

Catálisis y Biomasa: Una Dupla Prometedora para la Producción de Energía Renovable

Lucero González Sebastián
Química Inorgánica, Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México

BIOMASA



Resumen

La biomasa, que incluye materiales orgánicos como residuos agrícolas, forestales y de alimentos, constituye una fuente valiosa de energía renovable debido a su abundancia y capacidad de regeneración. La transformación catalítica de la biomasa representa una prometedora vía para aprovechar este recurso renovable y contribuir a la mitigación del cambio climático y el desarrollo sostenible. Sin embargo, su conversión eficiente en energía utilizable presenta desafíos debido a su estructura compleja.

Por lo general, la transformación de la biomasa requiere el uso de catalizadores que faciliten las reacciones químicas necesarias para descomponer y transformar sus componentes en productos útiles, como biocombustibles y productos químicos de alto valor agregado. La función de estos catalizadores es acelerar la velocidad de las reacciones, reducir las temperaturas y presiones requeridas y dirigir la selectividad de los productos.

La investigación en este campo se enfoca en desarrollar catalizadores más activos, selectivos y estables, que permitan el aprovechamiento de la biomasa como un recurso de energía renovable para avanzar hacia una economía más sostenible.

Palabras clave: Biomasa, Energía Renovable, Catálisis, Biocombustibles.

Abstract

Biomass comprises organic materials such as agricultural, forestry, and food waste, making it a valuable source of renewable energy due to its abundance and regenerative capacity. The catalytic activation of biomass represents a promising pathway to generate renewable energy and contri-

bute to climate change mitigation and sustainable development. However, efficiently converting biomass into usable energy poses challenges due to its complex structure.

Typically, biomass activation requires catalysts to facilitate its degradation and transformation into useful products, such as biofuels and high-value-added chemicals. The main function of these catalysts is to accelerate reaction rates, reduce required temperatures and pressures, and enhance reaction selectivity.

Research in this field focuses on developing catalysts that are more active, selective, and stable, thereby utilizing biomass as a renewable resource and advancing towards a more sustainable economy.

Keywords: Biomass, Renewable Energy, Catalysis, Biofuels.

1. Introducción

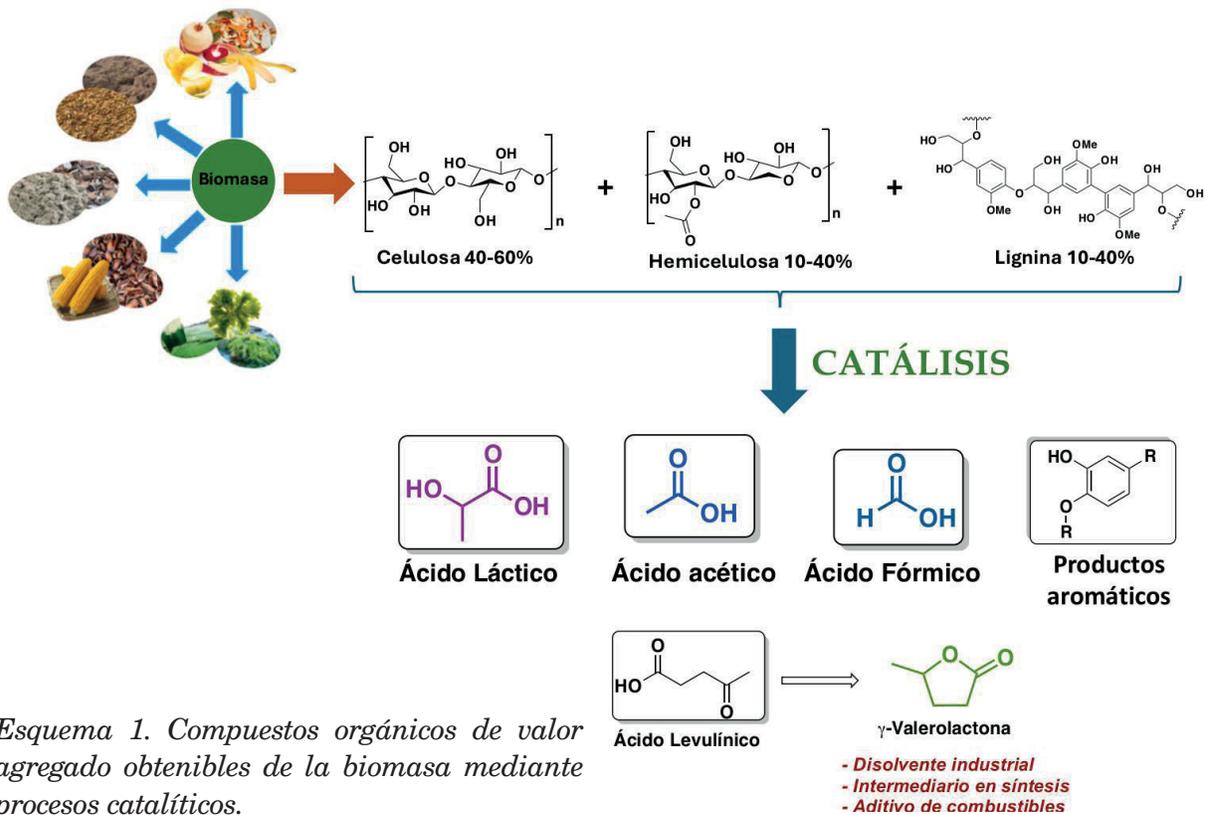
En la actualidad el petróleo es el principal recurso de carbono no renovable y ha desempeñado un papel fundamental en la historia moderna, impulsando el desarrollo económico, industrial y tecnológico. Esta valiosa materia prima, compuesta principalmente por hidrocarburos, ha sido aprovechada en una amplia gama de aplicaciones, desde la generación de energía y el transporte hasta la fabricación de productos químicos y diversos materiales. Sin embargo, el uso excesivo de este combustible ha provocado su agotamiento gradual, generando una preocupación creciente debido a la incertidumbre sobre su disponibilidad en los próximos años. Además, el deterioro ambiental causado por la combustión de este recurso ha motivado la búsqueda de energías alternativas a la de los combustibles fósiles para garantizar un suministro sostenible y

seguro de energía para las generaciones futuras.(Cherubini, 2010)

En este contexto las energías renovables, como la solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y biomasa, han surgido como una alternativa prometedora para abordar la escasez de petróleo, ofreciendo una fuente de energía abundante, limpia y sostenible. En particular, la biomasa, obtenida de plantas, cultivos agrícolas, desechos forestales y residuos orgánicos, se perfila como un posible reemplazo del petróleo y se anticipa que será la principal materia prima en la producción de biocombustibles y productos químicos.(Valentini et al., 2019)

Aunque se han explorado diversos enfoques para activar la biomasa, estos procedimientos aún presentan desafíos debido a su baja selectividad y a las altas temperaturas y presiones necesarias.(Hayes, 2009)

En este contexto, el uso de catalizadores metálicos ha surgido como una alternativa prometedora para la producción de combustibles y compuestos químicos fundamentales para la industria a partir de un recurso renovable.(Hijazi et al., 2022; Yang et al., 2022) Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores eficientes es clave para la generación de energías renovables. Es por ello que la presente línea de investigación se enfoca en el desarrollo tecnológico de sistemas catalíticos innovadores para la valorización de la biomasa, abordando dos problemas actuales: establecer un método eficiente para producir energía a partir de desechos orgánicos, proporcionando una alternativa sostenible ante la inminente crisis petrolera, y mitigar la contaminación derivada del exceso de desechos urbanos, fortaleciendo así la investigación que se desarrolla en la UAM Iztapalapa y el conocimiento en este campo.



Esquema 1. Compuestos orgánicos de valor agregado obtenibles de la biomasa mediante procesos catalíticos.

2. La biomasa como fuente de energía renovable

La biomasa se compone de tres polímeros orgánicos: celulosa (40-50%), lignina (15-30%) y hemicelulosa (20-30%), y su aprovechamiento para la generación de compuestos químicos de alto valor agregado es esencial para alcanzar la sostenibilidad. (Lin et al., 2021) Por ejemplo, a partir de la celulosa se puede obtener ácido levulínico (AL), que es la materia prima para la síntesis de γ -valerolactona (GVL). La GVL es un compuesto fundamental en las industrias de poliésteres y bioplásticos, así como un aditivo para combustibles de gasolina y diésel. (Wright & Palkovits, 2012) Además, se pueden obtener otros compuestos de uso industrial, como ácido fórmico, productos aromáticos, ácido acético, entre otros, Esquema 1. A pesar de que los polímeros orgánicos presentes en la biomasa contienen una cantidad significativa de carbono, hidrógeno y oxígeno, es necesario activarlos para que puedan ser utilizados como fuente de energía. Esto implica fragmentarlos mediante la ruptura de enlaces, un proceso que se puede lograr mediante el uso de catalizadores diseñados específicamente para llevar a cabo este tipo de reacciones. (Rose & Palkovits, 2011)

3. Catálisis

En la actualidad, el desarrollo de tecnologías eficientes para la construcción de bloques orgánicos, materias primas, a través de sistemas catalíticos es fundamental para la química sostenible. Esto no solo es importante desde el punto de vista académico, sino que, debido a su creciente aplicación en síntesis orgánica, materiales y química medicinal, el interés por su escalado a nivel industrial se ha convertido en una prioridad.

La catálisis es un proceso en el cual un catalizador acelera la velocidad de una reacción

química con una menor energía de activación al interactuar con los reactivos para formar intermedios de reacción, Figura 1.

Los catalizadores se pueden clasificar en dos categorías principales: homogéneos y heterogéneos. En la catálisis homogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa, lo que facilita su interacción. En cambio, en la catálisis heterogénea, el catalizador está presente en una fase diferente a la de los reactivos, lo que puede implicar una superficie sólida activa en contacto con una fase gaseosa o líquida. Cada tipo de catálisis ofrece ventajas y desventajas y el empleo de cada una de estas dependerá del proceso específico que se desea abordar. Sin embargo, la comprensión de los mecanismos de acción de cada tipo de catálisis es fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones en la síntesis de productos químicos, la producción de energía y la protección del medio ambiente. (Wang et al., 2024)

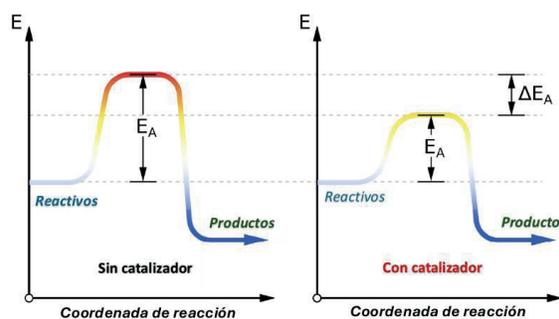


Figura 1. Progreso de una reacción sin y con catalizador.

4. Procesos de hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación y las reacciones de transferencia de hidrógeno son procesos químicos que implican la adición de hidrógeno a un compuesto orgánico insaturado, en presencia de un catalizador, Esquema 2. La principal di-



Esquema 2. Procesos de hidrogenación y transferencia de hidrógeno.

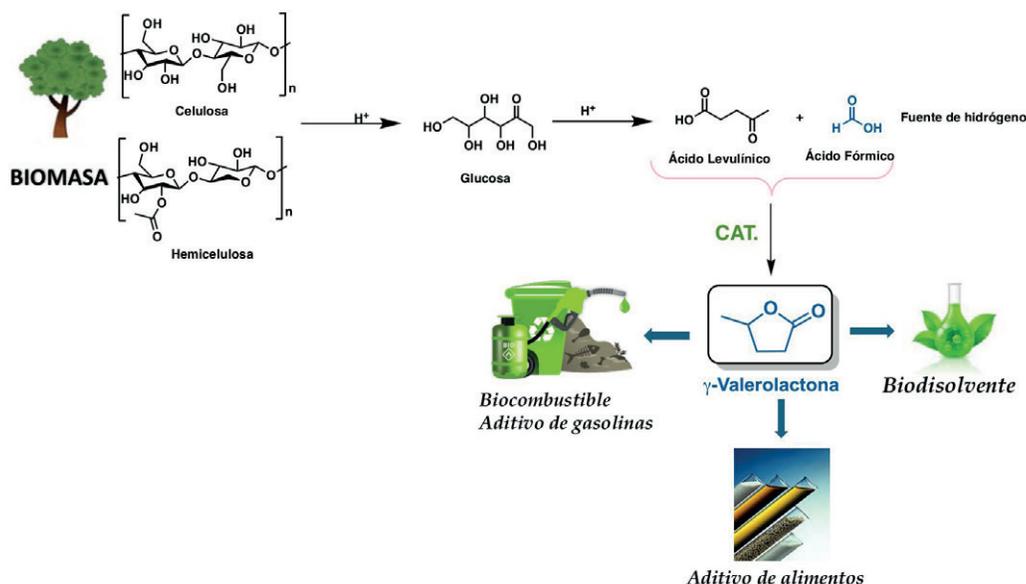
ferencia entre estos dos procesos es que en la hidrogenación catalítica se utiliza H_2 , mientras que en las reacciones de transferencia de hidrógeno se utilizan moléculas capaces de donar o transferir hidrógeno a otro compuesto. Las reacciones de transferencia de hidrógeno ofrecen una alternativa versátil a la hidrogenación catalítica convencional, ya que evitan el uso de hidrógeno molecular, el cual es altamente inflamable y su manejo y almacenamiento resultan peligrosos y costosos. Además, estas reacciones, por lo general, se llevan a cabo a temperaturas y presiones más suaves, lo que reduce los costos de operación y hace que sean más selectivas. (Eppinger & Huang, 2017)

5. Sistemas catalíticos para la obtención de biocombustibles a partir de la biomasa

Cada año se producen más de 4.000 millones de toneladas de biomasa, y su conversión en moléculas plataforma como el ácido levulínico ha sido fundamental para hacer realidad la sostenibilidad. El ácido levulínico puede obtenerse mediante la conversión de celulosa y hemicelulosa catalizada por ácidos. Por otro lado, la hidrogenación del AL para producir γ -valerolactona se considera un puente entre la biorrefinería y la industria petrolera

tradicional. La GVL se utiliza ampliamente como aditivo para combustibles y gasolina, como biodisolvente e intermediario en la síntesis de compuestos químicos. Generalmente, la hidrogenación del AL se consigue utilizando H_2 o moléculas donadoras de hidrógeno como alcoholes secundarios o ácido fórmico, en presencia de un catalizador. En particular, el ácido fórmico representa una fuente de H_2 (4,4 wt% H_2) y además éste se produce de forma estequiométrica con el ácido levulínico a partir de derivados de la biomasa, Esquema 3. Así, con el objetivo de generar un proceso más rentable y racionalizado para producir GVL, se han diseñado una serie de metodologías catalíticas para activar el ácido fórmico y generar H_2 , el cual pueda ser utilizado para llevar a cabo la hidrogenación del AL in situ, mejorando la economía atómica y evitando la separación del AL de la mezcla de reacción.

Hasta ahora, la hidrogenación del AL utilizando ácido fórmico se ha desarrollado con diversos catalizadores metálicos. En particular, los catalizadores basados en rutenio han recibido mucha atención debido a su alta eficiencia en la activación del ácido fórmico (AF) y su posterior uso como fuente directa de hidrógeno en la conversión de LA en GVL. (Hijazi et al., 2022)



Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de la γ -valerolactona a partir de la biomasa.

Cabe mencionar que la velocidad de producción y, por ende, el rendimiento de la GVL dependen en gran medida de la estructura y el entorno químico de los sitios activos del catalizador, como ha sido evidenciado por diversos estudios sobre el mecanismo de la reacción de hidrogenación catalítica del AL. Tomando como referencia dichos estudios, se ha desarrollado un proceso eficiente y respetuoso con el medio ambiente para hidrogenar ácido levulínico con ácido fórmico y obtener GVL de forma selectiva utilizando dos catalizadores a base de rutenio: I) heterogéneo y II) homogéneo, los cuales han sido específicamente diseñados para este tipo de procesos.

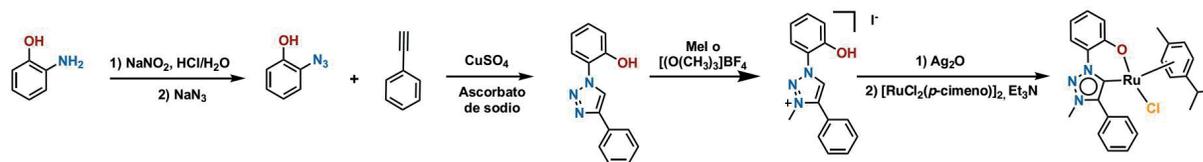
5.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores I y II

I. El óxido mixto de rutenio, magnesio y aluminio, catalizador I (Figura 2), fue sintetizado por la técnica de coprecipitación en una proporción de 3:1 M^{2+}/M^{3+} , utilizando las sales de $RuCl_3$, $Al(NO_3)_3$ y $Mg(NO_3)_2$, así como una disolución básica de $Na_2CO_3/NaOH$. El producto obtenido fue un sólido negro que se calcinó durante 6 horas a 550 °C.

II. El catalizador II (Figura 2) se sintetizó en cuatro pasos. En primer lugar, el 2-aminofenol fue tratado con $NaNO_2/HCl$ y NaN_3 , lo que generó el 2-azidofenol.



Figura 2. Estructuras del óxido mixto de Mg/Al/Ru (catalizador heterogéneo, I) y del compuesto de rutenio coordinado a un ligando bidentado (catalizador homogéneo, II).



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención del catalizador II.

Posteriormente, el 2-azidofenol se hizo reaccionar con acetileno en presencia de CuSO_4 y ascorbato, produciendo el ligante con el grupo triazol, el cual fue purificado mediante una columna cromatográfica. Los triazoles son compuestos heterocíclicos que contienen un anillo de cinco miembros compuesto por dos átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno. Los triazoles, entre otras aplicaciones, son usados como ligantes versátiles en la síntesis de complejos metálicos. En el tercer paso, el ligante con triazol se metiló con MeI, formando la sal de triazol. Finalmente, el catalizador II se obtuvo mediante el tratamiento de la sal de triazol con Ag_2O y una reacción de transmetalación con el precursor $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ y Et_3N con un rendimiento del 63%.

La caracterización del catalizador I se llevó a cabo mediante diversas técnicas:

- **Difracción de rayos X de polvos (DRX):** Esta técnica estudia la estructura cristalina de los materiales sólidos generando un patrón de difracción característico por la interacción de los rayos X con los átomos de un cristal. En la Figura 3E se presentan los patrones de difracción de rayos X del catalizador I (óxido mixto de rutenio) en los cuales se observan picos en los ángulos 2θ de 43.3° y 62.6° , correspondientes a la difracción

de los planos (200) y (220), respectivamente, lo que indica que la estructura cristalina del catalizador I es cúbica.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM):** Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de un material, por lo que se estudia la morfología. Cuando el SEM se combina con un detector de energía dispersiva (EDS), se puede llevar a cabo un análisis elemental semicuantitativo, es decir, se pueden determinar los elementos presentes en la muestra. En la Figura 3A se presenta la micrografía del catalizador I, observándose micropartículas laminares. La espectroscopía de absorción de rayos X por energía dispersiva (EDS) reveló la presencia de los elementos Ru, Mg, Al y O en el material (Figura 3C).
- **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):** Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, donde los rayos X que inciden sobre una muestra provocan la emisión de electrones fotoeléctricos, lo que permite analizar la superficie de un material para estudiar la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos químicos, entre otras propiedades. En la Figura 3D se muestra el espectro XPS del catalizador I, mediante el cual se determinó su composición

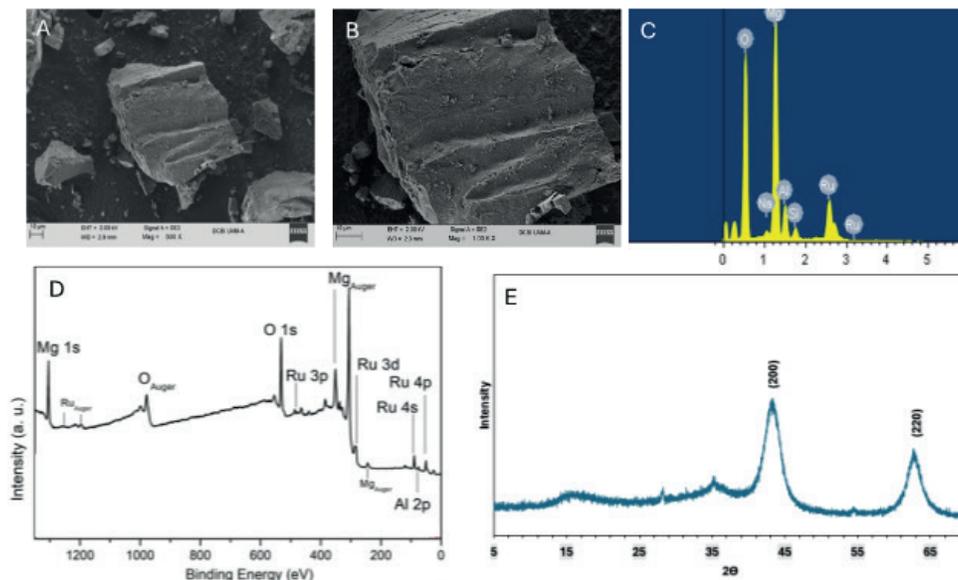


Figura 3. (A y B) Imágenes SEM, (C) patrón EDS, (D) espectro XPS completo y (E) patrón de DRX del catalizador I.

química y los estados de oxidación de los elementos presentes, encontrándose Al^{3+} , Mg^{2+} y Ru en dos estados de oxidación: Ru^{4+} y Ru^{2+} . El contenido total de Ru, Al, Mg y O fue del 2.2%, 5.7%, 61.8% y 30.9%, respectivamente.

El catalizador II se obtuvo como un sólido naranja y fue completamente caracterizado en disolución mediante RMN, espectrometría de masas y en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

- **Resonancia Magnética Nuclear (RMN):** Esta técnica espectroscópica se utiliza para determinar la estructura molecular y se basa en las propiedades magnéticas de ciertos núcleos atómicos, por ejemplo, protón y carbono trece. En la Figura 4B se presenta el espectro de RMN de ^1H para II, en el cual se observa un singlete en 4 ppm asignado al metilo del triazol (H12). Las señales del p-cimeno coordinado $\eta^6\text{-Ru}$ se observan como dos dobletes en 0.93 y 0.84 ppm, un singlete (H5) en 1.83 ppm, un septeto (H2)

en 2.3 ppm y 4 señales de los protones del anillo aromático en el intervalo de 4-5.5 ppm. Adicionalmente, en el espectro se observan señales en la región de 6.5-8 ppm que integran para 9 hidrógenos, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos del ligante con la sal de triazolío.

- **Espectrometría de masas (MS):** Esta técnica analítica se utiliza para medir la relación masa-carga (m/z) de iones y permite la identificación y cuantificación de compuestos químicos mediante la medición de sus masas. A través de esta técnica se determinó el ion molecular del catalizador II en 519.1042 $[(\text{M}-\text{Cl})]^+$, el cual corresponde con la estructura propuesta.
- **Difracción de rayos X de monocristal:** Esta técnica analítica se emplea para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal en tres dimensiones y se basa en la difracción de rayos X por los átomos en un cristal, permitiendo

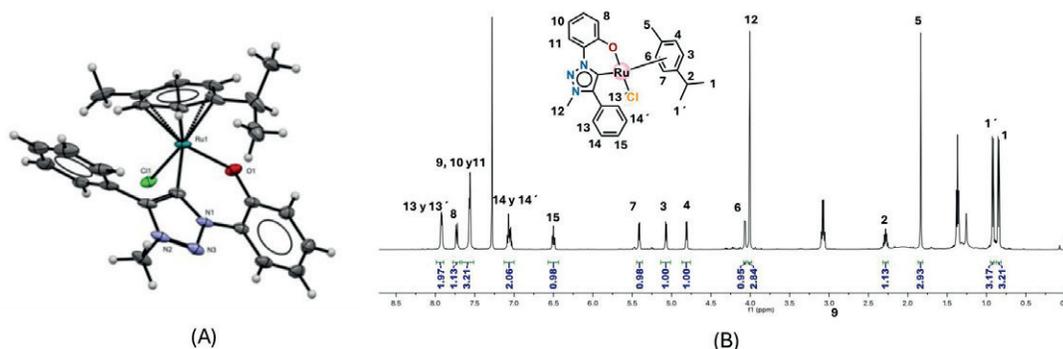


Figura 4. (A) Estructura molecular del catalizador II, donde los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50%. (B) Espectro de RMN de ^1H para el compuesto II en CDCl_3 .

obtener una imagen detallada de la disposición de los átomos dentro del cristal. En la Figura 4A se muestra la estructura del compuesto II obtenida por difracción de rayos X de monocristal, observándose un complejo de medio sándwich, con una geometría alrededor del rutenio pseudo-tetraédrica. A través de este análisis se confirmó la conectividad de la molécula de la sal de triazolío a través del carbono C2 y el brazo colgante de fenolato con el centro metálico de rutenio.

5.2 Obtención de la γ -valerolactona (GVL) a partir de ácido levulinico y ácido fórmico con los catalizadores I y II

La actividad catalítica de I y II fue evaluada en la reacción de hidrogenación del

ácido levulinico con ácido fórmico, ambos provenientes de la descomposición ácida de la glucosa, un carbohidrato derivado de la biomasa. Cabe mencionar que debido a la estabilidad de I y II esta reacción catalítica no requiere del empleo de un gas inerte como Ar, He, o N_2 para presurizar el sistema o prevenir la desactivación de los catalizadores, que normalmente se requiere en este tipo de reacciones. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de reacción óptimas para cada uno de los sistemas. En general, con ambos catalizadores se obtienen altos rendimientos y una alta selectividad hacia la GVL. Sin embargo, existen ventajas y desventajas entre el catalizador heterogéneo y el homogéneo. Por ejemplo, con el catalizador I no se requiere el empleo de una base, ya que el catalizador posee bases de

Entrada	Catalizador (mol % Ru)	Base	Disolvente	T (°C)	t(h)	Conv. (%)
1	I (0.1 mol%)	Ninguna	H_2O	160	1.5	91
2	II (0.01 mol %)	Et_3N	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	130	12	96

Tabla 1. Actividad catalítica de los compuestos I y II en la reacción de hidrogenación de ácido levulinico (AL) para la obtención de γ -valerolactona (GVL).

Brønsted-Lowry en su estructura. Además, en el proceso catalítico se emplea agua como disolvente, y el catalizador puede reciclarse hasta 4 veces. Por otro lado, en el proceso catalizado con II, se realiza a una temperatura más baja pero requiere una base y una mezcla de agua y tetrahidrofurano como disolvente, y el catalizador no puede recuperarse, por lo que no es reciclable.

6. Conclusiones y perspectivas

Es evidente que los avances alcanzados en las últimas dos décadas en el campo de la catálisis tienen el potencial de impulsar una economía circular mediante la utilización de residuos orgánicos y el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos que permitan procesos reversibles. Sin embargo, la perspectiva presentada anteriormente muestra claramente una amplia gama de oportunidades para el desarrollo futuro de catalizadores más eficientes y selectivos, los cuales son fundamentales para romper las estructuras de los componentes de la biomasa y obtener productos deseados. Por lo tanto, el diseño de catalizadores con múltiples sitios activos emerge como una estrategia prometedora para la producción selectiva de biocombustibles a partir de biomasa celulósica, por ejemplo, los catalizadores multifuncionales, tales como aquellos con propiedades magnéticas, ácido-base y fotocatalíticas, podrían ser clave para convertir la biomasa en energía renovable en un solo paso. Sin embargo, el gran desafío radica en trasladar estas conversiones del laboratorio a la escala industrial. Para lograrlo, se requiere una investigación exhaustiva sobre los mecanismos catalíticos a nivel molecular, la evaluación del impacto ambiental y la viabilidad económica en diferentes escalas, lo cual se plantea como una línea de investigación a desarrollar en el departamento de química de la UAM-I. Sin duda, seremos testigos de estos avances en los próximos años.

7. Referencias

- Cherubini, F., The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals., *Energy Convers. and Manag.*, 51(7), 1412–1421, 2010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>
- Eppinger, J., & Huang, K.-W., Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. *ACS Energy Lett.*, 2(1), 188–195, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00574>
- Hayes, D. J., An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catal. Today*, 145(1), 138–151, 2009. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.017>
- Hijazi, A., Khalaf, N., Kwapinski, W., & Leahy, J. J., Catalytic valorisation of biomass levulinic acid into gamma valerolactone using formic acid as a H₂ donor: a critical review. *RSC Advances*, 12(22), 13673–13694, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2RA01379G>
- Lin, L., Han, X., Han, B., & Yang, S., Emerging heterogeneous catalysts for biomass conversion: studies of the reaction mechanism. *Chem. Soc. Rev.*, 50(20), 11270–11292, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1CS00039J>
- Rose, M., & Palkovits, R., Cellulose-Based Sustainable Polymers: State of the Art and Future Trends. *Macromol. Rapid Commun.*, 32(17), 1299–1311, 2011. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.201100230>
- Valentini, F., Kozell, V., Petrucci, C., Marrocchi, A., Gu, Y., Gelman, D., & Vaccaro, L., Formic acid a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass

upgrading. *Energy Environ. Sci.*, 12(9), 2646–2664, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9EE01747J>

Wang, K., Horlyck, J., An, N., & Voutchkova-Kostal, A., Homogeneous vs. heterogeneous catalysts for acceptorless dehydrogenation of biomass-derived glycerol and ethanol towards circular chemistry. *Green Chem.*, 26(7), 3546–3564, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3GC04378A>

Wright, W. R. H., & Palkovits, R., Deve-

lopment of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ChemSusChem*, 5(9), 1657–1667, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201200111>

Yang, Y., Sun, Y., & Luo, X., The Relationship between Structure and Catalytic Activity-Stability of Non-Precious Metal-Based Catalysts towards Levulinic Acid Hydrogenation to γ -Valerolactone: A Review. *Energies*, 15(21), 8093, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15218093>