



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**

**“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE  
PECTINA EN CONDICIONES CATALÍTICAS”**

Tesis para obtener el grado de:

**Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:

**Rocha Sanchez Paulina**

Director de Tesis: **Dra. Maria Guadalupe Cárdenas Galindo**

**SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.**

**ENERO, 2024**



REPOSITORIO INSTITUCIONAL



**UASLP-Sistema de Bibliotecas  
Repositorio Institucional**

**Tesis digitales**

**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS**

**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

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



Estudio teórico-experimental de la descomposición térmica de pectina en condiciones catalíticas by Paulina Rocha Sanchez is licensed under [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Síntesis de Reacciones Catalíticas y Termodinámica de Superficies adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Enel periodo comprendido de Enero 2017 a Enero 2021 bajo la dirección de la Dra. Ma. Guadalupe Cárdenas Galindo y apoyado por el proyecto ‘Obtención de biocombustibles y compuestos químicos de alto valor agregado a partir de biomásas de desecho ricas en pectina’ CONACYT CB 25527-2016’.

“El programa de Doctorado en Ciencias en ingeniería química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 000897, en el Nivel Consolidado. Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 586594.

Los datos del trabajo titulado “Estudio teórico-experimental de la descomposición térmica de pectina en condiciones catalíticas” se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

---



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química  
Programa de Doctorado

Formato D12

### Solicitud de Registro de Tesis Doctorado

San Luis Potosí SLP a 11 /Junio/2024

#### Comité Académico

En atención a: **Coordinador/a del Posgrado**

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de título de tesis de Doctorado, el cual quedo definido de la siguiente manera: Estudio Teórico-Experimental de la descomposición térmica de pectina en condiciones catalíticas

que desarrollará el/la estudiante: Paulina Rocha Sánchez

bajo la dirección y/o Co-dirección de: Maria Guadalupe Cárdenas Galindo

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajará el alumno involucrará el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados y requiere de aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

(Complete la opción que aplique en su caso):

( ) Sí debido a que: \_\_\_\_\_

( ) No

( x ) No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**

\_\_\_\_\_  
**MC. Paulina Rocha Sanchez**

\_\_\_\_\_  
**Dra. Maria Guadalupe Cárdenas Galindo**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**

**“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE  
PECTINA EN CONDICIONES CATALÍTICAS”**

Tesis para obtener el grado de:

**Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:

**Rocha Sanchez Paulina**

Presidente: Dra. Maria Guadalupe Cárdenas Galindo

Secretario: Dra. Erika Padilla Ortega

Vocal: Dra. Sarai Vega Rodriguez

Vocal: Dr. Brent E. Handy

Vocal: Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vazquez

**SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.**

**ENERO, 2024**

## INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADEMICO

**Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo / Director de Tesis**

Profesora Investigadora

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

**Dra. Erika Padilla Ortega / Miembro de comité tutorial**

Profesora Investigadora

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

**Dra. Sarai Vega Rodriguez / Miembro de comité tutorial**

Profesora Investigadora

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

**Dr. Brent E. Handy / Miembro de comité tutorial**

Profesor Investigador

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

**Dr. Ángel Gabriel Rodriguez Vazquez / Miembro de comité tutorial**

Profesor Investigador

CIACYT-UASLP

**Dr. Jaime Reyes Hernandez / Suplente**

Profesor Investigador

Facultad de Enfermería y Nutrición- UASLP

## Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a Enero/12 /2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 12 del mes de Enero del año 2024 El que suscribe Paulina Rocha Sanchez Alumna del programa de posgrado Doctorado en Ciencias en Ingeniería química adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dra. Ma. Guadalupe Cárdenas Galindo y cede los derechos del trabajo titulado “Estudio teórico-experimental de la descomposición térmica de pectina en condiciones catalíticas” a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección [cardenas@uaslp.mx](mailto:cardenas@uaslp.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Paulina Rocha Sanchez

Nombre y firma del alumno



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química  
Programa de Doctorado

Formato D28

### **Carta de Análisis de Similitud**

San Luis Potosí SLP a Enero/ 17 /2024

**L.B. María Zita Acosta Nava**  
Biblioteca de Posgrado FCQ

**Asunto:** Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada Estudio teórico-experimental de la descomposición térmica de pectina en condiciones catalíticas presentada por el autor Paulina Rocha Sanchez. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 17% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

---

**Dr. Erik Cesar Herrera Hernandez**  
Coordinador Académico del Posgrado  
en Ciencias en Ingeniería Química

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios por jamás soltarme de su mano, porque como el padre bueno que es me ha guiado por el buen camino y ha estado conmigo en todas las pruebas que la vida me ha puesto. Esta tesis está dedicada a mi familia, principalmente a mi Papá Martin Rocha y mi mamá Teresa Sanchez, mis palabras de agradecimiento no alcanzan para dejarles saber todo lo que siento.

Papito Querido, gracias por siempre estar conmigo en todas las etapas de mi vida, por todas las veces que creíste en mi aun cuando yo me sentía insegura, por apoyarme en este proyecto incluso cuidando a mi hijo para que yo pudiera asistir a clases, tu amor siempre me ha cobijado y me ha impulsado a seguir buscando convertirme en la mejor versión de mí. A mi mama Teresa Sanchez, lindurita gracias por ser siempre mi mejor amiga porque puedo contarte todo sin jamás ser juzgada y pese a lo que sea siempre hacerme sentir amada. Por tu corazón generoso que siempre me inspiraron a ser como tú. Por hacerme fuerte aunque a veces muy a tu modo. Los amo con el alma y estoy orgullosa de ser su hija.

A mi hijito Jorge Daniel mi compañerito en todo momento a pesar de ser chiquito siempre entendiste todas las veces que tuve que desvelarme o te quedabas conmigo en el cubículo tranquilito con tus jugos esperando que mamá terminara, eres el niño con el corazón más bonito del mundo gracias mi vida por que lejos de cuidarte yo a ti, tú me abrazas con tu amor a mí y me haces fuerte.

A mi hermano Omar gracias por siempre estar presente en mi vida porque se que cuento contigo en todo momento al igual que tu conmigo porque la unión que tenemos no la hemos dejado de lado a través de los años.

A Pupe mi compañero de vida, me siento tan feliz de compartir esto contigo esta etapa fue de las más difíciles para los dos pero amigo aquí estamos juntos siempre, te agradezco ser la persona que eres cuando te quedas conmigo escuchándome por enésima vez hablar de la pectina y dándome consejos de como no ponerme nerviosa, porque todas las veces que juraba que no iba a poder con algo tu siempre te sentías seguro de que lo iba a lograr. Por ser mi amigo siempre.

A la Dra. Cárdenas por su apoyo como directora de tesis y a los miembros de mi comité tutorial Dr. Handy, Dr. Ángel, Dra. Sarai y Dra. Erika, agradezco el tiempo invertido en la revisión y tutoriales de este proyecto así como todas las correcciones y consejos recibidos en este periodo.

A mi amigo del alma Jorge Rangel “Hammy” definitivamente sin tu presencia y tu apoyo tanto técnico como emocional este proyecto se hubiera tardado un tanto más, gracias por ser la persona que eres Hammy por que esta etapa la disfrute contigo en nuestros desayunos de señora encerrados en el cubículo con las cosas de orgánica y como siempre Hammy juntos, peleando, riéndonos y aguantando las partes complicadas de cada uno, te amo b.

A mi abue y toda mi familia así como a mis amigos, me considero una persona sumamente afortunada que tiene la dicha de estar rodeada de personas buenas, gracias a todos por ser y estar en todo momento.

## Resumen

Por medio de estudios de análisis termogravimétricos se lograron identificar tres eventos de descomposición durante la pirólisis de biomasa lignocelulósicas ricas en pectina, los parámetros cinéticos como energía de activación y factor pre-exponencial fueron calculados por medio de métodos isocinéticos bajo la consideración de primer orden en cada evento. Entre los productos importantes durante la descomposición de pectina se encuentra previamente reportado la producción de furfural proveniente de la pectina presente en la biomasa. Con el objetivo de identificar las etapas difíciles a fin de incorporar un catalizador capaz de mejorar el rendimiento de pectina a furfural las rutas más probables de descomposición de ácido D-galacturónico (compuesto mayoritario en la pectina) fueron analizadas por medio de la comparación de las barreras energéticas asociadas con los mecanismos cinéticos probables, parámetros obtenidos por medio de cálculos. De las etapas analizadas como tautomerización, rompimiento de anillo, entre otros los procesos de deshidratación mostraron energías de activación más significativas en comparación. El efecto de un catalizador mesoporoso con acidez Brønsted del tipo Al-SBA-15 fue analizado. El análisis estructural de SBA-15 se realizó por medio de la comparación de parámetros estructurales como longitud de enlace y ángulos previamente reportados en la literatura con los obtenidos de manera teórica por medio de cálculos DFT a un nivel B3LYP/6-31+G (d, p) en diferentes modelos propuestos. La estructura más estable obtenida fue un modelo bicíclico de 5-6 miembros de Silicio; esta estructura fue modificada, sustituyendo isomórficamente Si por Al generando acidez del tipo Brønsted. La fuerza del sitio fue analizada por medio de la comparación de la barrera energética de deshidratación de metanol como molécula modelo de los grupos OH en la estructura de ácido D-galacturónico. Los resultados obtenidos mostraron mayor fuerza en los sitios formados en los silanoles del tipo libre (Q3) y geminal (Q2) formados por la sustitución isomórfica de Si por Al.

**Palabras Clave:** DFT, pirólisis, pectina, biomasa, furfural

## Abstract

From thermogravimetric analysis (TGA) results three main decomposition events were identified in the lignocellulosic biomass pyrolysis, the kinetic parameters: pre-exponential factor and activation energy for each event were calculated with different isokinetic methods as first order reaction as consideration. One of the main products obtained from biomass pyrolysis is furfural it has been previously reported that pectin decomposition leads to furfural. The most likely routes for the thermal decomposition of biomass derived D-galacturonic acid leading to furfural were analyzed through comparison of the activation energy barriers associated with possible kinetic pathways. Dehydration steps were associated with significant activation barriers. The effect of a mesoporous catalyst with Brønsted acidity such as Al-SBA-15 was analyzed. The chemical structure of SBA-15 was optimized by means of a comparison from the experimental structural data previously reported in literature and the structural parameters obtained from DFT calculations at B3LYP/6-31+G (d, p) level of several catalyst surface models. The bicyclic model structure obtained proved to be representative of framework species in SBA-15. The isomorphic substitution of Al in the SBA-15 model structure was made in order to generate Brønsted acidity. The acidity was studied for the dehydration of methanol, this reaction being representative of the dehydration processes that occur in biomass transformation to furfural. A higher Brønsted acidity strength was observed in free silanol type ( $Q^3$ ) and geminal silanol type ( $Q^2$ ) sites, formed by the isomorphic Al substitution of Si.

**Keywords:** DFT, Pyrolysis, pectin, biomass, furfural

## Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	17
2. ANTECEDENTES .....	18
2.1. Biomosas como fuente de energía .....	18
2.2. Biomosas lignocelulósicas .....	19
2.3. Descomposición térmica de biomosas lignocelulósicas.....	20
2.3.1. Clasificación de pirólisis.....	21
2.3.2. Rutas de descomposición térmica de biomosas lignocelulósicas .....	22
2.3.3. Pirólisis de biomosas lignocelulósicas en condiciones no catalíticas .....	23
2.3.4. Pirólisis de biomosas lignocelulósicas en condiciones catalíticas.....	26
2.3.5. Cálculos DTF en el mecanismo de descomposición de compuestos lignocelulósicos.....	29
2.4. Biomosas lignocelulósicas ricas en pectina .....	31
2.5. Modelos cinéticos de descomposición térmica.....	34
3. JUSTIFICACIÓN.....	36
4. HIPÓTESIS.....	36
5. OBJETIVOS .....	37
5.1. OBJETIVO GENERAL.....	37
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	37
5.2.1. Cálculos cinéticos a partir de curvas DTG.....	37
5.2.2. Cálculos DFT.....	37
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA CÁLCULOS CINÉTICOS.....	38
6.1. Método de Kissinger o de velocidad máxima.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.2. Método de Flynn Wall Osawa.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
6.3. Método de Kissinger-Akahira-Sunose.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7. METODOLOGIA TEÓRICA (DFT).....	38
7.1. Parámetros de simulación.....	38
7.2. Moléculas modelo.....	44
7.2.1. Monómero.....	44
7.2.2. Oligómeros .....	48
7.2.3. Efecto del tamaño de cadena en la molécula modelo .....	50

7.3.	Identificación de etapas difíciles .....	50
7.4.	Efecto de catalizador.....	52
7.4.1.	Modelo de SBA-15 .....	52
7.4.2.	Funcionalización con Al.....	53
7.4.3.	Proceso de deshidratación de Metanol.....	54
8.	DISCUSION DE RESULTADOS.....	55
8.1.	Parámetros cinéticos de compuestos celulósicos.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.2.	Conformación de la unidad monomérica .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.3.	Conformación del enlace glicosídico .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.4.	Mecanismo de formación de furfural .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.4.1.	Ruta I .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.4.2.	Ruta II .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.4.3.	Ruta III .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.5.	Efecto de tamaño de cadena en los mecanismos de fragmentación...	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.6.	Efecto de grado de metilación en los mecanismos de fragmentación .	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.7.	Efecto de catalizador.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.7.1.	Modelo de SBA-15 .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.7.2.	Al funcionalización.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.7.3.	Proceso de deshidratación de Metanol.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
9.	CONCLUSIONES.....	55
10.	BIBLIOGRAFIA .....	56

## Lista de Figuras

Figura 1. Nomenclatura de átomos e las unidades de pectina: (A) no metilada y (B) metilada.....	45
Figura 2. Esquema de enlaces exocíclicos optimizados en la unidad de ácido D-galacturónico no metilado.....	47
Figura 3. Esquema de enlaces exocíclicos optimizados en la unidad de ácido D-galacturónico metilado .....	47
Figura 4. Enlace $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Gal.....	49
Figura 5. Enlace $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4) -D-Gal Me .....	49
Figura 6. Enlace $\alpha$ -D-Gal Me-(1 $\rightarrow$ 4) -D-Gal Me .....	49
Figura 7. Curvas de DTG y TGA de celulosa .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 8. Curvas de DTG y TGA de hemicelulosa .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 9. Curvas de DTG y TGA de pectina.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 10. Gráfico de Kissinger para la descomposición de pectina a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 11. Gráfico de FWO para celulosa a grados de conversión con interval de 5 % .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 12. Gráfico de FWO para hemicelulosa a grados de conversión con intervalo de 5 % .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 13. Gráfico de FWO para celulosa a grados de conversión con intervalo de 5 % .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 14. Gráfico KAS para celulose en función de la conversión...	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 15. Gráfico KAS para hemicelulose en función de la conversión .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 16. . Gráfico KAS para pectina en función de la conversión ..	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 17. Diagrama de energía potencial de las conformaciones más estables en la unidad monomérica no metilada (Diedro: $\chi_5$ ).....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 18. Gráfico de energía potencial en función del diedro en enlaces exocíclicos en la unidad monomérica metilada.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 19. Diagrama de energía potencial de las conformaciones más estables en la unidad monomérica metilada (Diedro: $\chi_5'$ ).....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 20. 'Superficie 'rígida' de energía potencial del enlace $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Gal en el dímero en función de los diedros $\phi, \psi$ [Hartree]..	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

Figura 21. Superficie 'rígida' de energía potencial del enlace  $\alpha$ -D-Gal Me-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Gal Me en el dímero en función de los diedros  $\phi, \psi$  [Hartree] ....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 22 'Superficie 'rígida' de energía potencial del enlace  $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Gal Me en el dímero en función de los diedros  $\phi, \psi$  [Hartree] .....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 23. Esquema de rutas de formación de furfural analizadas en este estudio .....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 24. Diagrama de energía potencial durante la Ruta I-A ...**Error! Bookmark not defined.**

Figura 25. Diagrama de energía potencial durante la Ruta I-B ...**Error! Bookmark not defined.**

Figura 26. Diagrama de energía potencial durante la Ruta I-a....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 27. Diagrama de energía potencial durante la Ruta I-b....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 28. Diagrama de energía potencial durante la Ruta II-A ..**Error! Bookmark not defined.**

Figura 29. Diagrama de energía potencial durante la Ruta II-B ..**Error! Bookmark not defined.**

Figura 30. Diagrama de energía potencial durante la Ruta III-A .**Error! Bookmark not defined.**

Figura 31. Diagrama de energía potencial durante la Ruta III-B .**Error! Bookmark not defined.**

Figura 32. Diagrama de moléculas modelo utilizadas para el efecto de tamaño de cadena en las barreras energéticas de la Ruta III-B ....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 33. Diagrama de energías de activación en función de la longitud de cadena y la posición de la unidad fragmentada .....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 34. Diagrama de moléculas modelo utilizadas para el efecto de grado de metilación en las barreras energéticas de la Ruta III-B **Error! Bookmark not defined.**

Figura 35. Diagrama de energías de activación en función del grado de metilación de cadena y la posición de la unidad fragmentada .....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 36. Energía conformacional de los diferentes tamaños de anillos de Si; ( $\blacklozenge$ ) Anillo de 4-Si miembros, ( $\times$ ) Anillo de 5-Si miembros, ( $\blacktriangle$ ) Anillo de 6-Si miembros, ( $\text{—}$ ) Anillo de 7-miembros. ....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 37. Modelo bicíclico con la estructura optimizada más estable de SBA-15\_5-6. ....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 38. Numero de silanol asignado después de la sustitución isomórfica de Si por Al .....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 39. Representación esquemática del estado de transición evaluado por medio de la energía de activación en la deshidratación catalítica de metanol. ....**Error! Bookmark not defined.**

Figura 40. Gráfico de comparación de la energía de activación del rompimiento O-C en la deshidratación de metanol sobre el modelo Al-SBA-15; Sustitución isomórfica (Al) in Q<sup>3</sup>(▲) y Q<sup>2</sup>(•) tipo de silanol.....**Error! Bookmark not defined.**

## Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros cinéticos de la descomposición térmica de lignina [Jiang y col., 2010] .....35

Tabla 2. Nomenclatura de diedros a evaluar en los enlaces exocíclicos de las unidades monoméricas de pectina: no metiladas(A) y metiladas (B). .....46

Tabla 3. Energía total de las especies estables en las rutas de formación de furfural durante la descomposición térmica de ácido D-galacturónico.....**Error! Bookmark not defined.**

Tabla 4. Energía total y frecuencias imaginarias de los estados de transición en las rutas de formación de furfural durante la descomposición térmica de ácido D-galacturónico. ....**Error! Bookmark not defined.**

Tabla 5. Parámetros estructurales de las conformaciones más estables de los reactivos, intermediarios y productos involucrados en la descomposición térmica de ácido D- galacturónico (Primera etapa). Las esferas rojas, gris y blancas representan los átomos de ..., respectivamente. ....**Error! Bookmark not defined.**

Tabla 6. Parámetros estructurales de los estados de los estados de transición involucrados en la descomposición térmica de ácido D- galacturónico (Primera etapa). Las esferas rojas, gris y blancas representan los átomos de ..., respectivamente. .... **Error! Bookmark not defined.**

Tabla 7. Energías de activación calculadas a un nivel DFT B3LYP 6-31 G+ (d,p) ..... **Error! Bookmark not defined.**

Tabla 8. Comparación entre datos experimentales reportados en la literatura para los parámetros estructurales en la superficie de SBA-15 y el valor promedio obtenido por cálculos teóricos a un nivel B3LYP 6-31G+(d,p). .... **Error! Bookmark not defined.**

Tabla 9. Longitud de enlace del protón [ $\text{\AA}$ ] obtenido de la optimización de las estructuras sustituidos isomórficamente Si por Al. .... **Error! Bookmark not defined.**

## 1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda energética ha promovido la búsqueda de nuevas fuentes de energía, con el fin de reducir la dependencia en un solo recurso (fuentes fósiles), en esencia se busca la diversificación de las fuentes de energía. La descomposición termoquímica de biomasa cuyo proceso más representativo es la descomposición de maíz, es una técnica que se utiliza comúnmente para obtener bio-etanol, biodiesel e intermediarios importantes como ácido levulínico, 5-hidroximetil-furfural, furfural. A raíz de los problemas asociados al uso de recursos alimenticios como materia prima para la producción de combustibles conocidos como “primera generación”, surge el planteamiento de utilizar como materia prima los residuos generados de las actividades agrícolas y forestales en donde se obtienen biomásas del tipo lignocelulósico (segunda generación). Siendo la celulosa, hemicelulosa, lignina y en algunos casos la pectina los componentes principales de dichas biomásas lignocelulósicas.

El empleo de biomásas como materia prima exige reducir la complejidad de los polisacáridos que la componen y transformarlos en moléculas más simples. Para esto existen diversos procesos de conversión termoquímica que permiten usar la energía contenida en la biomasa. Estos procesos van desde la combustión directa de la biomasa hasta la pirólisis, en donde en una atmósfera inerte la biomasa inicial se transforma en: bio-gases, bio-aceites y bio-carbón. La relación entre estos varía dependiendo de las condiciones de operación. Factores como temperatura, tiempos de residencia y naturaleza de la materia prima influyen en el rendimiento y en las características físico-químicas de los productos finales del proceso. Además, el tipo de productos y su distribución, puede ser modificado por medio del uso de un catalizador.

En este trabajo fueron estudiadas las biomásas ricas en pectina, buscando elucidar el proceso de descomposición de pectina de manera aislada considerando factores como, temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de retención, grado de metilación y condiciones catalíticas de manera teórico-experimental, identificando las etapas de reacción de mayor barrera energética de la descomposición de pectina hacia furfural, que es un intermediario plataforma en múltiples procesos.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Biomosas como fuente de energía

Se define a la biomasa como aquella materia orgánica que proviene de un proceso biológico y es susceptible a ser aprovechada. El origen de su energía interna reside en la energía solar almacenada por la biomasa, es decir, durante el proceso de fotosíntesis el sol brinda la energía necesaria a las plantas para que estas lleven a cabo el proceso de transformación por medio de energía química de CO<sub>2</sub> y agua hacia O<sub>2</sub> y diversos compuestos orgánicos (azúcares, polisacáridos, grasas etc.), estos compuestos almacenan energía en sus enlaces, la cual puede ser aprovechada.

Del consumo energético a nivel global, se considera que las biomosas representan el 14 % comparable al que aporta el gas natural (12%) y la electricidad (15%) [1]. El uso de biomasa depende fundamentalmente de aprovechar los recursos disponibles en la región. El tipo de desechos generados en mayor proporción dentro de México provienen de este sector [2]. Los residuos agroindustriales como los provenientes de naranja, plátano, manzana, por mencionar algunos son considerados biomosas lignocelulósicas ricas en pectina. Estos residuos considerados como residuos sólidos urbanos se disponen como relleno sanitario, por lo que es deseable su aprovechamiento para la generación de productos de valor agregado y a la vez contribuir a la eliminación de una fuente de contaminación importante.

Algunos de los factores que promueven el uso de las biomosas como fuentes de energía son:

- Los costos fluctuantes del petróleo
- Cambio climático a consecuencia de la concentración en la atmósfera de los gases de invernadero generados de la conversión de compuestos fósiles
- El aumento de la producción agrícola
- Avances científicos y tecnológicos capaces de optimizar las condiciones para aprovechamiento de los recursos

- Viabilidad económica

## 2.2. Biomosas lignocelulósicas

Las biomosas lignocelulósicas son las más abundantes en la tierra, está reportado que 200,000 millones de toneladas anuales son generadas mundialmente [3]. Madera, residuos de madera, residuos agroindustriales, residuos sólidos urbanos, desechos animales, desechos de la industria alimenticia, entre otros, son ejemplos de este tipo de biomosas. La energía que se obtiene de la conversión de biomosas se produce principalmente de las maderas y sus residuos, residuos sólidos urbanos y residuos agroindustriales [4]– [6]. Existen algunos criterios para determinar si el uso de una biomasa es viable, el primero es el peso seco de la biomasa, y el contenido energético de la misma, estos factores son propiedades intrínsecas de la biomasa y se fundamentan en su composición.

La estructura química de la biomasa, así como sus componentes son un factor crítico para el desarrollo de tecnología eficiente de conversión, ya que de esto dependerán los productos obtenidos y las condiciones de operación durante el proceso de transformación. Las biomosas lignocelulósicas están compuestas principalmente de tres estructuras: celulosa, hemicelulosa y lignina, la relación entre estos componentes varía dependiendo de la especie, por ejemplo, las maderas duras están compuestas principalmente por celulosa ( $\approx 50\%$ ), hemicelulosa ( $\approx 20\%$ ) y lignina ( $\approx 30\%$ ) mientras que las maderas suaves son más ricas en lignina ( $\approx 30\%$ ) [7].

La celulosa es un polisacárido homogéneo compuesto únicamente por unidades de glucosa unidas por un enlace  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), su grado de cristalinidad depende de la fuente de origen. La celulosa es considerada la biomolécula orgánica más abundante en la tierra, y puede ser encontrada en la pared de las células vegetales. La hemicelulosa es un polisacárido heterogéneo formado por una cadena lineal ramificada compuesta por monómeros (xilosa, manosa, arabinosa, galactosa, entre otros) unidos por un enlace  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), la relación entre estos depende de la fuente de origen de hemicelulosa. La lignina es un polímero tridimensional complejo, es además un componente fundamental que refuerza y proporciona rigidez a los tejidos vegetales.

La pectina es el cuarto compuesto de lo más abundantes en las células vegetales, tiene rendimientos de hasta 35 % en algunas de las biomásas lignocelulósicas principalmente en cítricos, es un polisacárido heterogéneo cuya composición depende la naturaleza de la fuente de donde extrae. Consiste en una cadena principal compuesta por al menos un 65% de ácido galacturónico. La cadena principal presenta tres tipos de estructuras: la primera es el homogalacturano que es un polímero lineal formado por ácido D galacturónico unidos por un enlace glicosídico  $\alpha$  (1→4). La segunda es el ramnogalacturoano I (RGI) que es una estructura formada por la repetición del disacárido  $\alpha$  (1→2)-L-Ramnososa  $\alpha$  (1→4)-ácido-D-galacturónico, las ramnosas funcionan como anclaje de largas cadenas laterales de arabinanos y/o arabinogalactanos. La tercera estructura es el ramnogalacturoano II (RGII) el cual es un polisacárido pequeño en tamaño cuya composición es bastante compleja formada por ácido D-galacturónico, ramnosas, arabinanos, galacturanos y en menor proporción azúcares como apiosa o ácido acérico. Una de las principales aplicaciones de la pectina es su uso como agente gelificante en la industria de alimentos, esta propiedad está relacionada al grado de metilación de la cadena de pectina, se considera que una cadena de pectina es de bajo metoxilo cuando su grado de metilación es menor al 50 %, mientras que cuando es mayor al 50% es considerada como pectina de alto metoxilo (a mayor grado de metilación mejoran las propiedades gelificantes) [8].

Además de la constitución de la biomasa, algunos otros factores como la humedad contenida en la biomasa, determinarán el método de transformación de la biomasa. Cuando el contenido de humedad de la biomasa es bajo, normalmente se utilizan métodos de conversión termoquímicos o bien fisicoquímicos, mientras que cuando el contenido de humedad es alto, se opta por métodos bioquímicos.

### **2.3. Descomposición térmica de biomásas lignocelulósicas**

Los principales métodos de conversión de biomasa son la conversión por métodos termoquímicos, métodos fisicoquímicos y métodos bioquímicos. Estos últimos procesos utilizan las características bio-químicas de la biomasa y la acción metabólica de organismos microbiales para producir combustibles gaseosos y líquidos. La hidrólisis ácida es el proceso más representativo de los métodos fisicoquímicos, las largas

cadenas de polisacáridos se despolimerizan hasta los monómeros, en un medio ácido, normalmente este procedimiento involucra varias etapas en función de la composición de la biomasa, es decir, si una biomasa es rica en hemicelulosa y celulosa, la primera etapa consistirá en hidrolizar la hemicelulosa y posteriormente hidrolizar la celulosa, con el fin de obtener buenos rendimientos en ambas hidrólisis; en las hidrólisis de una sola etapa no solo se descomponen los monómeros obtenidos de la hemicelulosa, sino que además se obtienen bajos rendimientos de la hidrólisis de celulosa [9]. Durante la conversión de biomasa por métodos termoquímicos se aplica energía en forma de calor y se lleva a altas temperaturas, la presencia de oxígeno determina el tipo de proceso que se lleva a cabo, es decir, cuando existe un exceso de oxígeno es considerado un proceso de combustión en donde el producto principal es calor. Cuando la combustión de la biomasa se realiza de manera parcial, se conoce como gasificación, y se obtiene como producto principal gas de síntesis. Cuando el proceso termoquímico se realiza en ausencia de oxígeno se le denomina pirólisis.

#### 2.3.1. Clasificación de pirólisis

La pirólisis es un método de conversión termoquímica en donde por medio de calor en una atmósfera inerte, se descompone la biomasa en bio-carbón, bio-aceite y bio-gases. Dependiendo de la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia, la pirólisis de biomasa puede dividirse en pirólisis lenta (también conocida como pirólisis convencional), pirólisis rápida y pirólisis flash. Existen algunos otros tipos de pirólisis, sin embargo, de manera general se puede dividir de la manera anterior.

La pirólisis lenta o pirólisis convencional se ha utilizado para la producción de bio-carbón a bajas temperaturas y velocidades de calentamiento. Normalmente el tiempo de residencia del vapor es alto, por esta razón los componentes en fase vapor continúan reaccionando entre ellos lo que ocasiona bajos rendimientos hacia compuestos en estado gaseoso y altos rendimientos hacia bio-carbón y en menor medida hacia bio-aceite. [10]

La pirólisis rápida se caracteriza por velocidades de calentamiento elevadas y bajos tiempos de residencia del vapor, por esta razón se obtienen rendimientos hacia bio-aceite

de 65-75% mientras que de sólidos únicamente el 15-25 % y la producción de bio-gases va de 10-20%. [5]

El tercer tipo de pirólisis es conocida como pirólisis tipo flash y tiene como características una velocidad de calentamiento instantánea a temperaturas altas, que van de 400-1000°C y tiempos de residencia de gas menores a 1 s, este tipo de pirólisis presenta algunas desventajas como son la baja estabilidad térmica, la mezcla de compuestos sólidos en el bio-aceite obtenido, además la corrosividad del mismo [11].

### 2.3.2. Rutas de descomposición térmica de biomásas lignocelulósicas

La complejidad del proceso de pirólisis requiere entender fundamentalmente el efecto que tienen factores como: temperatura, velocidad de calentamiento y composición de biomasa. Estos efectos se pueden evaluar en función de los mecanismos de reacción que ocurren durante la pirólisis de la biomasa. En este contexto se han realizado múltiples estudios tratando de elucidar los mecanismos presentes durante la pirólisis de diversas biomásas [7], [12], [13] y está reportado que de manera general se pueden establecer tres rutas de reacción principales: fragmentación, despolimerización y formación de bio-carbón.

Fragmentación. Este tipo de procesos ocurre cuando se rompen algunos enlaces covalentes en el polisacárido formando nuevos enlaces, incluso dentro de las unidades monoméricas, de modo que se forman gases incondensables y compuestos de bajo peso molecular que pueden ser condensados a temperatura ambiente. [14]

Despolimerización. Consiste en el rompimiento del enlace que une las unidades monoméricas. Posteriormente las nuevas cadenas de menor peso molecular tienden a estabilizarse. Este proceso puede ocurrir de manera continua hasta generar monómeros que se descomponen en compuestos volátiles de mayor peso molecular a los obtenidos durante el proceso de fragmentación [15].

Formación de bio-carbón. Este proceso ocurre cuando la biomasa se convierte en un residuo carbonoso conocido como bio-carbón (char), tiene una estructura de poli aromáticos cíclicos. Esta ruta de reacción normalmente ocurre cuando existe un re-arreglo intermolecular e intramolecular y tiene como resultado la formación de una matriz

reticulada y buena estabilidad térmica. Las etapas durante este mecanismo son la formación de anillos bencénicos y su combinación es una estructura policíclica liberando compuestos en forma gaseosa y agua. [16]

Estos mecanismos se ven favorecidos por las condiciones de pirólisis como son la temperatura y la velocidad de calentamiento. Las velocidades de calentamiento altas favorecen la formación de compuestos volátiles, mientras que las velocidades de calentamiento bajas aumentan la formación de bio-carbón. En cuanto a la temperatura, las temperaturas altas favorecen la formación de gases incondensables, las temperaturas moderadas aumentan la formación de compuestos volátiles y las temperaturas bajas aumentan la formación de bio-carbón [17].

### 2.3.3. Pirólisis de biomasa lignocelulósicas en condiciones no catalíticas

Con el fin de optimizar las condiciones de pirólisis para maximizar el rendimiento a compuestos deseables, se ha buscado elucidar el comportamiento de la descomposición térmica de la biomasa. Sin embargo, la pirólisis de biomasa resulta ser un proceso de conversión bastante complejo en donde ocurren numerosas reacciones de manera simultánea que a la vez son influenciadas por diversos factores [10], [18]. Estudios previos han probado que de manera general la pirólisis de la biomasa ocurre en cuatro etapas principales: la pérdida de humedad, descomposición de hemicelulosa, descomposición de celulosa y descomposición de lignina [18].

Diversos grupos de investigación han estudiado la pirólisis de biomasa en función de estos tres componentes principales. Hosoya y col (2007), investigaron el efecto de la interacción de los componentes lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) durante la pirólisis de biomasa hasta 800°C, por medio de mezclas sintéticas binarias entre los componentes, en diferentes proporciones (celulosa: hemicelulosa; celulosa: lignina; hemicelulosa: lignina y mezclas ternarias). Este estudio dejó de lado la búsqueda de parámetros cinéticos para representar el comportamiento global de la descomposición de la biomasa a partir de sus componentes, buscando por otro lado el efecto de los componentes de la biomasa en la distribución de las especies volátiles y gases no condensables durante la pirólisis. Lograron mostrar que la interacción entre celulosa: hemicelulosa no tiene un efecto significativo en el tipo de productos o su distribución; sin

embargo, la interacción de celulosa: lignina si la tiene. La presencia de lignina (mezcla 2:1 lignina: celulosa) bloquea la polimerización de anhidro azúcares, aumenta la formación de gases ligeros como CO, CO<sub>2</sub> y disminuye la formación de bio-carbón. La celulosa (mezcla 2:1 celulosa: lignina) reduce la formación de bio-carbón y aumenta la producción de guayacol, 4 metal-guayacol y 4 vinil-guayacol. De manera que se observó que la única interacción con efecto significativo en el tipo de productos y su distribución durante la descomposición térmica de la biomasa es la de celulosa y lignina. Raveendran estudió las características de pirólisis de los componentes de biomasa por medio de análisis termogravimétrico y un pirolizador de lecho compacto y no encontró interacciones detectables entre los componentes durante pirólisis en cualquier configuración experimental [11]. Yang también observó interacciones insignificantes entre los tres componentes de la biomasa en su estudio, cuando se utiliza un analizador termogravimétrico y mezclas sintéticas [19].

De acuerdo con lo anterior, la interacción de los componentes principales de la biomasa no tiene un efecto significativo durante la pirólisis de la misma, de manera que es posible inferir que los compuestos obtenidos durante la descomposición de las biomásas lignocelulósicas así como su distribución, son productos de la contribución de la descomposición individual de los componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) por tanto, entender los mecanismos de descomposición de estos tres componentes de manera aislada, así como el efecto de factores como temperatura, tiempos de residencia, uso de catalizador entre otros; resulta fundamental para desarrollar la tecnología de conversión y las condiciones de operación necesarias para aprovechar eficientemente la biomasa.

La celulosa, hemicelulosa y lignina han sido ampliamente estudiadas y se conoce en que intervalo de temperaturas ocurre su descomposición y el tipo de productos que se forman a partir de ellas. Mientras que la descomposición de celulosa y hemicelulosa ocurre a 400°C y 300°C respectivamente, la descomposición de lignina ocurre en un amplio intervalo de 300-900°C [19]. La pirólisis de celulosa y hemicelulosa ocurre en dos etapas principales: pirólisis activa también conocida como primaria y pirólisis pasiva o secundaria. Se estableció anteriormente que los monómeros en los polisacáridos como celulosa y hemicelulosa están unidos por medio de enlaces glicosídicos, durante la

pirólisis, estas largas cadenas de polisacáridos (i.e. celulosa y hemicelulosa) se despolimerizan en cadenas de menor peso molecular generando las cadenas “activas” [20] [21] las cuales pueden posteriormente reaccionar por algunos procesos como la deshidratación, descarboxilación, entre otras para generar compuestos de menor peso molecular, este proceso se conoce como pirólisis primaria, mientras que la pirólisis secundaria ocurre cuando los productos formados en la primera etapa se descomponen en productos de menor peso molecular a temperaturas más altas liberando CO y H<sub>2</sub> principalmente.

El bio-gas formado durante la pirólisis de la biomasa está compuesto principalmente por CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> según lo reportado en la literatura, el CO<sub>2</sub> producido durante la pirólisis de la biomasa se forma durante la pirólisis primaria, mientras que durante la pirólisis secundaria se libera CO y H<sub>2</sub>. Las biomásas ricas en hemicelulosa muestran mayor rendimiento de CO y CO<sub>2</sub>, mientras que las biomásas ricas en lignina tienen mayor rendimiento a CH<sub>4</sub> [22]. El bio-aceite producido contiene grupos ácidos, ésteres, alcoholes, cetonas, aldehídos furanos, azúcares, fenoles y demás compuestos orgánicos oxigenados; además de cierto contenido de agua, por los procesos de deshidratación ocurridos durante la pirólisis y por la humedad inicial de la muestra. Los compuestos orgánicos se forman a bajas temperaturas, 200-400 °C y 300-450°C por la descomposición de hemicelulosa y celulosa, respectivamente. La relación de estos compuestos varía en función de la composición de la biomasa, en el caso de los productos obtenidos por hemicelulosa se observan compuestos con enlaces del tipo C=O, mientras que en aquellos obtenidos de celulosa se observa más abundancia en enlaces O-H y C-O. La mayor parte de los grupos mencionados anteriormente se forman por la descomposición de celulosa y hemicelulosa, excepto por los grupos fenólicos, cuya formación está asociada a la descomposición de lignina. [23]. Entre los compuestos que constituyen el bio-aceite, se identifican algunos compuestos con altos rendimientos como son el furfural y algunos furanos. Esta reportado que la producción de furfural por medio de pirólisis es significativa en biomásas con alto contenido de hemicelulosa (en donde se forma por deshidratación de xilosa) en un intervalo de temperatura de 150-300°C, mientras que para la celulosa y lignina se produce en menores cantidades en intervalos de temperatura de 200-400°C y de 150-600°C, respectivamente [21].

Además de la producción de bio-combustibles ha surgido la producción de compuestos plataforma como el ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural y furfural derivados de la biomasa como una opción bastante interesante y recientemente múltiples estudios se han centrado en la producción de los llamados compuestos plataforma por vías catalíticas, particularmente en la formación de tres compuestos, el furfural obtenido por deshidratación de pentosas; 5-hidroximetilfurfural(HMF), obtenido de la deshidratación de hexosas y el ácido levulínico por la hidratación de HMF [24]. Estos compuestos son de amplio interés ya que son compuestos químicos bastante versátiles utilizados como intermediarios en múltiples aplicaciones, en el caso de HMF actualmente se produce por medio de la hidroximetilación de furfural, ya que el proceso comercial basado en azúcares de la biomasa aún no ha sido implementado, debido a que la ruta de formación de HMF directo de la biomasa requiere no solo ácidos fuertes y solventes orgánicos, que deben ser neutralizados, sino además de un proceso complejo de separación [25], [26]. Esto en conjunto con la baja selectividad de la biomasa hacia HMF lo convierte en un proceso no rentable.

Algunas desventajas del bio-aceite obtenido de la pirólisis de biomasa son: acidez, bajo poder calorífico y alto contenido de oxígeno entre otros. No obstante, esto puede ser modificado mediante el uso de un catalizador. La pirólisis de biomasa en condiciones catalíticas puede mejorar la calidad del bio-aceite además de incrementar la selectividad hacia el producto deseado.

#### 2.3.4. Pirólisis de biomasa lignocelulósicas en condiciones catalíticas

La conversión catalítica de biomasa ha sido ampliamente estudiada durante las últimas décadas, el objetivo de estos estudios es desarrollar un proceso eficiente de conversión de biomasa a bajos costos. Se han abordado temas relevantes como la elección de materia prima para la alimentación al proceso, pretratamiento (tamaño de partícula, humedad, entre otras) y el tipo de producto que se desea producir. En este sentido múltiples publicaciones se han centrado en la conversión de un componente de la biomasa en particular como: celulosa hacia levoglucosano [27], hemicelulosa a furfural(deshidratación de xilosa) [28], la formación de PAH's en biomasa ricas en lignina [29], conversión de hexosas a HMF [30] todo lo anterior en condiciones catalíticas. Sin

embargo, uno de los retos más desafiantes en la conversión de la biomasa es lograr reducir la cantidad de compuestos oxigenados en el bio-aceite.

Como se mencionó anteriormente, el bio-aceite producido durante la pirólisis de biomasa puede ser utilizado para producir combustible o bien como fuente de intermediarios de valor agregado, sin embargo, el producto de pirólisis es una mezcla compleja con una gran cantidad de compuestos orgánicos oxigenados, tales como ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, fenoles, ácidos carboxílicos y alcoholes. Por esta razón el bio-aceite obtenido no puede ser utilizado como combustible, debido a su alta viscosidad, bajo poder calorífico, corrosividad e inestabilidad, por lo que es necesario mejorar el bio-aceite por medio de un catalizador. Particularmente los catalizadores heterogéneos como las zeolitas y los materiales mesoporosos se han utilizado para favorecer las reacciones de “cracking” durante la pirólisis de la biomasa [31] logrando aumentar la conversión de la biomasa por la formación de un número mayor de cadenas activas, sin embargo estos materiales no cuentan con sitios activos de manera que es necesario funcionalizarlos con un material con sitios activos capaces de favorecer procesos como la hidro-desoxigenación (por medio del rompimiento de enlace C-O) de los compuestos formados en la pirólisis, reduciendo el contenido de oxígeno en los productos [32].

Múltiples técnicas han sido utilizadas para mejorar la calidad del bio-aceite obtenido de la biomasa, entre ellas el “cracking” catalítico in situ de los vapores de la pirólisis. Por ejemplo el uso de mordenita y de ZSM-5 durante la pirólisis de madera ha probado aumentar la selectividad hacia levoglucosano debido a la interacción entre el catalizador y la biomasa que promueve una deshidratación seguida por un proceso de despolimerización durante la descomposición térmica de celulosa [33]. Este catalizador (ZSM-5) se ha colocado como un material muy prometedor en cuanto a grado de conversión y resistencia a la desactivación por la formación de coque, sin embargo produce una importante formación de compuestos gaseosos limitando su empleo en operaciones que traten de favorecer el rendimiento hacia compuestos más pesados como queroseno o diésel [34]. En este sentido, los materiales mesoporosos ordenados han probado ser útiles para obtener compuestos de mayor peso molecular debido a tamaños de poro mayores a las zeolitas. Algunos de los materiales mesoporosos más

estudiados son la MCM-41 y SBA-15. La MCM-41 ha probado tener mayor actividad cuando se trata moléculas de bajo peso molecular mientras que su actividad disminuye cuando se tratan cadenas de mayor peso molecular [35] además se ha probado que un incremento en la proporción de aluminio aumenta el grado de conversión, siendo en cualquier caso inferior a la alcanzada con la zeolita HZSM-5 [36]. Por otra parte entre los diversos materiales catalíticos que se han estudiado, la SBA-15 mostró mejores resultados para la conversión de cadenas más largas por el tamaño de poro más grande entre los materiales mesoporosos, con un arreglo hexagonal altamente ordenado, paredes con un espesor adecuado y un tamaño de poro de 3 a 30 nm (en función de la síntesis), sin embargo este material carece de acidez ya que está compuesto meramente de silicio, razón por la cual se ha depositado aluminio en la superficie por medio de la técnica de impregnación húmeda incipiente creando un catalizador conocido como Al-SBA-15 de mayor estabilidad hidrotérmica y térmica en comparación con la MCM-41, además de mayor actividad catalítica que promueve el “cracking” [37].

Otro de los retos durante la pirólisis de biomásas en condiciones catalíticas es la formación de coque. El coque se forma en la superficie del catalizador debido a la interacción del catalizador con los componentes orgánicos, está constituido principalmente por alcanos y alquenos lineales (oligómeros), sin embargo, pueden estar presentes algunos compuestos poli aromáticos [38]. La formación de coque tiene un efecto de desactivación del catalizador, esto debido a que el coque cubre los sitios activos del catalizador, no obstante, este puede ser removido del catalizador por medio de un proceso de combustión., en este sentido por el tamaño de poro de la SBA-15 la formación de coque disminuye en comparación con las zeolitas de menor tamaño de poro.

Estudios recientes se han centrado en el diseño de un catalizador multifuncional, los retos son principalmente mejorar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. El aumento en los sitios activos por la incorporación de un metal de transición no solo ayuda a reducir la formación de coque, además aumenta los rendimientos hacia los productos con menor contenido de oxígeno [39]. Estos sitios se crean en la superficie del material mesoporoso encargado del cracking de los vapores de la pirólisis de la biomasa por medio de dopaje de un metal de transición.

La presencia de los metales de transición en la superficie del material mesoporoso ha probado tener un efecto en los productos de la descomposición de las biomásas en donde los sitios ácidos promueven la formación de óxidos de carbono mientras que bloquean la formación de agua, de esta manera hay mayor cantidad de hidrogeno disponible para la incorporación en los hidrocarburos. De manera que múltiples metales de transición han sido probados buscando cuál de ellos mejora los rendimientos de hidrocarburos, reduciendo la formación de coque. El mayor rendimiento hacia hidrocarburos (16%) se logró con el uso de Níquel, Cobalto, Fierro y Galio con un soporte de ZSM-5. La incorporación de 1% de Galio en ZSM-5 aumento los rendimientos de bio-aceite y mostró mayor selectividad hacia hidrocarburos aromáticos [40], mientras que la incorporación de Níquel aumentó el rendimiento hacia los compuestos aromáticos y mejoró la estabilidad térmica del catalizador [41]. Por otra parte los rendimientos hacia compuestos fenólicos mejoró con la MCM-41 funcionalizada con hierro [21].

De manera general podemos establecer que un catalizador jerárquico necesita de un soporte capaz de favorecer el cracking, mientras que la capa superior con sitios ácidos debe de favorecer las reacciones de hidroxigenación, por mencionar un ejemplo. La formación de coque, así como los mecanismos de descomposición pueden ser analizados por medio de estudios teóricos en donde se busca el diseño de catalizadores eficientes capaces de aumentar la selectividad hacia los compuestos deseados.

### 2.3.5. Cálculos DFT en el mecanismo de descomposición de compuestos lignocelulósicos

El estudio de los mecanismos de la formación de intermediarios y su descomposición ha sido uno de los retos más desafiantes en el estudio de la conversión de biomásas. El avance tecnológico ha permitido la aplicación de algunos modelos, para facilitar el análisis de las rutas de descomposición de la biomasa, entre ellos, la aplicación de la teoría del funcional de la densidad DFT (por sus siglas en ingles).

Los estudios teóricos a este nivel permiten conocer de manera elemental lo que está ocurriendo durante una reacción y calcular los parámetros cinéticos necesarios para el diseño de un reactor, estos parámetros normalmente se calculan de manera experimental, sin embargo, están sujetos a cambios por condiciones de operación y por

esta razón cuando hay cambios en estas condiciones los parámetros cinéticos calculados no son necesariamente válidos. Por esta razón, en los últimos años han sido ampliamente utilizados con diversos enfoques en el estudio de las biomásas lignocelulósicas. Particularmente en el área de catálisis heterogénea, en donde se busca el diseño de un catalizador capaz de reducir el contenido de oxígeno en el bio-aceite, además de ser selectivo hacia compuestos que mejoren sus propiedades. Para lograr esta meta, múltiples estudios teóricos han evaluado los parámetros cinéticos de las etapas más importantes de la descomposición de los compuestos lignocelulósicos, identificando aquellas que tienen barreras energéticas altas. Para posteriormente introducir un catalizador y comprender los mecanismos que se llevan a cabo en su superficie.

Cálculos DFT han sido ampliamente utilizados para el estudio de las reacciones que ocurren durante la pirólisis de celulosa, debido a que es el componente más abundante en las biomásas, además por tratarse de un polisacárido homogéneo estos estudios resultan ser más representativos. Está reportado que la ubicación de los grupos hidroxilo tienen un efecto significativo en los procesos de deshidratación. Además, se ha concluido que las unidades terminales de la cadena de celulosa son las responsables de la formación de levoglucosano, mientras que la formación de hidroxiacetalehído se ve favorecida por los procesos de despolimerización, estos estudios fueron realizados partiendo de celobiosa por medio de cálculos DFT con un sistema base 6-31G+ (d,p) [42]. Otros estudios reportan que el glicol aldehído se forma por la descomposición del monómero de glucosa, particularmente el segmento C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>. Mientras que la formación de los compuestos de menor peso molecular se debe al rompimiento del anillo en donde este fracciona preferentemente en un segmento de 2 carbonos y otro de 4 carbonos siguiendo el siguiente mecanismo: celulosa- levoglucosano-glucosa-glicolaldehído+C<sub>4</sub>.

Para tratar de elucidar el mecanismo de descomposición de hemicelulosa bajo la premisa que el xilano resulta ser la molécula más abundante en su cadena base, se han utilizado los monómeros: xilosa y O-acetil xilonopiranososa como moléculas modelo representativas de hemicelulosa [43]. Se ha reportado que la deshidratación del intermediario D-xilosa en la posición C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> resulta ser la etapa fundamental para la formación de furfural [44].

No obstante, la formación de anhidroxilosa y dianhidroxilosa que resultan ser los productos más abundantes obtenidos de manera experimental durante la descomposición de xilano aún no han sido estudiados por métodos teóricos, de manera que los mecanismos de descomposición de hemicelulosa aún necesitan trabajo en este sentido.

Un factor importante de los modelos teóricos es identificar aquel método/sistema base cuyas consideraciones sean representativas del sistema. En este sentido Zhang y col. [45] centran sus estudios en la interacción de celulosa, hemicelulosa y lignina mediante la comparación de la energía de enlace del tipo puente de hidrogeno, finalmente tras una comparación del dato experimental con el teórico probando diferentes sistemas base, reportan que el método B3LYP/6-31G es el que mejor ajusta para los enlaces tipo puente de hidrogeno formados entre celulosa y hemicelulosa, sin embargo para los enlaces covalentes formados intramolecularmente en los componentes de la biomasa se prueba que el más adecuado es B3LYP/6-31G (d, p).

#### **2.4. Biomosas lignocelulósicas ricas en pectina**

Se mencionó anteriormente la presencia de pectina como un cuarto componente en las biomosas lignocelulósicas. Por sus aplicaciones en el área alimenticia y farmacéutica, la caracterización de pectina ha sido ampliamente abordada, sin embargo, su descomposición térmica no ha sido estudiada en detalle.

La determinación del grado de metilación de pectina es de gran importancia en la industria de alimentos ya que de esto dependen las propiedades gelificantes de la misma. Para conocer el grado de metilación de la pectina DM (por sus siglas en inglés) que se reporta como el porcentaje de número total de grupos carboxilos metilados, existen algunos métodos analíticos cuantitativos y otros capaces de determinar si se trata de una pectina de alto o bajo metoxilo de manera cualitativa. El análisis cuantitativo consiste en un método analítico de titulación en donde una suspensión de pectina es sometida a una titulación con hidróxido de sodio antes y después de una saponificación. El primer valor obtenido indica los grupos carboxilos no esterificados y segundo valor, el volumen después de la saponificación indica el total de grupos carboxilos. Por medio de una relación entre estos valores se obtiene el número de grupos carboxilos esterificados [46].

Otro procedimiento es vía des esterificación de pectina y utilizando al metanol como indicador; esto se puede realizar mediante colorimetría o cromatografía [47].

Dentro de los análisis cualitativos es posible utilizar espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier para la determinación de DM como alternativa, en donde por medio de pectinas comerciales con un DM conocido y mediante los espectros de estas muestras se realiza una regresión para determinar el grado de metilación de la pectina con grado de metilación desconocido en donde las bandas de interés en el espectro se encuentran a  $1740\text{ cm}^{-1}$  está asignada a la vibración de deformación asimétrica del carbonilo (C=O) cuando se trata de un ácido carboxílicos, mientras que la banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la vibración de deformación del grupo carbonilo (C=O) cuando se trata de un éster [48]. Es importante mencionar que todas las técnicas de caracterización mencionadas requieren de técnicas de extracción y aislamiento de pectina durante la caracterización, lo que implica grandes cantidades de muestra y tiempos relativamente largos de análisis, por esta razón algunas otras técnicas han surgido como alternativa, entre ellas la determinación del grado de metilación por medio de pirólisis directa en conjunto con espectrometría de masas, en donde es posible realizar una curva de calibración en función de los fragmentos  $96\text{m/z}$  y  $85\text{m/z}$ . Estos estudios muestran que cuando la pectina es de bajo metoxilo (LMP) se observa furfural como producto principal en un intervalo de temperatura de  $150\text{-}300^\circ\text{C}$  (fragmento  $96\text{ m/z}$ ), mientras que cuando se trata de una pectina de alto metoxilo (HMP), la formación de furfural disminuye mientras que la formación de hidroximetilacetona se ve favorecida, además concluyen que esta técnica únicamente es válida cuando la cadena base de la pectina está constituida únicamente por homogalacturonano. El mecanismo propuesto para la formación de furfural en este estudio consiste en la descarboxilación de la subunidad de ácido D-galacturónico, sin embargo las etapas elementales de este mecanismo no son discutidas [49]. Además, se ha logrado distinguir dos etapas principales: la primera de ellas a bajas temperaturas en donde se lleva a cabo la pirólisis intramolecular de la subunidad de pectina ubicada al final de la cadena del polisacárido conocida como ácido galacturónico; y la segunda etapa a altas temperaturas en donde el enlace glicosídico  $\alpha$ - $(1\rightarrow4)$  se rompe entre el ácido galacturónico y el resto de la cadena, de manera que se forman cadenas de pectina de menor tamaño. La primera etapa ocurre a  $200^\circ\text{C}$  en donde

hay una liberación importante de CO<sub>2</sub> lo que indica que la subunidad ácido galacturónico dentro del polímero se está descomponiendo mientras que a mayor temperatura ocurren procesos de despolimerización de la cadena, es decir se rompe el enlace glicosídico α-(1-4) formando cadenas de menor peso molecular. [50]

Otros estudios se han centrado en el estudio y caracterización de los residuos carbonosos (bio-carbón) generados durante la pirólisis de pectina, reportando que el rendimiento hacia estos aumenta con la temperatura y la velocidad de calentamiento. También, se han reportado como principales productos gaseosos a CO, CO<sub>2</sub>, agua, metanol e hidrógeno durante la pirólisis de pectina lenta de pectina (1°Cmin<sup>-1</sup>) y algunos intermediarios como furanos, furfural, benceno, tolueno, xilanos y naftaleno con diversos rendimientos, se ha concluido que la velocidad de calentamiento tiene un efecto importante en el tipo de productos y su distribución [51].

En estudios previos se logró determinar que el grado de metilación de pectina tiene un efecto significativo en los productos obtenidos y su distribución. Cuando se trata de una pectina de alto metoxilo, el número de productos de bajo peso molecular aumenta debido a que los productos primarios de pirólisis se descomponen en productos de menor peso molecular, de manera que se observan dos etapas de evolución de los fragmentos asociados a CO y CO<sub>2</sub>; en una primera etapa están relacionados con la descarboxilación de las unidades monoméricas en la cadena de pectina, mientras que una segunda etapa está relacionada con la descomposición de los productos formados en la pirolisis primaria de pectina, en un intervalo de temperaturas de 150-250°C y 300-550°C, respectivamente. Mientras que en las pectinas de bajo metoxilo el rendimiento hacia productos volátiles fue mayor, se observó como producto principal a furfural, en las cadenas con menor grado de metilación se obtuvo mayor rendimiento a furfural; la evolución de los fragmentos asociados a CO y CO<sub>2</sub> únicamente mostró una etapa, esto indica que los productos de la pirolisis primaria no pasaron por una descomposición subsecuente; el intervalo de temperatura en donde se observó esta etapa fue de 150-250 °C, mientras que la formación de furfural se observa en un intervalo de 200-300°C. Estos resultados están de acuerdo con lo que se conoce de la descomposición de ácido

D-galacturónico, que establece que la primera etapa la descarboxilación del monómero [52].

De manera general se ha logrado establecer que la primera etapa de descomposición de las unidades monoméricas es la descarboxilación y que la formación de furfural está relacionada con la pectina de bajo metoxilo, sin embargo, las rutas de descomposición de pectina permanecen inciertas, por esta razón es importante proponer un mecanismo descomposición de pectina en función del grado de metilación de la cadena base y evaluar las etapas elementales de este mecanismo de manera que se pueda establecer una ruta preferente de descomposición y el efecto del catalizador de pectina y de esta manera por medio del uso de un catalizador aumentar la selectividad hacia el producto de interés, en este caso, furfural. Estos mecanismos de descomposición pueden ser analizados por técnicas teóricas como los estudios de DFT. Estos estudios han sido de gran ayuda para elucidar las rutas de reacción involucradas durante la descomposición de otros componentes lignocelulósicos, sin embargo, la pectina no ha sido estudiada por medio de estas técnicas.

### **2.5. Modelos cinéticos de descomposición térmica**

La mayor parte de los estudios de investigación de la descomposición térmica de compuestos lignocelulósicos se ha centrado en estudiar la composición de los productos, así como los rendimientos y la introducción de catalizadores para incrementar la producción de los compuestos deseables. No obstante, entender de manera fundamental la cinética que siguen los procesos de pirólisis de los compuestos presentes en la biomasa proporciona mayor información acerca de los procesos elementales que ocurren durante la descomposición de estos y de esta manera ser capaces de diseñar un reactor de pirólisis con las características necesarias para aprovechar de manera óptima el contenido energético de la biomasa en función de su composición.

Con respecto a lo antes planteado se han realizado estudios cinéticos de la descomposición térmica de celulosa, hemicelulosa y lignina por medio de un proceso de pirólisis a diferentes velocidades de calentamiento por métodos integrales y se conoce el valor de la energía de activación para la descomposición de estos.

Para determinar los parámetros cinéticos de la descomposición de celulosa se llevó a cabo una colaboración entre do universidades en donde el experimento se realizó de manera paralela por ambos autores a dos velocidades de calentamiento de 5 y 40°C/min se utilizando un método de ajuste de mínimos cuadrados obteniendo un valor promedio para la energía de activación de 244 kJmin<sup>-1</sup> [Varhegyi y Antal, 1988]

En el caso de la hemicelulosa Varhegyi y Antal, (1989) realizaron experimentos de pirólisis en donde las velocidades de calentamiento fueron 3, 10, 20 y 80°C/min y se utilizó un método diferencial para calcular la energía de activación para el xilano obteniendo un valor de 193 kJmin<sup>-1</sup>. Las consideraciones hechas fueron que se trataba de una reacción global de primer orden compuesta por reacciones en serie y en paralelo ocurriendo de manera simultánea.

Jiang y col. [2009] estudiaron la descomposición de algunos tipos de lignina por medio de TGA y obtienen los parámetros cinéticos de degradación por medio del método de Kissinger, reportando que el orden de la reacción de descomposición global de lignina es de 1 para la mayoría de las ligninas excepto por la lignina Klason en donde se obtiene un orden de 1.5. Adicionalmente reportan que el rendimiento hacia gases (incondensables y volátiles) y residuos carbonosos depende del método de extracción de lignina en donde la lignina con menor rendimiento a gases es la Klason, mostrando una alta dependencia en el proceso de pirólisis con el método de separación de lignina. Los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de diversos tipos de lignina se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de la descomposición térmica de lignina [Jiang y col., 2010]

	Parámetros cinéticos		
	E [kJ/mol]	n	lnA [min <sup>-1</sup> ]
Lingnina álcali (madera dura)	159.5	1.07±0.11	28.50±0.13

lignina asiática (paja y hierba)	133.9	1.06±0.11	23.92±0.24
Lignina tipo Organosolv (madera dura)	144.2	1.01±0.16	25.68±0.29
Lignina Etek (Madera suave)	151.9	1.04±0.17	27.37±0.37
Lignina tipo Klason (Haya y madera dura)	151.1	1.43±0.18	26.80±0.20
Lignina tipo Klason (rizoma de yuca)	172.2	1.58±0.12	29.87±0.24
Lignina tipo Klason (tallo de yuca)	171.7	1.53±0.16	29.81±0.26
Lignina tipo Klason (mezcla de maderas suaves)	145.2	1.44±0.08	24.78±0.10
Lignina tipo Klason (sauce)	156.5	1.53±0.08	27.82±0.17

---

### 3. JUSTIFICACIÓN

Gran parte de los desechos producidos en el país provenientes del sector agroindustrial son ricos en pectina. Con el fin de implementar procesos de aprovechamiento de estas biomásas, es importante entender el mecanismo de descomposición de la pectina (rendimiento de hasta 35% en cítricos), y el efecto del grado de metilación de esta, en la distribución de los productos de pirólisis, buscando aumentar la selectividad hacia compuestos plataforma como el furfural por medio del uso de un catalizador.

### 4. HIPÓTESIS

Los enlaces glicosídicos en la cadena de pectina pueden romperse sobre un catalizador mesoporoso con acidez tipo Brønsted, en donde, un sitio ácido forma un enlace con el oxígeno de los grupos OH promoviendo las reacciones de deshidratación reduciendo barreras energéticas, además el tamaño de poro de el catalizador mesoporoso favorece las reacciones de despolimerización promoviendo la formación de furfural.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. OBJETIVO GENERAL

Aumentar la selectividad hacia furfural durante la descomposición térmica de pectina mediante el uso de un catalizador.

### 5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

#### 5.2.1. Cálculos cinéticos a partir de curvas DTG

Realizar corridas experimentales de curvas DTG de los compuestos lignocelulósicos a diferentes rampas de temperatura.

Realizar el cálculo de los parámetros cinéticos partiendo de los datos experimentales.

#### 5.2.2. Cálculos DFT

Realizar el análisis conformacional de los compuestos modelos de pectina.

Evaluar el efecto del tamaño de cadena durante los procesos de fragmentación de una cadena de pectina.

Evaluar el efecto del grado de metilación durante los procesos de despolimerización de una cadena de pectina con diferente grado de metilación.

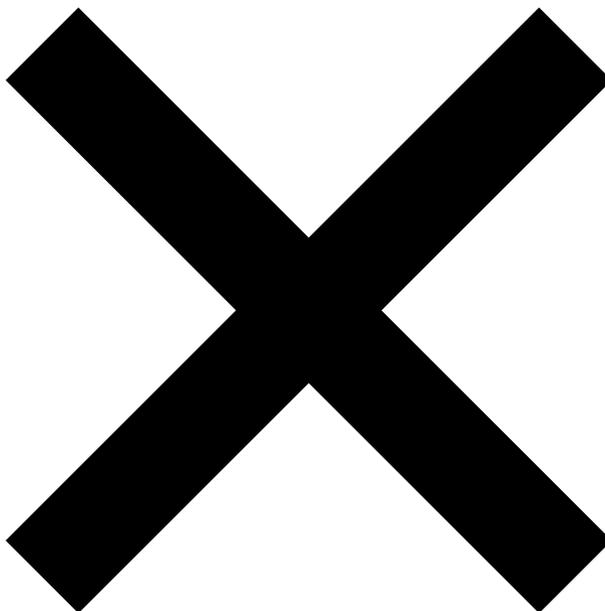
Identificar las etapas difíciles de la descomposición de pectina hacia furfural, evaluando el efecto del grado de metilación de la cadena.

Identificar un catalizador, en base a lo obtenido en la etapa anterior, que sea capaz de reducir las barreras energéticas de las etapas difíciles en la formación de furfural.

Realizar el análisis conformacional del catalizador.

Evaluar el mecanismo más estable obtenido en la etapa anterior en condiciones catalíticas.

## 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA CÁLCULOS CINÉTICOS



## 7. METODOLOGIA TEÓRICA (DFT)

La rentabilidad y viabilidad del uso de las biomásas como fuente de energía alternativa, radica meramente en el diseño de un reactor eficiente capaz de aprovechar la energía contenida dentro de la misma. En este sentido entender de manera fundamental los mecanismos de reacción que gobiernan la descomposición térmica de la biomasa resultan fundamental para así optimizar las condiciones de operación. La simulación molecular resulta ser una herramienta útil al tratar de elucidar mecanismo reacción. El paquete computacional Gaussian 09 fue utilizado para realizar los cálculos DFT como visualizador se utilizó GaussView (Caricato, Frisch, Frisch, Hiscocks, & Frisch, 2013)

### 7.1. Parámetros de simulación

La base de la simulación molecular se centra en conocer la estructura geométrica más estable y las propiedades como: energía relativa, energía absoluta, frecuencias de vibración, momento dipolo-dipolo por mencionar algunas, los resultados obtenidos

dependerán de que el método y el sistema base utilizados sean los correctos en función de lo que se pretende estudiar. Considerando lo anterior, se ha comprobado que los métodos semi-empíricos y ab initio obtienen buenos resultados en cuanto a la optimización geométrica de la estructura molecular, sin embargo, son poco precisos en el cálculo de las energías. Mientras que el híbrido DFT B3LYP (tipo de funcional) ha probado obtener buenos resultados en la optimización geométrica de la estructura molecular, además de resultados precisos para las energías. Basándose en lo anterior el método seleccionado para este estudio fue: DFT B3LYP.

Los métodos de química cuántica también son conocidos como métodos Ab Initio (Latín: *desde el inicio*) ya que se derivan de principios teóricos, fundamentalmente en la ecuación de Schrödinger. Las moléculas se consideran cargadas positivamente en el núcleo atómico rodeado por una nube de carga negativa (electrones). Este modelo depende de teoría cuántica y ecuaciones matemáticas que relacionan la interacción entre las fuerzas de atracción y repulsión que mantienen unida a la molécula.

### **Ecuación de Schrödinger**

Esta ecuación trata a las moléculas como un conjunto de un núcleo rodeado de electrones sin tomar en cuenta los enlaces entre estos. La solución a la ecuación de Schrödinger está dada por el movimiento de los electrones, lo que conduce a conocer la estructura y energía molecular y algunos otros aspectos. Sin embargo esta ecuación solo puede ser resuelta para un sistema de un electrón (átomo de Hidrógeno), así que para sistemas con un mayor número de electrones es necesario hacer algunas aproximaciones que se mencionaran más adelante.

La ecuación de Schrödinger describe la función de onda de una partícula

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(r, t) = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t}$$

En donde  $\Psi$  representa a la función de onda,  $m$  es la masa de la partícula,  $h$  es la constante de Planck y  $V$  el campo potencial donde la partícula se está moviendo,  $\nabla$  representa al operador **Laplaciano** y es equivalente a la suma de las derivadas parciales de los componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$ .

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$$

La parte de la ecuación entre corchetes es llamada operador **Hamiltoniano**

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V$$

Ya que la energía potencial no depende del tiempo, es posible aplicar la separación por variables lo que conduce a una tercera ecuación, la función de onda como el producto de de la función espacial  $\Psi(r)$  y la función de tiempo  $\tau(t)$ .

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) \tau(t)$$

Sustituyendo y reduciendo términos semejantes (espacial y tiempo) se igualan ambas partes a la constante  $E$  que representa la energía electrónica en unidades atómicas(ua.) lo que generaliza la ecuación de Schrödinger en función espacial para sistemas multinucleares y multielectrónicos

$$H\Psi(r) = E\Psi(r)$$

Existen diversas soluciones a esta ecuación y corresponden a diferentes estados estacionarios de la partícula, el estado de energía más baja es denominado estado basal.

Es necesario mencionar que el cuadrado de la función de onda ( $\Psi^2$ ) dividido por un volumen pequeño representa la probabilidad de encontrar un electrón en dicho volumen.

## Aproximación de Born-Oppenheimer

Se mencionó la necesidad de aproximaciones para la solución a la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos debido a la complejidad que esto implica.

Esta aproximación hace consideraciones en cuanto al movimiento del núcleo y de los electrones de una molécula, afirma que debido a que el movimiento del núcleo es muy lento en comparación al de los electrones, estos reaccionan instantáneamente a los cambios en la posición nuclear, por lo que la posición del electrón depende de la posición del núcleo y no de la velocidad de este. Lo cual tiene sentido ya que la masa del núcleo es notablemente mayor a la de un electrón.

Para un sistema molecular se puede representar al Hamiltoniano como:

$$H = T^{elec}(r) + T^{nucl}(R) + V^{nucl-elec}(R, r) + V^{elec}(r) + V^{nucl}(R)$$

El hamiltoniano está compuesto de un término cinético y uno de energía potencial

$$H = T + V$$

En donde la energía cinética se expresa como el gradiente cuadrado de todos los átomos en una molécula

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right)$$

Y la energía potencial se representa por la ecuación de Coulomb para fuerzas repulsivas

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}}$$

Definiendo  $\Delta r_{jk}$  como la distancia entre las partículas j y k y  $e$  como las cargas energéticas de ambas partículas (j y k) en donde para el caso de los electrones es  $-e$  mientras que para los neutrones es  $Ze$  y  $Z$  es el número atómico, redefinimos la ecuación como:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( - \sum_i^{\text{electrones}} \sum_I^{\text{núcleo}} \left( \frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{\text{electrones}} \sum_{j<i} \left( \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{\text{núcleo}} \sum_{J<I} \left( \frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right)$$

Como se ve en la ecuación el primer término corresponde a las fuerzas atractivas entre el núcleo-electrón, el segundo término corresponde a las fuerzas repulsivas entre electrones y el tercer término a las fuerzas repulsivas entre núcleos.

La expresión general para el hamiltoniano de un sistema molecular se define como:

$$H^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{electrones}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{\text{electrones}} \sum_I^{\text{núcleo}} \left( \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \right) + \sum_i^{\text{electrones}} \sum_{j<i} \left( \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_I^{\text{núcleo}} \sum_{J<I} \left( \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right)$$

Este hamiltoniano se sustituye en la ecuación de Schrödinger (1) el movimiento de los electrones en un campo en donde los neutrones se mantienen fijos

$$H^{elec} \Psi^{elec}(r, R) = E^{ef}(R) \Psi^{elec}(r, R)$$

Resolviendo esta ecuación para la función de onda electrónica se genera la función de potencial de núcleo efectivo  $E^{eff}$  el cual funciona para ciertas coordenadas asignadas al núcleo y describe la energía potencial superficial del sistema. Así este nuevo potencial se utiliza como potencial efectivo en el Hamiltoniano nuclear

$$H^{nucl} = T^{nucl}(R) + E^{ef}(R)$$

Este Hamiltoniano se utiliza en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear y describe los estados vibracionales, rotacionales y traslacionales del núcleo así que sustituyendo esta nueva ecuación se puede obtener una aproximación del espectro vibracional de las moléculas.

## DFT

Los orígenes de la teoría del funcional de la densidad electrónica se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920. La base teórica para los cálculos DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad.

Partiendo de la energía electrónica en función de diversos términos

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

En donde  $E^T$  es la energía cinética proveniente del movimiento electrónico,  $E^V$  incluye la parte atractiva (núcleo-electrones) y la parte repulsiva (núcleo-núcleo) de la energía potencial,  $E^J$  es la parte repulsiva entre electrón-electrón descrita por la ecuación de Coulomb y por último  $E^{XC}$  es el término de correlación-intercambio que incluye el resto de las interacciones entre electrones. Todos los términos anteriores excepto  $E^J$  están en función de la densidad,  $E^J$  se puede expresar como

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

La parte  $E^T + E^V + E^J$  corresponde a la energía potencial de una distribución de cargas.

El término  $E^{XC}$  toma en cuenta:

- El intercambio energético proveniente de la asimetría en la función de onda de mecánica cuántica
- Correlación dinámica entre los movimientos individuales de los electrones

En 1964 Hohenberg y Kohn demostraron que EXC se define por la densidad electrónica

$$E^{XC}(\rho) = \int (\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r}), \nabla\rho_{\alpha}(\vec{r}), \nabla\rho_{\beta}(\vec{r})) d^3\vec{r}$$

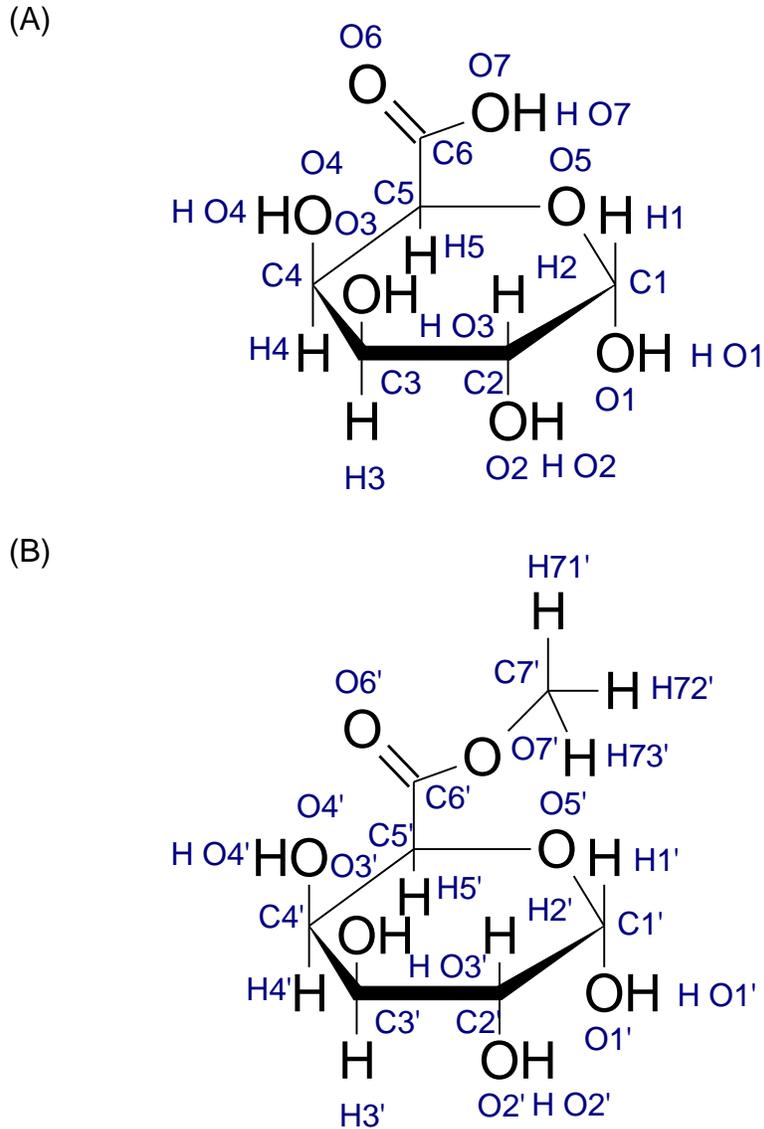
Otra aproximación para este término es el modelo híbrido de tres parámetros de Becke (B3LYP) el cual incluye el término  $E^{XC}$  de Hartree Fock y DFT.

Por otro lado, debido a la presencia de radicales, se consideró a los orbitales como capa abierta, con un sistema base 6-31 G + (d, p). Este sistema base representa los orbitales moleculares con funciones de polarización (d, p) las cuales se agregaron para representar el momento angular de los orbitales moleculares, es decir cuando se agregan funciones de polarización se le brinda mayor flexibilidad al sistema de manera que estos se pueden representar orbitales asimétricos con respecto al núcleo, esto es importante cuando se forman enlaces, ya que la presencia de “nuevos” electrones en el sistema modifica el momento angular de los orbitales que de no incluir las funciones de polarización no podría ser representado de manera precisa. Las funciones difusas (+) se agregan por la presencia de radicales, este tipo de funciones describe de manera más precisa a los electrones alejados del núcleo, por ejemplo, la presencia de carbaniones en donde los electrones de valencia cambian de posición. y es bien aceptado como un método representativo de estructuras orgánicas según Hehre [53]. Entre las consideraciones hechas dado que la descomposición de pectina a nivel experimental y subsecuente formación de furfural ocurre a 200 -250°C se representó como un modelo de cúmulos en fase gas.

## 7.2. Moléculas modelo

### 7.2.1. Monómero

La formación de la forma piranosa del ácido D-galacturónico cuyo nombre IUPAC es Ácido (2S, 3R, 4S, 5R) 2, 3, 4, 5-tetrahidroxi-6-oxo-hexanoico, ocurre por el hemiacetal formado entre OH-5 y el C del grupo aldehído en las aldohexosas. La forma más estable de los anillos formados por 6 átomos es la forma de silla. Las restricciones de la molécula modelo giran en torno a la quiralidad de los carbonos 1, 2, 3, 4 y 5. En la figura 1 se observan la identificación atómica de las unidades monoméricas de pectina, la unidad no metilada (A) y la unidad metilada (B).



*Figura 1. Nomenclatura de átomos e las unidades de pectina: (A) no metilada y (B) metilada*

La optimización de las unidades monoméricas en un polisacárido se realiza por medio de los ángulos de torsión “ $\chi$ ”, esta es una técnica estandarizada para las unidades monoméricas de polisacáridos, en donde estos ángulos se modifican de manera sistemática por medio de incrementos graduales obteniendo un cálculo de energía en

cada punto, de manera que es posible identificar la conformación más estable, es decir aquella con el mínimo energético global. En la tabla 2 se muestran los diedros que fueron modificados en este estudio para evaluar el efecto de los enlaces exocíclicos en la conformación más estable de las unidades monoméricas presentes en el polisacárido.

*Tabla 2. Nomenclatura de diedros a evaluar en los enlaces exocíclicos de las unidades monoméricas de pectina: no metiladas(A) y metiladas (B).*

<b>(A)</b>		<b>(B)</b>	
$\chi_1$	(O5-C1-O1-H O1)	$\chi_{1'}$	(O5'-C1'-O1'-H O1')
$\chi_2$	(C1-C2-O2-H O2)	$\chi_{2'}$	(C1'-C2'-O2'-H O2')
$\chi_3$	(C2-C3-O3-H O3)	$\chi_{3'}$	(C2'-C3'-O3'-H O3')
$\chi_4$	(C3-C4-O4-H O4)	$\chi_{4'}$	(C3'-C4'-O4'-H O4')
$\chi_5$	(C4-C5-C6-O6)	$\chi_{5'}$	(C4'-C5'-O6'-C6')
		$\chi_{6'}$	(C5'-C6'-O7'-C7')

Estos ángulos fueron modificados en un intervalo de 360 ° con un gradiente de 1°, es decir, por cada ángulo de torsión se obtuvieron 360 puntos.



### 7.2.2. Oligómeros

La cadena base de pectina está compuesta por tres estructuras primarias: homogalacturonano, ramnogalacturonano I y ramnogalacturonano II. La primera estructura está compuesta por unidades de ácido D galacturónico (D-Gal) unidas por un enlace glicosídico  $\alpha$ - (1 $\rightarrow$ 4), estas unidades pueden encontrarse en su forma metilada o libre de metilación. La segunda estructura es un disacárido de ácido D galacturónico y ramnosas unidas por un enlace  $\alpha$ - (1 $\rightarrow$ 2) y la tercera estructura es la más etérea en donde en el disacárido se encuentran anclados como ramificaciones otros compuestos como arabinosas, xilosas entre otros. La estructura primaria más abundante (>65%) de la pectina es el homogalacturonano, por esta razón se eligió esta estructura que en esencia es ácido poligalacturónico con un grado de metilación variante. A partir de los oligómeros de ácido D-galacturónico es posible estudiar los mecanismos de fragmentación y despolimerización y el efecto en el rendimiento de la descomposición térmica de los mismos hacia furfural.

El análisis conformacional parte de los resultados obtenidos en la etapa anterior en donde los conformeros de los monómeros con el mínimo global se unen por el enlace glicosídico y este se optimiza de manera sistemática en función de la rotación de las unidades alrededor del enlace por medio de los diedros. La orientación relativa de las unidades se puede modificar por los ángulos de torsión,  $\psi$  y  $\phi$  que se definen como  $\phi=C_1, O_1, C_4, C_5$  y  $\psi=O_5, C_1, O_1, C_4$ . Estos ángulos de torsión son modificados de manera sistemática en incrementos de 20° en un intervalo de -180 a 180°. En cada punto se hace un cálculo de energía con el método/sistema base elegido y se puede representar en un gráfico de contornos de en el espacio  $\psi/\phi$ . Existen dos maneras de representar este espacio, la primera se conoce como “superficie relajada de energía potencial” en donde la estructuras se optimizan geoméricamente sin restricciones, mientras que la segunda es necesario fijar los diedros, mientras que el resto de la molécula se encuentra relajada durante la optimización y se conoce como “superficie rígida de energía potencial”, en ambas superficies, es posible identificar las conformaciones de mínima energía y se seleccionara la conformación con el mínimo global. A partir los nuevos ángulos de torsión optimizados es posible aumentar el tamaño de cadena y evaluar su efecto en los mecanismos de fragmentación y despolimerización.

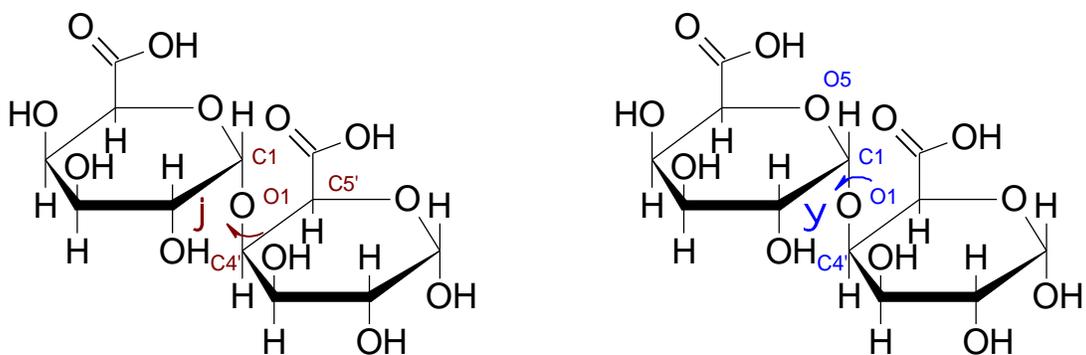


Figura 4. Enlace  $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Gal

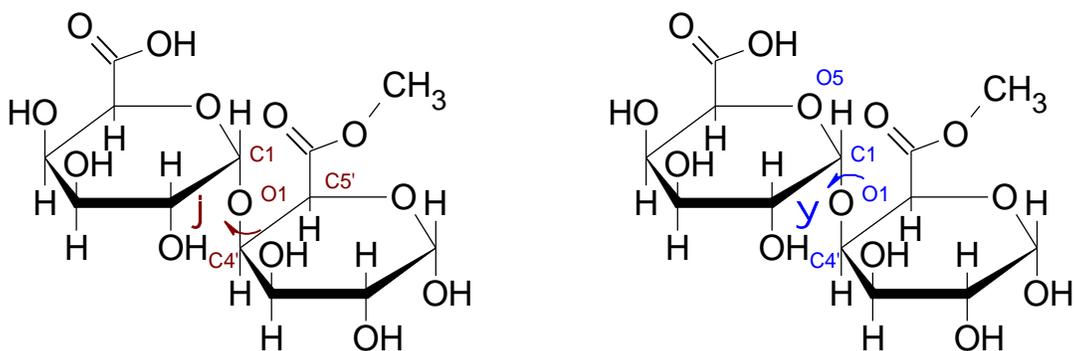


Figura 5. Enlace  $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4) -D-Gal Me

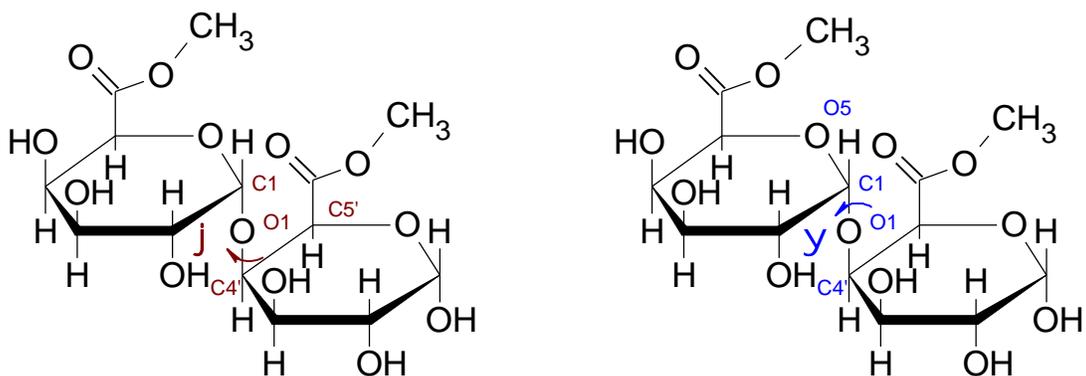


Figura 6. Enlace  $\alpha$ -D-Gal Me-(1 $\rightarrow$ 4) -D-Gal Me

En la Figura 4-6 se observan los disacáridos de  $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4) -D-Gal,  $\alpha$ -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4) -D-Gal Me y  $\alpha$ -D-Gal Me-(1 $\rightarrow$ 4) -D-Gal Me respectivamente (donde Me indica metilado), así como los ángulos de torsión que son modificados para la optimización del enlace glicosídico. Esta metodología es una técnica estandarizada para la optimización conformacional en polisacáridos [54]. Estos resultados son útiles para crear cadenas de

mayor peso molecular en donde se puede evaluar el efecto del tamaño de cadena y el efecto del grado de metilación.

### 7.2.3. Efecto del tamaño de cadena en la molécula modelo

Los mecanismos de despolimerización de la cadena fueron analizados por medio de la comparación de la energía de activación asociada al rompimiento del enlace glicosídico  $\alpha(1\rightarrow4)$  y el efecto del grado de metilación de las unidades de ácido D galacturónico así como el efecto el tamaño de la molécula, para lo anterior se realizaron optimizaciones en el enlace glicosídico considerando que existen tres posibilidades, la primera de ellas en donde dos unidades de ácido D-galacturónico libre de metilación se encuentran unidas; la segunda, donde el ácido D-galacturónico libre de metilación se encuentra unido a una unidad metilada; y la tercera en donde dos unidades de ácido D galacturónico metiladas se encuentran unidas.

### 7.3. Identificación de etapas difíciles

De manera general, durante una reacción ocurren rompimientos y formación de enlaces, es decir re-arreglos en la estructura molecular de las especies que participan en la reacción elemental. La teoría del estado de transición considera que una reacción tiene lugar cuando las moléculas chocan entre sí, formando un complejo activado también conocido como estado de transición, esta teoría asume la existencia de un tipo especial de equilibrio químico (cuasi-equilibrio) entre los reactivos y el complejo activado o estado de transición, una estructura intermedia inestable con una energía potencial alta de cuya diferencia con la energía de los reactivos, es posible obtener una energía de activación que indica que tan factible es una reacción. Una energía de activación alta indica que la barrera energética para que una reacción ocurra es alta y por tanto es poco probable que ocurra; en el caso contrario, una energía de activación baja indicará que la reacción es altamente probable. De manera que, evaluando las energías de activación involucradas en las diferentes rutas de descomposición propuestas, es posible obtener un mecanismo de descomposición para un compuesto, la validación del modelo dependerá del ajuste que tenga con los datos obtenidos de manera experimental. En este sentido, poco se conoce de los mecanismos de descomposición térmica de pectina, en la literatura hay algunas propuestas de mecanismos basados en los intermediarios que se observaron

experimentalmente, sin embargo, estas rutas no han sido analizadas por cálculos teóricos. Estos intermediarios fueron considerados para las propuestas de rutas probables. La metodología seguida para lograr este objetivo se lista a continuación:

1. Proponer diferentes rutas de descomposición.
2. Optimizar la geometría de las especies involucradas en las diferentes rutas, buscando mínimos globales de energía.
3. Realizar el cálculo de frecuencias normales de las especies involucradas en las reacciones.
4. Encontrar estados de transición entre el reactivo y los intermediarios hasta llegar al producto por medio de diferentes técnicas\*
5. Cálculo de las energías de activación por medio de la diferencia de la energía del estado de transición y la energía del reactivo inmediato.
6. Identificar las etapas difíciles

\*La optimización geométrica de las especies involucradas en las diversas rutas de descomposición de pectina, resulta ser un factor fundamental para el cálculo de las energías de activación. Una vez que la estructura geométrica de reactivo, intermediario y producto son optimizadas hasta localizar los mínimos globales de energía, es necesario localizar los estados de transición. Para localizar el estado de transición correcto de manera ideal se debería de construir una PES, dado que los tiempos de cómputo son poco prácticos se han desarrollado modelos capaces de localizar el estado de transición cuando las consideraciones hechas para el sistema son las adecuadas. Entre estos modelos uno de los más utilizados es el módulo QST2 en donde es necesario generar un archivo de entrada que contenga las estructuras optimizadas del reactivo y del producto, las consideraciones que hace este método es que las coordenadas atómicas del estado de transición se encontraran en un punto medio entre las coordenadas de los átomos de reactivo y producto, de manera que el factor más importante en esta técnica es que la etiqueta para cada átomo en el sistema sea la misma en la estructura inicial y final.

## 7.4. Efecto de catalizador

Por medio del análisis del gráfico de energía potencial de las diversas rutas de descomposición de los diferentes modelos y en función de cuál de esas rutas mejore la selectividad hacia furfural, y de la etapa limitante en este proceso se propondrán algunos catalizadores que ayuden a disminuir la barrera energética de estas etapas mejorando los rendimientos de furfural.

### 7.4.1. Modelo de SBA-15

La estructura química de SBA-15 ha sido ampliamente estudiada y se ha probado que su estructura consiste en un arreglo hexagonal de acuerdo con el patrón XRD observado por Kruk et al. (Kruk, Jaroniec, Ko, & Ryoo, 2000). Además, ha sido ampliamente reportado que la estructura en la superficie está compuesta por estructuras tetraédricas de SiO<sub>4</sub> desordenado. (Sonwane & Li, 2005).

Los parámetros estructurales de SBA-15 han mostrado un valor por medio en el enlace de Si-O de 0.1624 nm y un ángulo O-Si-O de 109.5°, estos valores fueron obtenidos por medio de la técnica de difracción de neutrones, reportados por Susman y col. (Susman et al., 1991). El valor experimental del ángulo Si-O-Si fue obtenido por <sup>29</sup>Si-NMR reportando un valor promedio de 149.9° (Malfait, Halter, & Verel, 2008). Además, la estructura en la superficie de SBA-15 fue estudiada por medio de espectroscopia RMN mostrando que las especies amorfas presentes están compuestas por anillos con 3-, 4-, 5- and 6- miembros de Si. Mediante la comparación de los parámetros estructurales obtenidos de manera experimental y los obtenidos por medio de estudios teóricos en la estructura química de la sílica amorfa en la superficie de SBA-15. En este contexto, se ha probado que los modelos monocíclicos de SiO<sub>4</sub> no son representativos debido a la diferencia de los valores obtenidos de manera teórica en comparación a los obtenidos de manera experimental. Sin embargo, los modelos bicíclicos resultan ser una opción viable (Weng et al., 2013). De acuerdo con lo reportado en referencia al tamaño de anillo de SiO<sub>4</sub> en la superficie se modelaron anillos de 3-8 miembros de Si y se realizó la optimización estructural para encontrar el modelo más estable.

Los parámetros estructurales de 7 modelos bicíclicos fueron comparados al valor experimental reportado en la literatura. Cálculos de frecuencia de vibración en todos los

modelos fueron realizados a un nivel B3LYP/6-31G+ (d,p) comparando las bandas IR que se observan en el espectro FTIR obtenido de manera experimental y las bandas de frecuencia obtenidas por los cálculos teóricos.

#### 7.4.2. Funcionalización con Al

Los materiales mesoporosos compuestos por Silicio resultan ser una atractiva alternativa como soporte catalítico, particularmente la SBA-15 debido a su alta área superficial y su estabilidad hidrotérmica brindada por el espesor de las paredes y su distribución uniforme de poro. Sin embargo, estos materiales carecen de sitios ácidos activos. Estudios previos reportados por múltiples autores han mostrado que es posible activar estos materiales por medio de la incorporación de Al en la estructura lo cual brinda acidez del tipo Brønsted acid sites debido a la sustitución isomórfica de un átomo de Si por uno de Al lo cual crea una deficiencia de carga negativa en la superficie esta diferencia en los electrones de valencia entre los átomos de Si y Al promueve la protonación del oxígeno de enlace subsecuente al sitio de sustitución. Se ha detectado la presencia de sitios activos con fuerte acidez del tipo Brønsted en materiales compuestos por Al-SBA-15 la fuerza del sitio esta relacionado con el tipo de Silanol. En tal sentido, es bien sabido que la densidad de grupos Silanol en la superficie está relacionado con la temperatura por ejemplo, arriba de los 463 K toda el agua fisisorbida se pierde promoviendo interacciones entre los grupos silanol resultando en procesos de deshidratación y que a temperaturas de 1373 K el material se encuentra completamente libre de grupos hidroxilo.

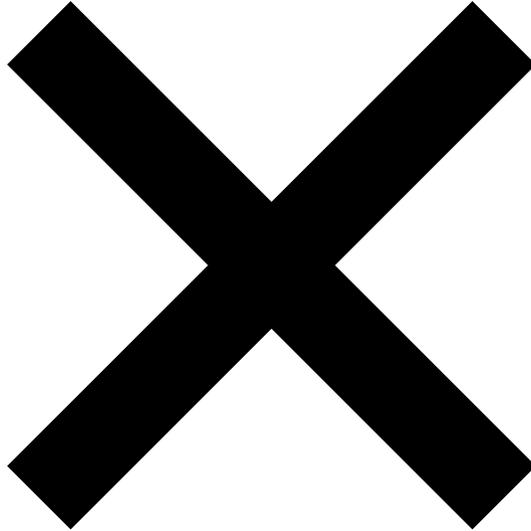
Como se mencionó anteriormente la fuerza del sitio activo depende de la naturaleza del grupo Silanol. Existen 4 tipos de enlace que los grupos silanoles pueden formar cuya nomenclatura surge de la espectroscopia de NMR de Si: Un átomo de Silicio unido a 4 Siloxanos se conoce como Q<sub>4</sub>; Los silicios del tipo Q<sub>3</sub> están unidos a un grupo hidroxilo y 3 siloxanos: el tipo de Silicio Q<sub>2</sub> esta unido a dos siloxanos y dos grupos hidroxilo; finalmente, el tipo de Silicio esta unido a 3 grupos hidroxilo y 1 siloxano. Los tipos de Silicio Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> y Q<sub>4</sub> pueden ser sustituidos. Además, cuando un grupo hidroxilo está unido a un Silicio se le conoce Silanol aislado; se denomina silanol geminal a los átomos de Silicio unidos a dos grupos hidroxilo y silanol vecinal se refiere a aquellos que forman interacciones del tipo puente de hidrógeno.

De acuerdo con lo anterior, el modelo bicíclico más estable de SBA-15 se utilizó para sustituir isomórficamente todos los átomos de Silicio (uno a la vez) para posteriormente ser protonados generando el sitio activo. Cálculos de optimización y frecuencia se realizaron al mismo nivel de teoría B3LYP/6-31 G +(d,p).

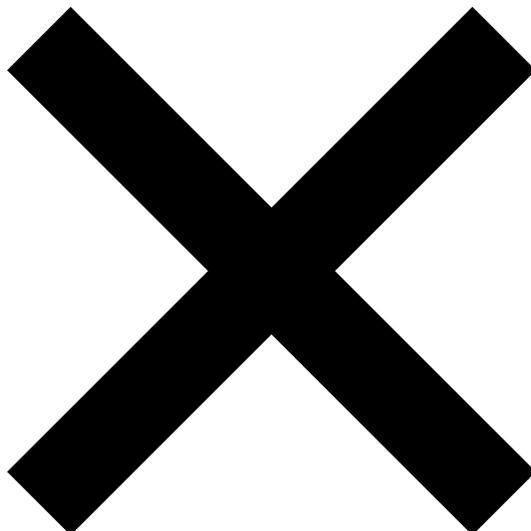
#### 7.4.3. Proceso de deshidratación de Metanol

Existen diversos métodos cuyo objetivo es cuantificar la fuerza del sitio ácido por ejemplo cálculos de frecuencia en donde frecuencias vibracionales bajas de O-H están relacionadas con sitios que muestran mayor dureza de tipo Brønsted. No obstante, estos cálculos son adecuados para modelos periódicos y no para sistemas de cúmulos. Existen otras opciones como los cálculos de energía de deprotonación (DPE) y cálculos en las energías de adsorción de moléculas pequeñas. Dado que el objetivo del uso del catalizador es reducir las barreras energéticas en los procesos de deshidratación durante la pirólisis de pectina lo cual aumenta en teoría la selectividad hacia furfural, se busca elucidar el mecanismo de deshidratación de los monómeros presentes en la cadena base de pectina, los cuales están saturados por grupos hidroxilos. Los tiempos de cómputo que esto implica son relativamente altos por el tamaño del monómero, de manera que utilizar un modelo representativo de menor tamaño como lo es metanol resulta atractivo y es aceptado por la comunidad científica.

## 8. DISCUSION DE RESULTADOS



## 9. CONCLUSIONES



## 10. BIBLIOGRAFIA

- Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., & Murzin, D. Y. (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*, 87(12), 2493–2501. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.015>
- AKAHIRA, T. (1971). Trans. Joint convention of four electrical institutes. *Res. Rep. Chiba Inst. Technol.*, 16, 22–31. Retrieved from <https://cir.nii.ac.jp/crid/1571417125949031680>
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties. *Energy and Fuels*, 26(2), 1353–1362. <http://doi.org/10.1021/ef201662x>
- Aries, R. E., Gutteridge, C. S., Laurie, W. A., Eijkel, G. B., & Boon, J. J. (1988). A Pyrolysis-Mass Spectrometry Investigation of Pectin Methylation. *Analytical Chemistry*, 60(15), 1498–1502. <http://doi.org/10.1021/ac00166a005>
- B. Goyal, H., Seal, D., & Saxena, R. (2008). *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 12). <http://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>
- Balci, S., Dogu, T., & Yucel, H. (1993). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(11), 2573–2579. <http://doi.org/10.1021/ie00023a021>
- Banyasz, J. L., Li, S., Lyons-Hart, J., & Shafer, K. H. (2001). Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. *Fuel*, 80(12), 1757–1763. [http://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00060-6](http://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00060-6)
- Blanco López, M. C., Blanco, C. G., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2002). Composition of gases released during olive stones pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(2), 313–322. [http://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00008-6](http://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00008-6)
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Caricato, M., Frisch, M. J., Frisch, A., Hiscocks, J., & Frisch, M. J. (2013). *Gaussian 09 I/Ops reference manual*. Retrieved from [http://www.gaussian.com/g\\_tech/g\\_iops/iops2.pdf](http://www.gaussian.com/g_tech/g_iops/iops2.pdf)

- Coimbra, M. A., Barros, A., Barros, M., Rutledge, D. N., & Delgadillo, I. (1998). Multivariate analysis of uronic acid and neutral sugars in whole pectic samples by FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 37(3), 241–248.  
[http://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00066-6](http://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00066-6)
- Collard, F. X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Corma Canos, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), 2411–2502.  
<http://doi.org/10.1021/cr050989d>
- Czernik, S., French, R., Feik, C., & Chornet, E. (2002). Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4209–4215.  
<http://doi.org/10.1021/ie020107q>
- Danon, B., Marcotullio, G., & de Jong, W. (2014). Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. *Green Chem.*, 16(1), 39–54. <http://doi.org/10.1039/C3GC41351A>
- de Souza, R. L., Yu, H., Rataboul, F., & Essayem, N. (2012). 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System. *Challenges*, 3(2), 212–232.  
<http://doi.org/10.3390/challe3020212>
- Demirbas, A., & Arin, G. (2002). An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471–482. <http://doi.org/10.1080/00908310252889979>
- FAO. (2009). Synonyms. *FAO JECFA Monograph 4*, 7.
- Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5), 323–328.  
<http://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
- Gnanasambandam, R., & Proctor, A. (2000). Determination of pectin degree of

- esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 68, 327–332.
- Guan, J., Cao, Q., Guo, X., & Mu, X. (2011). The mechanism of glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by metal chlorides in ionic liquid: A theoretical study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 963(2–3), 453–462.  
<http://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.11.012>
- HJ, P., JI, D., JK, J., KS, Y., JS, Y., JM, S., & YK, P. (2007). Conversion of the Pyrolytic Vapor of Radiata Pine over Zeolites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(2), 182–189. Retrieved from  
<https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=580809>
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098. <http://doi.org/10.1021/cr068360d>
- IEA. (2015). *World Energy Outlook 2015*. *World Energy Outlook 2015*.  
<http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1787/weo-2015-en>
- Iliopoulou, E. F., Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Delimitis, A., Lappas, A. A., & Triantafyllidis, K. S. (2012). Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 281–290. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.030>
- IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN) Nomenclature of glycolipids: Recommendations 1997. (1999). *Glycoconjugate Journal*, 16(1), 1–6.  
<http://doi.org/10.1023/A:1017225000910>
- Jacobsen, S. E., & Wyman, C. E. (2000). Cellulose and Hemicellulose Hydrolysis Models for Application to Current and Novel Pretreatment Processes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84–86(1–9), 81–96.  
<http://doi.org/10.1385/ABAB:84-86:1-9:81>
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. *Energies*, 5(12), 4952–5001. <http://doi.org/10.3390/en5124952>
- Kissinger, H. E. (1956). Variation of Peak Temperature With Heating Rate in DTA-Kissinger 1956.pdf, 57(4), 217–221.

- Krall, S. M., & McFeeters, R. F. (1998). Pectin Hydrolysis: Effect of Temperature, Degree of Methylation, pH, and Calcium on Hydrolysis Rates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*(4), 1311–1315.  
<http://doi.org/10.1021/jf970473y>
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, *12*(7), 1961–1968.  
<http://doi.org/10.1021/cm000164e>
- Li, H., Ren, J., Zhong, L., Sun, R., & Liang, L. (2015). Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, *176*, 242–248.  
<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.044>
- Madmen, M. A., & Feather, M. S. (1979). Michael a. madmen and milton s. feather, *70*(8121), 307–311.
- Malfait, W. J., Halter, W. E., & Verel, R. (2008). <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy of silica glass: T1 relaxation and constraints on the Si-O-Si bond angle distribution. *Chemical Geology*, *256*(3–4), 269–277. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.048>
- Manyà, J. J., Velo, E., & Puigjaner, L. (2003). Kinetics of biomass pyrolysis: A reformulated three-parallel-reactions model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *42*(3), 434–441. <http://doi.org/10.1021/ie020218p>
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & López Granados, M. (2016). Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ. Sci.*, *9*(4), 1144–1189.  
<http://doi.org/10.1039/C5EE02666K>
- Matsuoka, S., Kawamoto, H., & Saka, S. (2014). What is active cellulose in pyrolysis? An approach based on reactivity of cellulose reducing end. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *106*, 138–146. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.011>
- McCusker, L. B., & Baerlocher, C. (2001). Chapter 3 Zeolite structures. In H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, & J. C. B. T.-S. in S. S. and C. Jansen (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Vol. 137, pp. 37–67). Elsevier.  
[http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80244-5](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80244-5)
- Ooi, Y.-S., Zakaria, R., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2004). Hydrothermal stability and

- catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15. *Catalysis Communications*, 5(8), 441–445.  
<http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.05.011>
- Orio, M., Pantazis, D. a, & Neese, F. (2001). Density functional theory. *Photosynthesis Research*, 102(2–3), 443–453. <http://doi.org/10.1007/s11120-009-9404-8>
- Qu, T., Guo, W., Shen, L., Xiao, J., & Zhao, K. (2011). Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(18), 10424–10433.  
<http://doi.org/10.1021/ie1025453>
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., ... Tschaplinski, T. (2006). The Path Forward for Biofuels and Biomaterials\r10.1126/science.1114736. *Science*, 311(5760), 484–489.  
<http://doi.org/10.1126/science.1114736>
- Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilar, K. C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75(8), 987–998. [http://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](http://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0)
- Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. M., & Afonso, C. A. M. (2011). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. *Green Chemistry*, 13(4), 754.  
<http://doi.org/10.1039/c0gc00401d>
- Scheirs, J., Camino, G., & Tumiatti, W. (2001). Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *European Polymer Journal*, 37(5), 933–942.  
[http://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00211-1](http://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00211-1)
- SCHMELTZ, I., & SCHLOTZHAUER, W. S. (1968). Benzo[a]pyrene, Phenols and other Products from Pyrolysis of the Cigarette Additive, (d,l)-Menthol. *Nature*, 219, 370. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/219370b0>
- Serrano, D. P., Aguado, J., & Escola, J. M. (2000). Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(5), 1177–1184. <http://doi.org/10.1021/ie9906363>
- Shafizadeh, F., Furneaux, R., G. Cochran, T., P. Scholl, J., & Sakai, Y. (1979). *Production of Levoglucosan and Glucose from Pyrolysis of Cellulosic Materials*.

- Journal of Applied Polymer Science* (Vol. 23).  
<http://doi.org/10.1002/app.1979.070231209>
- Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Geoffrey Chan, W., & Hajaligol, M. R. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11), 1469–1482. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>
- Shim, H. S., Hajaligol, M. R., & Baliga, V. L. (2004). Oxidation behavior of biomass chars: Pectin and *Populus deltoides*. *Fuel*, 83(11–12), 1495–1503.  
<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.017>
- Sonwane, C. G., & Li, Q. (2005). Molecular simulation of RMM: Ordered mesoporous SBA-15 type material having microporous ZSM-5 walls. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(38), 17993–17997. <http://doi.org/10.1021/jp053360n>
- Susman, S., Volin, K. J., Price, D. L., Grimsditch, M., Rino, J. P., Kalia, R. K., ... Liebermann, R. C. (1991). Intermediate-range order in permanently densified vitreous  $\text{SiO}_2$ : A neutron-diffraction and molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 43(1), 1194–1197. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1194>
- Twaiq, F. A. A., Mohamad, A. R., & Bhatia, S. (2004). Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Processing Technology*, 85(11), 1283–1300.  
<http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.08.003>
- Twaiq, F. A., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2003). Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, 64(1–3), 95–107.  
<http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.06.001>
- Valdez-Vazquez, I., Acevedo-Benítez, J. A., & Hernández-Santiago, C. (2010). Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 2147–2153.  
<http://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.034>
- Valle, B., Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Olazar, M., & Bilbao, J. (2010). Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Energy and Fuels*, 24(3), 2060–2070.  
<http://doi.org/10.1021/ef901231j>

- Wang, L., Zhang, J., Yi, X., Zheng, A., Deng, F., Chen, C., ... Xiao, F. S. (2015). Mesoporous ZSM-5 zeolite-supported ru nanoparticles as highly efficient catalysts for upgrading phenolic biomolecules. *ACS Catalysis*, 5(5), 2727–2734. <http://doi.org/10.1021/acscatal.5b00083>
- Wang, Z., Wang, D., Zhao, Z., Chen, Y., & Lan, J. (2011). A DFT study of the structural units in SBA-15 mesoporous molecular sieve. *Computational and Theoretical Chemistry*, 963(2–3), 403–411. <http://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.11.004>
- Weng, J., Jia, L., Wang, Y., Sun, S., Tang, X., Zhou, Z., ... Qi, F. (2013). Pyrolysis study of poplar biomass by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(2), 2347–2354. <http://doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.077>
- Willats, W. G. T., McCartney, L., Mackie, W., & Knox, J. P. (2001). Pectin: cell biology and prospects for functional analysis. *Plant Molecular Biology*, 47(1), 9–27. <http://doi.org/10.1023/A:1010662911148>
- Wu, W., Cai, J., & Liu, R. (2013). Isoconversional kinetic analysis of distributed activation energy model processes for pyrolysis of solid fuels. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(40), 14376–14383. <http://doi.org/10.1021/ie4021123>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Zhang, M., Geng, Z., & Yu, Y. (2015). *Density Functional Theory (DFT) Study on the Pyrolysis of Cellulose: The Pyran Ring Breaking Mechanism*. *Computational and Theoretical Chemistry* (Vol. 1067). <http://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.001>
- Zhang, Y., Liu, C., & Chen, X. (2015). Unveiling the initial pyrolytic mechanisms of cellulose by DFT study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 621–629. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.010>
- Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L. J. (2017). Corrigendum to: A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis (10.1002/ente.201600327). *Energy Technology*, 5(1), 216. <http://doi.org/10.1002/ente.201600667>

## Anexo A.

### Artículo publicado, versión previa a la publicación.

Original Paper | [Published: 07 August 2022](#)

## Theoretical Study on the Brønsted Acidity of Al Doped SBA-15 for Methanol Dehydration as a Reaction Analog for the Transformation of Pectin to Furfural

[Paulina Rocha-Sánchez](#) & [María-Guadalupe Cárdenas-Galindo](#) 

[Topics in Catalysis](#) **65**, 1482–1494 (2022) | [Cite this article](#)

**142** Accesses | [Metrics](#)

### Abstract

The most likely routes for the thermal decomposition of biomass derived D-galacturonic acid leading to furfural were analyzed through comparison of the activation energy barriers associated with possible kinetic pathways. Dehydration steps were associated with significant activation barriers. The effect of a mesoporous catalyst with Brønsted acidity such as Al-SBA-15 was analyzed. The chemical structure of SBA-15 was optimized by means of a comparison from the experimental structural data previously reported in literature and the structural parameters obtained from DFT calculations at B<sub>3</sub>LYP/6–31 + G (d, p) level of several catalyst surface models. The bicyclic model structure obtained proved to be representative of framework species in SBA-15. The isomorphic substitution of Al in the SBA-15 model structure was made in order to generate Brønsted acidity. The acidity was studied for the dehydration of methanol, this reaction being representative of the dehydration processes that occur in biomass transformation to furfural. A higher Brønsted acidity strength was observed in free silanol type (Q<sup>3</sup>) and geminal silanol type (Q<sup>2</sup>) sites, formed by the isomorphic Al substitution of Si.