan ineficaces.

En conjunto, los resultados obtenidos abren nuevas perspectivas para la despolimerización y valorización selectiva de lignina mediante procesos Fenton en medios alternativos. Futuras investigaciones deberán profundizar en la optimización de los parámetros de reacción, la elucidación detallada de los mecanismos radicalarios, la caracterización estructural de los productos formados y la aplicación del sistema a ligninas reales, con el propósito de establecer rutas sostenibles y eficientes hacia la obtención de bioproductos aromáticos de alto valor.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Demirbas, A. (n.d.). *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. www.elsevier.com/locate/enconman
2. Pettersen, R. C. (1984). *The Chemical Composition of Wood* (pp. 57–126). <https://doi.org/10.1021/ba-1984-0207.ch002>
3. Cao, L., Yu, I. K. M., Liu, Y., Ruan, X., Tsang, D. C. W., Hunt, A. J., Ok, Y. S., Song, H., & Zhang, S. (2018). Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. *Bioresource Technology*, 269, 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>
4. Tuck, C. O., Pérez, E., Horváth, I. T., Sheldon, R. A., & Poliakoff, M. (2012). Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science*, 337(6095), 695–699. <https://doi.org/10.1126/science.1218930>
5. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. L., & Weckhuysen, B. M. (2010). The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews*, 110(6), 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
6. Bass, G. F., & Epps, T. H. (2021). Recent developments towards performance-enhancing lignin-based polymers. *Polymer Chemistry*, 12(29), 4130–4158. <https://doi.org/10.1039/d1py00694k>
7. Ren, T., Qi, W., Su, R., & He, Z. (2019). Promising Techniques for Depolymerization of Lignin into Value-added Chemicals. In *ChemCatChem* (Vol. 11, Issue 2, pp. 639–654). Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801428>
8. Tribot, A., Amer, G., Abdou Alio, M., de Baynast, H., Delattre, C., Pons, A., Mathias, J. D., Callois, J. M., Vial, C., Michaud, P., & Dussap, C. G. (2019). Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. In *European Polymer Journal* (Vol. 112, pp. 228–240). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
9. Zhang, Z., Song, J., & Han, B. (2017). Catalytic Transformation of Lignocellulose into Chemicals and Fuel Products in Ionic Liquids. In *Chemical Reviews* (Vol. 117, Issue 10, pp. 6834–6880). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00457>
10. Ewulonu, C. M., Liu, X., Wu, M., & Yong, H. (2019). Lignin-Containing Cellulose Nanomaterials: A Promising New Nanomaterial for Numerous Applications. In *Journal of Bioresources and Bioproducts* (Vol. 4, Issue 1, pp. 3–10). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.21967/jbb.v4i1.186>
11. Ewulonu, C. M., Liu, X., Wu, M., & Yong, H. (2019). Lignin-Containing Cellulose Nanomaterials: A Promising New Nanomaterial for Numerous Applications. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4(1), 3–10. <https://doi.org/10.21967/jbb.v4i1.186>
12. Lahive, C. W., Kamer, P. C. J., Lancefield, C. S., & Deuss, P. J. (2020). An Introduction to Model Compounds of Lignin Linking Motifs; Synthesis and

- Selection Considerations for Reactivity Studies. In *ChemSusChem* (Vol. 13, Issue 17, pp. 4238–4265). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000989>
13. Carrier, M., Windt, M., Ziegler, B., Appelt, J., Saake, B., Meier, D., & Bridgwater, A. (2017). Quantitative Insights into the Fast Pyrolysis of Extracted Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin. *ChemSusChem*, 10(16), 3212–3224. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700984>
 14. Zhou, N., Thilakarathna, W. P. D. W., He, Q. S., & Rupasinghe, H. P. V. (2022). A Review: Depolymerization of Lignin to Generate High-Value Bio-Products: Opportunities, Challenges, and Prospects. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 9). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.758744>
 15. Garedew, M., Lin, F., Song, B., DeWinter, T. M., Jackson, J. E., Saffron, C. M., Lam, C. H., & Anastas, P. T. (2020). Greener Routes to Biomass Waste Valorization: Lignin Transformation Through Electrocatalysis for Renewable Chemicals and Fuels Production. *ChemSusChem*, 13(17), 4214–4237. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000987>
 16. Gospodinova, N., & Terlemezyan, L. (1998). Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 23(8), 1443–1484. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00008-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00008-2)
 17. Salgado, P., Melin, V., Contreras, D., Moreno, Y., & Mansilla, H. D. (2013). Fenton reaction driven by iron ligands. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(4), 2096–2101. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000400043>
 18. Kang, J., Irmak, S., & Wilkins, M. (2019). Conversion of lignin into renewable carboxylic acid compounds by advanced oxidation processes. *Renewable Energy*, 135, 951–962. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.076>
 19. Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2013). Hydrothermal conversion of lignin: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 27, pp. 546–558). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.013>
 20. Fenton, H. J. H. (1894). LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.*, 65(0), 899–910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>
 21. Haber, F., Weiss, J., Sef, J. O., & Eiss, W. (1934). The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc. R. Soc. Lond.*, 147, 332–351. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>
 22. Salgado, P., Melin, V., Durán, Y., Mansilla, H., & Contreras, D. (2017). The Reactivity and Reaction Pathway of Fenton Reactions Driven by Substituted 1,2-Dihydroxybenzenes. *Environmental Science and Technology*, 51(7), 3687–3693. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05388>
 23. Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. In *Critical Reviews in Environmental Science and*

- Technology* (Vol. 36, Issue 1, pp. 1–84).
<https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
24. Contreras, D., Freer, J., & Rodríguez, J. (2006). Veratryl alcohol degradation by a catechol-driven Fenton reaction as lignin oxidation by brown-rot fungi model. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 57(1), 63–68.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.11.003>
 25. Melin, V., Henríquez, A., Freer, J., & Contreras, D. (2015). Reactivity of catecholamine-driven Fenton reaction and its relationships with iron (III) speciation. *Redox Report*, 20(2), 89–96.
<https://doi.org/10.1179/1351000214Y.00000000119>
 26. Contreras, D., Rodríguez, J., Freer, J., Schwederski, B., & Kaim, W. (2007). Enhanced hydroxyl radical production by dihydroxybenzene-driven Fenton reactions: Implications for wood biodegradation. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 12(7), 1055–1061. <https://doi.org/10.1007/s00775-007-0274-2>
 27. Rodríguez, J., Parra, C., Contreras, D., Freer, J., & Baeza, J. (2001). *Dihydroxybenzenes: driven Fenton reactions*.
<https://iwaponline.com/wst/article-pdf/44/5/251/430405/251.pdf>
 28. Glebska, J., Pulaski, L., Gwozdziński, K., & Skolimowski, J. (2001). Structure-activity relationship studies of protective function of nitroxides in Fenton system. In *BioMetals* (Vol. 14).
 29. Nappi, A. J., & Vass, E. (n.d.). *Hydroxyl radical formation via iron-mediated Fenton chemistry is inhibited by methylated catechols*.
 30. Smith, J. B., Cusumano, J. C., & Babbs, C. F. (n.d.). Quantitative Effects Of Iron Chelators On Hydroxyl Radical Production By The Superoxide-Driven Fenton Reaction. In *Free Rad. Res. Comms* (Vol. 8, Issue 2).
 31. Sagues, W. J., Bao, H., Nemenyi, J. L., & Tong, Z. (2018). Lignin-First Approach to Biorefining: Utilizing Fenton's Reagent and Supercritical Ethanol for the Production of Phenolics and Sugars. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(4), 4958–4965.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04500>
 32. Zeng, J., Yoo, C. G., Wang, F., Pan, X., Vermerris, W., & Tong, Z. (2015). Biomimetic fenton-catalyzed lignin depolymerization to high-value aromatics and dicarboxylic acids. *ChemSusChem*, 8(5), 861–871.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201403128>
 33. Aboagye, D., Medina, F., & Contreras, S. (2023). Toward a facile depolymerization of alkaline lignin into high-value platform chemicals via the synergetic combination of mechanocatalysis with photocatalysis or Fenton process. *Catalysis Today*, 413–415.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.030>
 34. Guo, X., Zhao, X., Luo, X., Pang, Y., Tian, B., Liu, S., Li, S., Li, J., Strehmel, B., & Chen, Z. (2023). A Sustainable Wood-Based Iron Photocatalyst for Multiple Uses with Sunlight: Water Treatment and Radical

- Photopolymerization. *Angewandte Chemie - International Edition*, 62(27). <https://doi.org/10.1002/anie.202301242>
35. Mae, K., Hasegawa, I., Sakai, N., & Miura, K. (2000). A New Conversion Method for Recovering Valuable Chemicals from Oil Palm Shell Wastes Utilizing Liquid-Phase Oxidation with H₂O₂ under Mild Conditions. *Energy & Fuels*, 14(6), 1212–1218. <https://doi.org/10.1021/ef000091l>
 36. Takada, M., Rabemanolontsoa, H., Minami, E., & Saka, S. (2018). Characterization of lignin-derived products from various lignocellulosics as treated by semi-flow hot-compressed water. *Journal of Wood Science*, 64(6), 802–809. <https://doi.org/10.1007/s10086-018-1752-6>
 37. Citarella, A., Amenta, A., Passarella, D., & Micale, N. (2022). Cyrene: A Green Solvent for the Synthesis of Bioactive Molecules and Functional Biomaterials. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 23, Issue 24). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijms232415960>
 38. Strehmel, V. (2012). Radicals in ionic liquids. In *ChemPhysChem* (Vol. 13, Issue 7, pp. 1649–1663). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100982>
 39. Hayashi, S., & Hamaguchi, H. O. (2004). Discovery of a magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄. *Chemistry Letters*, 33(12), 1590–1591. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1590>
 40. Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. In *Green Chemistry* (Vol. 15, Issue 3, pp. 550–583). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c2gc36364j>
 41. Wang, S., Li, P., Hao, L., Deng, C., Ren, W., & Lü, H. (2017). Oxidative Desulfurization of Model Diesel Using a Fenton-Like Catalyst in the Ionic Liquid [Dmim]BF₄. *Chemical Engineering and Technology*, 40(3), 555–560. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600098>
 42. Cotton, S. A. (2018). Iron(III) chloride and its coordination chemistry. In *Journal of Coordination Chemistry* (Vol. 71, Issue 21, pp. 3415–3443). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1519188>
 43. Clatworthy, E. B., Picone-Murray, J. L., Yuen, A. K. L., Maschmeyer, R. T., Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2019). Investigating homogeneous Co/Br-/H₂O₂ catalysed oxidation of lignin model compounds in acetic acid. *Catalysis Science and Technology*, 9(2), 384–397. <https://doi.org/10.1039/c8cy01902a>
 44. Carilao-Azocar, G. (2023). *Estudios de sistemas Fenton en ácido acético para la oxidación de enlaces entre unidades fenilpropano en un modelo de lignina*. Universidad de Concepción.
 45. Meng, S., Zhou, P., Sun, Y., Zhang, P., Zhou, C., Xiong, Z., Zhang, H., Liang, J., & Lai, B. (2022). Reducing agents enhanced Fenton-like oxidation (Fe(III)/Peroxydisulfate): Substrate specific reactivity of reactive oxygen species. *Water Research*, 218. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118412>

46. Scaria, J., & Nidheesh, P. V. (2023). Pre-treatment of real pharmaceutical wastewater by heterogeneous Fenton and persulfate oxidation processes. *Environmental Research*, 217. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114786>
47. Huang, D., Hu, C., Zeng, G., Cheng, M., Xu, P., Gong, X., Wang, R., & Xue, W. (2017). Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. In *Science of the Total Environment* (Vol. 574, pp. 1599–1610). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199>
48. Northup, A., & Cassidy, D. (2008). Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1164–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.096>
49. Xu, Q., Huang, Q. S., Wei, W., Sun, J., Dai, X., & Ni, B. J. (2020). Improving the treatment of waste activated sludge using calcium peroxide. In *Water Research* (Vol. 187). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116440>
50. Wang, H., Zhao, Y., Su, Y., Li, T., Yao, M., & Qin, C. (2017). Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using calcium peroxide particles: performance and mechanisms. *RSC Advances*, 7(8), 4563–4571. <https://doi.org/10.1039/C6RA26754H>
51. Zhang, M. hui, Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. In *Science of the Total Environment* (Vol. 670, pp. 110–121). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>
52. Xue, Y., Sui, Q., Brusseau, M. L., Zhou, W., Qiu, Z., & Lyu, S. (2019). Insight into CaO₂-based Fenton and Fenton-like systems: Strategy for CaO₂-based oxidation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 361, 919–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.121>
53. Wiegand, H. L., Orths, C. T., Kerpen, K., Lutze, H. V., & Schmidt, T. C. (2017). Investigation of the Iron-Peroxo Complex in the Fenton Reaction: Kinetic Indication, Decay Kinetics, and Hydroxyl Radical Yields. *Environmental Science and Technology*, 51(24), 14321–14329. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03706>
54. Bueyrner, G. R. (1987). Spin Trapping: ESR Parameters Of Spin Adducts*. In *Free Radical Biology & Medicine* (Vol. 3).
55. Clément, J. L., Ferré, N., Siri, D., Karoui, H., Rockenbauer, A., & Tordo, P. (2005). Assignment of the EPR spectrum of 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) superoxide spin adduct. *Journal of Organic Chemistry*, 70(4), 1198–1203. <https://doi.org/10.1021/jo048518z>
56. Shoji, T., Li, L., Abe, Y., Ogata, M., Ishimoto, Y., Gonda, R., Mashino, T., Mochizuki, M., Uemoto, M., & Miyata, N. (2007). Introduction DMPO-OH Radical Formation from 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO) in Hot Water. In *ANALYTICAL SCIENCES* (Vol. 23).
57. Cabrera-Pérez, L. C., Padilla-Martínez, I. I., Cruz, A., Mendieta-Wejebe, J. E., Tamay-Cach, F., & Rosales-Hernández, M. C. (2019). Evaluation of a new

benzothiazole derivative with antioxidant activity in the initial phase of acetaminophen toxicity. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 3871–3882.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.02.004>