

Interacción molecular de líquidos iónicos con dímeros de lignina

Diana Lucía Campa-Guevara ¹, Nohra V. Gallardo Rivas ¹, Leonor Angélica Guerrero-Zúñiga ², Isidoro García-Cruz ^{2,*}

¹ Laboratorio, 1División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ave. 1º de Mayo y Sor Juana I. De la Cruz Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, 89440, México.

² Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col. San Bartolo Atepehuacán, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, 07730, México.

* Autor de correspondencia: igarcia@imp.mx; Tel.: +52 5513629299

Recibido: 23 de abril de 2021 Aceptado: 3 de mayo de 2021

Resumen: La biomasa es una alternativa al empleo de combustibles fósiles. Está constituida principalmente de residuos agrícolas y forestales. Los componentes principales de la biomasa son la celulosa, la hemicelulosa y la ligninacelulosa (Li, 2015). Debido a la estructura de la lignina y a sus propiedades químicas, se pueden obtener productos químicos a base de compuestos aromáticos y combustibles (Sangha, 2012). Sin embargo, la naturaleza recalcitrante de ella y las dificultades encontradas para efectuar su despolimerización, aunada a su baja solubilidad con solventes orgánicos comunes, resultan en procesos de conversión que emplean condiciones extremas de temperatura, presión y acidez (Hicks, 2011). Los líquidos iónicos (LIs) son solventes ventajosos para la conversión de lignina a producto de valor agregado debido a su facilidad para disolverla. En este trabajo se estudió la interacción de nueve diferentes LIs, formados entre los cationes [EMIM⁺], [BMIM⁺] y [HMIM⁺] y los aniones [BF₄⁻], [OAc⁻] y [Cl⁻], cuyo uso se ha reportado en el pretratamiento industrial de ligninacelulosa (Fort, 2007) y los dímeros de lignina derivados del alcohol coniferílico (una de las unidades básicas de la lignina), los cuales contienen el característico enlace β -O-4 del biopolímero. Se realizaron cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO) con el programa Materials Studio (BIOVIA, Dassault Systèmes, 2017), variando las condiciones de presión y temperatura con los ensambles micro canónicos NVE y NVT. Los resultados obtenidos con los ensambles NVE y NVT muestran, que para algunos LIs la interacción es favorable y para otros hay una gran desestabilización de la interacción Lignina-LI.

Palabras clave: Biomasa, Lignina, Combustibles, Biopolímero, Ensamblados

Molecular interaction between ionic liquids with lignin dimers

Abstract: Biomass is an alternative to using fossil fuels. It is made up mainly of agricultural and forestry residues. The main components of biomass are cellulose, hemicellulose, and lignocellulose (Li, 2015). Due to the structure of lignin and its chemical properties, chemical products based on aromatic compounds and fuels can be obtained (Sangha, 2012). However, its recalcitrant nature and the difficulties encountered in effecting depolymerization, coupled with its low solubility with common organic solvents, result in conversion processes that use extreme conditions of temperature, pressure and acidity (Hicks, 2011). Ionic liquids (ILs) are advantageous solvents for the conversion of lignin to a value-added product due to their ease of dissolving it. In this work we studied the interaction of nine different ILs, formed between the [EMIM⁺], [BMIM⁺] and [HMIM⁺] and the anions [BF₄⁻], [OAc⁻] and [Cl⁻], whose use has been reported in the industrial pretreatment of lignocellulose (For, 2007), and lignin dimers derived from coniferyl alcohol (one of the basic units of lignin), which contain the characteristic β -O-4 bond of the biopolymer. Born-Oppenheimer (DMBO) quantum molecular dynamics calculations were performed with the BIOVIA 2016 Materials Studio program (BIOVIA, Dassault Systèmes, 2017), varying the pressure and temperature conditions with the micro canonical assemblies NVE and NVT. The results obtained with the NVE and NVT assemblies show that for some ILs the interaction is favorable and for others there is a great destabilization of the Lignin-IL interaction.

Keywords: Biomass; Lignin; Fuel; Biopolymer; Ensembles

Introducción

La utilización industrial de la biomasa se centra en el uso de desechos agrícolas y silvícolas, donde también involucra desechos industriales y municipales, por lo que la biomasa se puede utilizar como fuente de energía (Huber, 2008; Michaelides, 2012). La biomasa es una materia prima importante para la producción de biocombustibles y productos químicos con valor agregado (Zakzeski, 2010). No obstante, en México, la biomasa solo contribuye con el 4.2% del total de la energía primaria de acuerdo a la Secretaría de Energía (ARCONEL, 2016), mientras que en el resto del mundo aproximadamente el 10% del consumo anual de energía primaria se debe a esta fuente. El Consejo Mundial de Energía (WEC, por siglas en inglés) espera que para el año 2050 el uso de la biomasa se duplique tanto en el sector industrial como en la generación eléctrica para consumo doméstico o residencial (Villamar, 2015). En los últimos años, el interés en la conversión de la biomasa se ha incrementado tanto en la industria, como en la academia, debido a la necesidad de utilizar fuentes energéticas no dependientes del petróleo, a través de la producción de energía proveniente de la

biomasa, preservando de esta forma la competitividad de la industria interna de los países, a nivel de química verde (Gallezot, 2012). La industria energética sigue siendo el sector económico más importante para el desarrollo de cada país, pero las dificultades, tanto tecnológicas para obtener combustibles de origen fósil, así como su impacto al medio ambiente han dado pie al empleo de energías alternas, o renovables. Esto último, es un claro ejemplo de la aplicación de la química verde, para la elaboración de biocombustibles y productos químicos a partir de materiales biorenovables. [1] Cabe señalar que la lignina, la hemicelulosa y la celulosa son los constituyentes de mayor proporción de la estructura de la biomasa (Chakar, 2004), los cuales representan alrededor de 20% y 40% de su composición, respectivamente. Estos dos últimos componentes son biopolímeros constituidos por azúcares con enlaces glucosídicos en los carbonos C5 y C6 (Li, 2015), además de que a lignina es uno de los principales componentes de los materiales lignocelulósicos o biomasa lignocelulósica. En comparación con la hemicelulosa y la celulosa, la lignina es un biopolímero amorfo tridimensional que se compone de estructuras de fenil-propeno metoxilado (Chakar, 2004). En la pared celular de las plantas, la lignina se incorpora entre los espacios vacíos de la celulosa y hemicelulosa, actuando como una resina que mantiene una estructura rígida de lignocelulos (Zakzeski, 2010). La estructura de la lignina se construye a partir de bloques (Parthasarathi, 2011).

Por otra parte, no obstante, el conocimiento experimental obtenido por espectroscopia acoplada con reacciones de óxido-reducción, ozonación, degradación fotoquímica, análisis gravimétrico y estudios computacionales recopilados hasta la fecha, no se ha logrado elucidar con exactitud la estructura de la lignina, menos aún la concerniente a protolignina, conocida como lignina nativa (Zakzeski, 2010). La Figura 1 muestra una estructura de lignina reportada en la literatura.

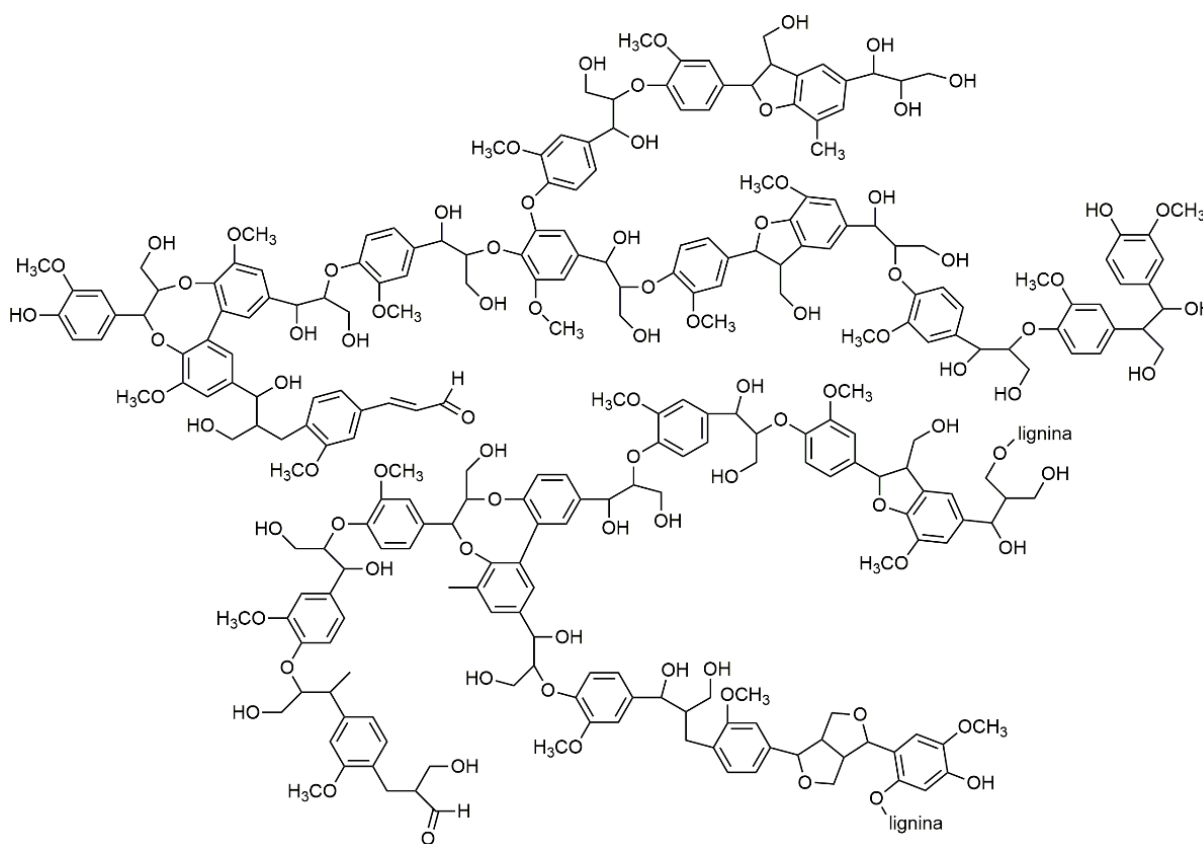


Figura 1. Estructura de lignina reportada en la literatura.

Hoy en día, es ampliamente aceptada la ruta biosintética de la lignina a través de tres tipos de unidades de fenilpropano, que sirven como bloques de construcción, también conocidas como monolignoles (Chakar, 2004). Como se muestra en la Figura 2, estas unidades son estructuras de tres alcoholes, conocidos como alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico.

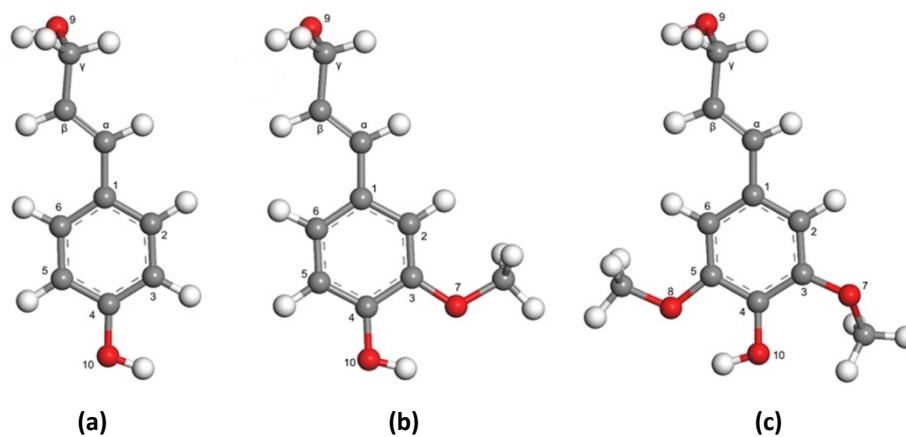


Figura 2. Representación esquemática de los monolignoles o monómeros de lignina: (a) alcohol p-cumarílico; (b) alcohol coniferílico; (c) alcohol sinapílico.

Los monolignoles antes mencionados generan diferentes dímeros, que se muestra en la Figura 3. Cada uno de estos dímeros presentan estructuras diferentes y enlaces característicos, del tipo C5-C5 y C β -C5, C5-O-C4, C β -C β , C β -O-C4 y C α -O-4, siendo el enlace C β -O-C4 o mejor conocido como β -O-4, el enlace más abundante en la lignina (Miodrag Belosevic, 2014).

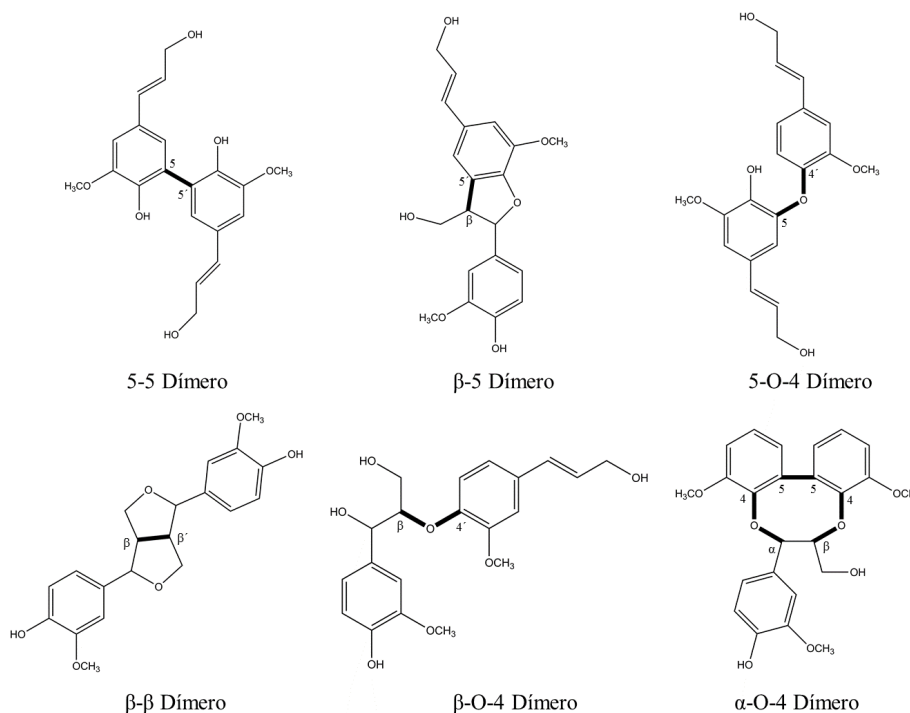


Figura 3. Estructuras de los dímeros de lignina que provienen del alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico.

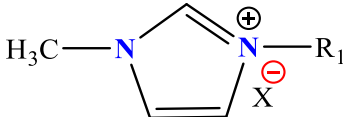
El proceso de despolimerización de la lignina aún no está definido en su totalidad. Actualmente, existen dos rutas de reacción propuestas: una de ellas es el acoplamiento aleatorio-combinatorio, llevado a cabo por radicales libres de los monolignoles y el otro es la síntesis dirigida por proteínas, lignina (Miodrag Belosevic, 2014). El mecanismo por radicales libres, tiene como intermediarios productos de dimerización de monolignoles denominados dilignoles, o sencillamente dímeros. Además, la conversión de lignina a productos de valor se lleva a cabo a través de distintos procesos enfocados en la reactividad, ruptura y formación de enlaces entre los monolignoles, como se muestra en la Figura 2. Los principales procesos para la transformación de la lignina son: la oxidación con catalizadores metálicos y con ácidos/bases orgánicos, la pirólisis sobre zeolitas, la gasificación utilizando sales metálicas y la reducción a través de un hidropesamiento. Estos procesos generan productos tales como fenoles, ceto-ácidos, di-ácidos aromáticos,

quinonas, ciclohexanos, aditivos para combustibles, metano, etano y propano, así como diversos alcoholes y olefinas (Li, 2015). Estudiar la reactividad de los enlaces tipo 5-5 y β -5, 5-O-4, β - β , β -O-4 y α -O-4 de los dímeros de lignina y las interacciones entre ellos o con otros componentes de la biomasa lignocelulósica, es de suma importancia para el desarrollo de procesos eficientes en la conversión de este biopolímero a nivel experimental.

Por otra parte, se sabe que la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una herramienta útil en la caracterización electrónica y estructural de diferentes sistemas, en este caso de la lignina y demás materiales lignocelulósicos (Parthasarathi, 2011), con la que se puede determinar índices de reactividad que nos permita entender la labilidad para la ruptura del enlace β -O-4 y β - β en cadenas lineales del biopolímero de lignina, así como del enlace α -O-4 y 5-O-4 que participan en el entrecruzamiento del proceso de crecimiento de este polímero, (Karhunen, 1995a; Karhunen, 1995b) y en la interacción lignina-celulosa. Aunado a esto, un estudio del efecto del solvente en las estructuras aisladas de monómeros y dímeros de lignina, nos ayudará a entender la reactividad, estabilidad y posible disgregación de la lignina en celulosa, utilizando líquidos iónicos (LIs). Las interacciones intermoleculares a través de los enlaces β -O-4, β - β , α -O-4 y 5-O-4, entre los bloques primarios de lignina y estos con la celulosa, son un punto importante en el análisis de la biomasa lignocelulósica, ya que predominan en el acomodo tridimensional del polímero.

A través de las conformaciones más estables de cada estructura, se determinará el sitio más reactivo de estos sistemas, en el cual se pueden romper o formar nuevos enlaces químicos. Con el efecto solvente se modificará la reactividad de la lignina, favoreciendo las interacciones intermoleculares en su interacción con LIs diseñados para la solubilidad de la lignina. Entre los disolventes considerados en este trabajo están los LIs derivados del catión del anillo imidazolio, cuyo uso ha sido reportado en el tratamiento y disolución de biomasa lignocelulósica y lignina. Para evaluar el efecto de la longitud del sustituyente alquílico en el anillo imidazolio, se considerarán cadenas de dos, cuatro y seis carbonos. Para evaluar el efecto del anión en las propiedades del LI, los cationes serán combinados con los aniones $[\text{Cl}^-]$, $[\text{BF}_4^-]$ y $[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$ cuyo uso se ha reportado en el pretratamiento industrial de ligninacelulosa. La Tabla 1, muestra los LIs considerados en este trabajo, con base a la literatura (Parthasarathi, 2011; Hicks, 2011; Fort, 2007). El objetivo general de este trabajo es estudiar la reactividad de los tres monómeros, seis dímeros representativos de la lignina y la interacción Lignina-LIs, mediante sus propiedades electrónicas y estructurales, para entender de una manera más adecuada el proceso de despolimeración de la lignina.

Tabla 1. Líquidos iónicos propuestos para disolver a la lignina.

Líquidos Iónicos			
			
Donde: $X^- = [\text{Cl}^-], [\text{BF}_4^-], [\text{CH}_3\text{COOH}^-]$			
R_1	Anión (X^-)	Nombre	Abreviación
C_2H_5	$[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$	Acetato de 1-etil-3-metilimidazol	$[\text{EMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$
C_4H_{10}	$[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$	Acetato de 1-butil-3-metilimidazol	$[\text{BMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$
C_6H_{14}	$[\text{CH}_3\text{COOH}^-]$	Acetato de 1-hexil-3-metilimidazol	$[\text{HMIM}^+][\text{CH}_3\text{COOH}^-]$
C_2H_5	$[\text{Cl}^-]$	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazol	$[\text{EMIM}^+][\text{Cl}^-]$
C_4H_{10}	$[\text{Cl}^-]$	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazol	$[\text{BMIM}^+][\text{Cl}^-]$
C_6H_{14}	$[\text{Cl}^-]$	Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazol	$[\text{HMIM}^+][\text{Cl}^-]$
C_2H_5	$[\text{BF}_4^-]$	Tetrafluoroborato de 1-metil-3-metilimidazol	$[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]$
C_4H_{10}	$[\text{BF}_4^-]$	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol	$[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]$
C_6H_{14}	$[\text{BF}_4^-]$	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazol	$[\text{HMIM}^+][\text{BF}_4^-]$

Materiales y Métodos

Con el software Materials Studio 2017, se construyeron las estructuras de los tres monolignoles, los dímeros y los LIs correspondientes. Esas estructuras se optimizaron utilizando el funcional de gradiente generalizado GGA y de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof, PBE (Perdew, 1996), considerando todos los electrones y bases numéricas doblemente polarizadas (DND), incorporando una corrección para la correlación electrónica, tomando en cuenta fuerzas débiles o de gran alcance conocidas como de fuerzas de dispersión o van der Waals. Esta corrección semiempírica es la aproximación TS, Tkatchenko- Scheffler (Tkatchenko, 2009), incluido en el código computacional DMol³ del software Materials Studio. Para los monómeros, los cálculos se realizaron con espín restringido en capa cerrada y utilizando criterios de simetría para agilizar el proceso. La evaluación del estado basal para cada sistema se llevó a cabo utilizando una malla fina en el cálculo, mientras que para los radicales libres se utilizó la opción de espín no-restringido de capa abierta. Para el cálculo de efecto solvente se consideró el modelo COSMO (CONductor-like Screening MOdel) (Klamt, 1995), donde para describir la interacción de los monómeros y dímeros con los solventes considerados, se consideran las constantes dieléctricas ξ de 78.54 del agua y de 37.50 del acetonitrilo. El análisis poblacional de carga y ocupación electrónica se llevó a cabo utilizando el método de Mulliken (Montgomery, 1999). Un estudio detallado a nivel fundamental de esas interacciones Lignina-LIs puede elucidar la reactividad de la estructura en bloques de estos sistemas. De igual manera, los orbitales HOMO, LUMO, el gap electrónico $\Delta H-L$ y el análisis poblacional de carga de los átomos, podría explicar y generar un conocimiento más adecuado sobre la estructura de la lignina, su disgregación sobre la celulosa y su conversión a productos de valor agregado. Para una mejor descripción del potencial electrostático de los LIs, se consideró el funcional M06-2X/6-311++G**, (Zhao & Truhlar, 2008a; Zhao, & Truhlar, 2008b; Zhao & Truhlar, 2011). Con esta metodología se puede alcanzar el objetivo general de este trabajo, estudiando la reactividad de los tres monómeros, seis dímeros representativos de la lignina con los LIs, diseñados para la solubilidad de la lignina, mediante sus propiedades electrónicas y estructurales.

Resultados y Discusión

Los resultados de optimización de geometría de los monómeros se muestran en la Figuras 4, en la Figura 5 se presenta el posible mecanismo de formación de radicales libres. En la Figura 6 se presenta las estructuras optimizadas de los radicales libres, en la Figura 7 se muestran las estructuras optimizadas de los dímeros de lignina. La Figura 8 y la Figura 9 presentan los OM de los monómeros y dímeros de lignina. Las Figuras 10 y 11, presentan las barreras de rotación de los dímeros THREO y ERYTHRO de lignina, mientras que la Figura 12 despliega el análisis NBO y el potencial electrostático de los LIs. En la Tabla 2, se presentan los valores del gap electrónico $\Delta H-L$ de los sistemas estudiados y la Tabla 3, despliega los parámetros termodinámicos determinados para los monómeros y dímeros de lignina, mientras que la Tabla 4 muestran los valores de conversión de lignina con LIs, obtenidos de manera experimental.

Geometrías optimizadas de los monolignoles de lignina

Las estructuras optimizadas de los monómeros de lignina desplegadas en la Figura 4 muestran una estructura plana, lo que cambia es la orientación del grupo metoxi (CH₃-O-), en el ácido coniferílico (un grupo metoxi) y en el ácido sinapílico (dos grupos metoxi), lo cual favorece las interacciones tipo puente de hidrógeno con el grupo OH del alcohol *para*-cumarílico y alcohol coniferílico.

Como se puede observar en la Figura 4a, en el alcohol *para*-cumarílico hay una interacción de 2.29 Å entre el H del OH y un H del anillo bencénico, en la Figura 4b se presenta una interacción de 2.09 Å entre el H del OH y el átomo de O del grupo metoxi del alcohol coniferílico, mientras que en la Figura 4c se muestran dos distancias de interacción, una de 2.39 Å entre el H del OH y otra interacción de 2.03 Å entre un H de del OH y un O del otro grupo metoxi, en el alcohol sinapílico. Estas interacciones de enlaces por puente de hidrógeno favorecen la estabilidad de estas estructuras.

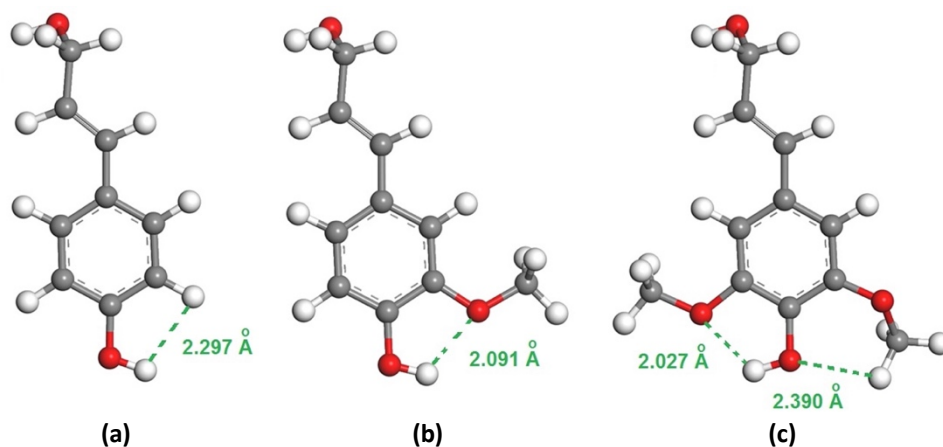


Figura 4. Estructuras optimizadas a nivel PBE/DNP de los monómeros o monolignoles de lignina: (a) alcohol *para*-cumarílico; (b) alcohol coniferílico; (c) alcohol sinapílico.

Radicales libres involucrados en el mecanismo de polimerización de la lignina

La despolimerización de la lignina puede seguir un mecanismo por radicales que se muestra en la Figura 5, el cual favorece la formación de seis radicales libres donde el electrón desapareado en la estructura del alcohol coniferílico, se encuentra deslocalizado en diferente posición del anillo aromático y de la cadena alquímica. Las estructuras optimizadas de los diferentes radicales libres se muestran en la Figura 6.

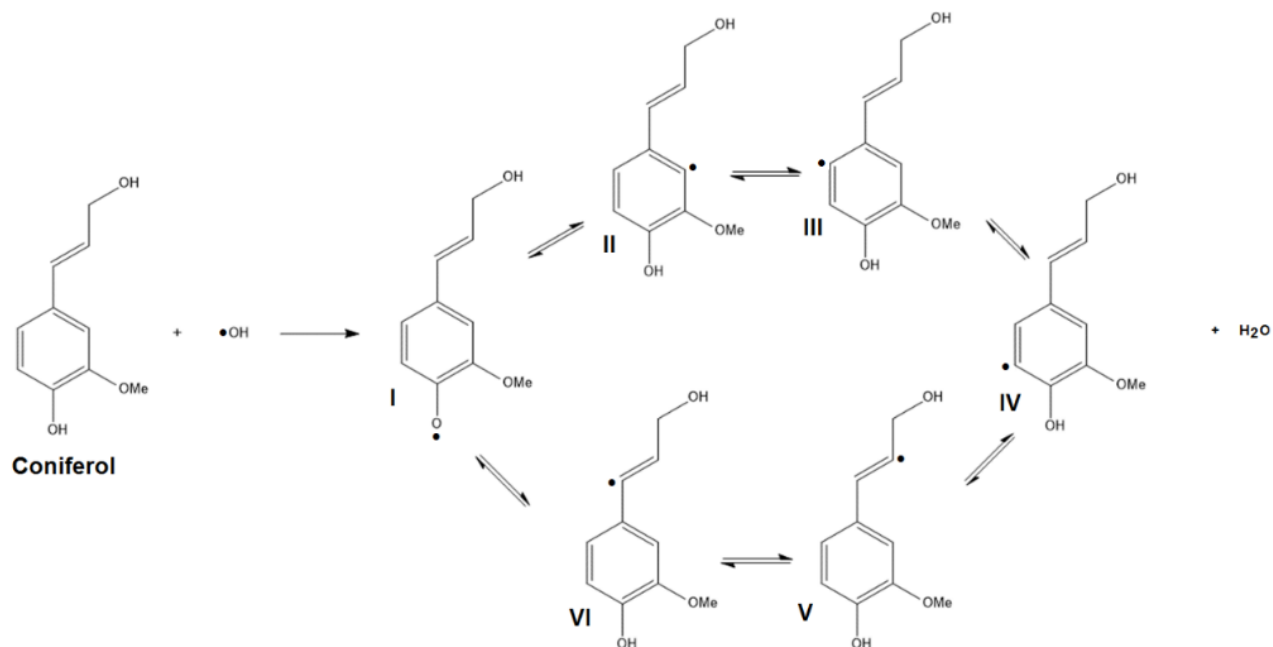


Figura 5. Esquema de un posible mecanismo de radicales libres para formar diferentes dímeros de lignina.

Como se puede observar en la Figura 6, la distancia de interacción entre el H del OH y el O del grupo metoxi en los radicales libre obtenidos a partir del ácido coniferílico o coniferol va de 2.07 Å a 2.15 Å, que contrasta con el valor de 2.09 Å del ácido coniferílico aislado (Figura 4). Este alargamiento o reducción de esta interacción, se debe a la nube electrónica del electrón desapareado que se puede deslocalizar en toda la estructura del alcohol coniferílico. Todas las estructuras optimizadas de los radicales libres presentan una geometría plana, favorecida por la deslocalización del electrón desapareado. Una vez más se muestra la presencia de enlaces por puentes de hidrogeno que favorecen la estabilidad de las estructuras.

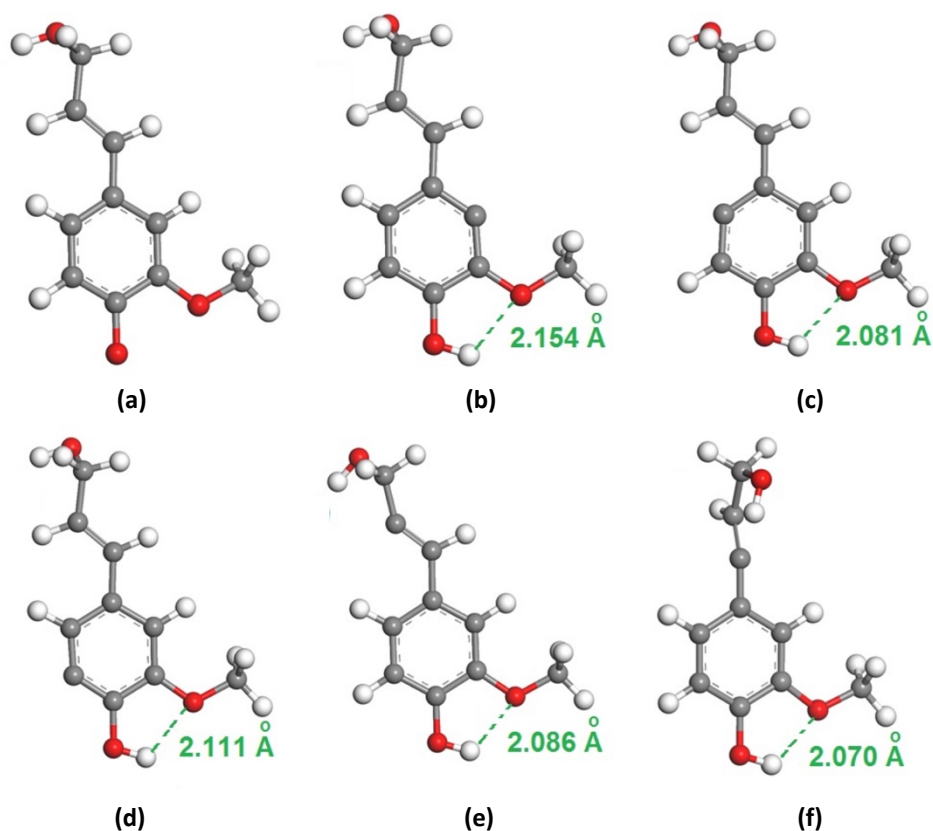


Figura 6. Estructuras optimizadas a nivel PBE/DNP de los diferentes radicales libres para formar diferentes dímeros de lignina: (a) Radical I; (b) Radical II; (c) Radical III; (d) Radical IV; (e) Radical V; (f) Radical VI.

Por otra parte, la estructura molecular de los dímeros correspondientes, genera una estructura perpendicular al unirse dos monómeros, como se muestra en la Figura 7, generando así un menor efecto estérico que estabiliza las estructuras; a pesar de esto, se mantiene la orientación de la terminación $-OH$, por donde se incrementará la cadena polimérica, para formar un trímero, tetrámero, etc, hasta la formación del biopolímero de lignina. En este trabajo, los dímeros $\beta-O-4$ (Threo) y $\beta-O-4$ (Erythro), son los que se discutirán con más detalle a través de las barreras de energía de rotación. Como se observa en la Figura 7, la estructura del dímero 5-5 se forma a través del enlace entre los C5 de cada monómero; la estructura del dímero $\beta-5$ se forma a través del enlace entre el C β de un monómero y el C5 del otro monómero; la estructura del dímero 5-O-4 se forma a través del enlace puente entre el C5, el O y el C4 del otro monómero; la estructura del dímero $\beta-\beta$ se forma a través del enlace entre el C β de un monómero y el C β del otro monómero; la estructura del dímero $\beta-O-4$ se forma a través del enlace puente entre el C β , el O de un monómero y el C4 del otro monómero; la estructura del dímero $\alpha-O-4$ se forma a través del enlace puente entre el C α , el O de un monómero y el C4 del otro monómero. La estructura de todos los dímeros se favorece a través de una interacción perpendicular, manteniéndose la planaridad de cada dímero.

OM frontera de los monómeros y dímeros de lignina brecha energética

Para describir la reactividad de los monómeros y dímeros de lignina, se calcularon orbitales moleculares, el más alto ocupado (OM HOMO) y el más bajo desocupado (OM LUMO), así como el gap electrónico o brecha energética entre estos orbitales Δ_{H-L} . La forma de los OM HOMO y LUMO de los monolinoles se presenta en la Figura 8 y la de los dímeros, en la Figura 9, mientras que los valores del gap electrónico Δ_{H-L} sin solvente y con solvente se muestran en la Tabla 2.

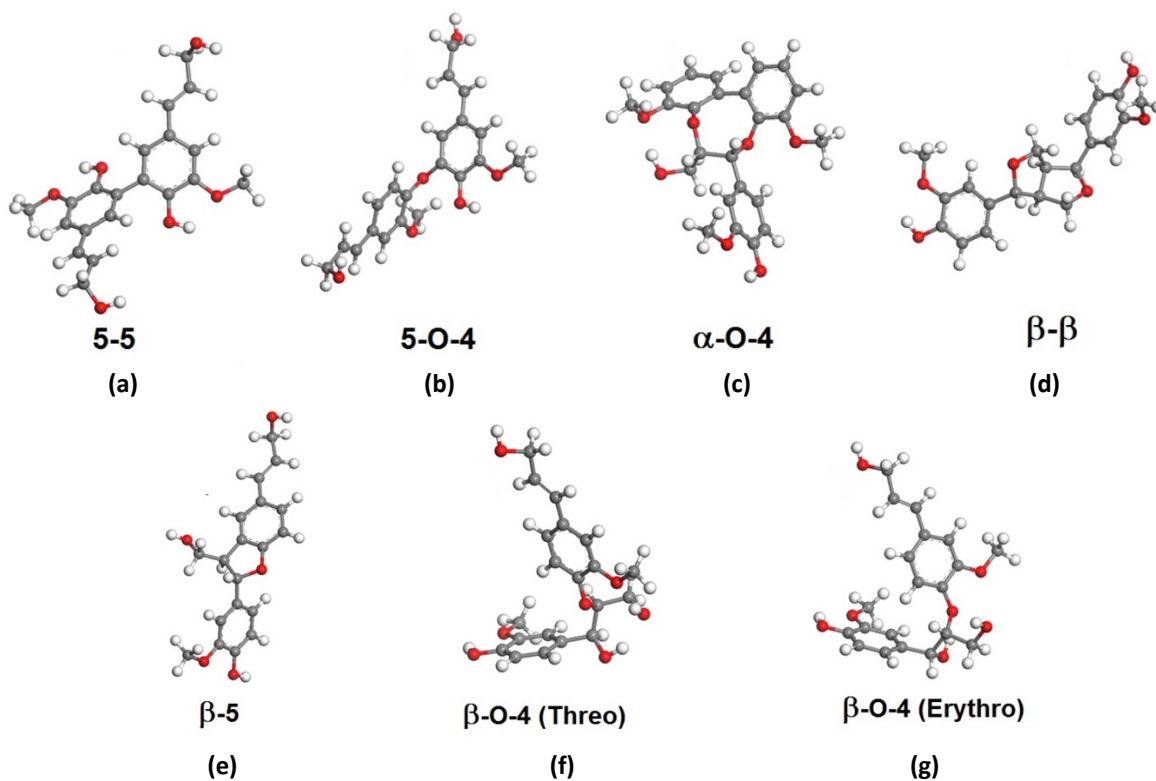


Figura 7. Estructuras optimizadas a nivel PBE/DNP de los dímeros más estables de la lignina: (a) dímero 5-5; (b) dímero 5-O-4; (c) dímero α -O-4; (d) dímero β - β ; (e) dímero β -5; (f) dímero β -O-4 (Threo); (g) dímero β -O-4 (Erythro).

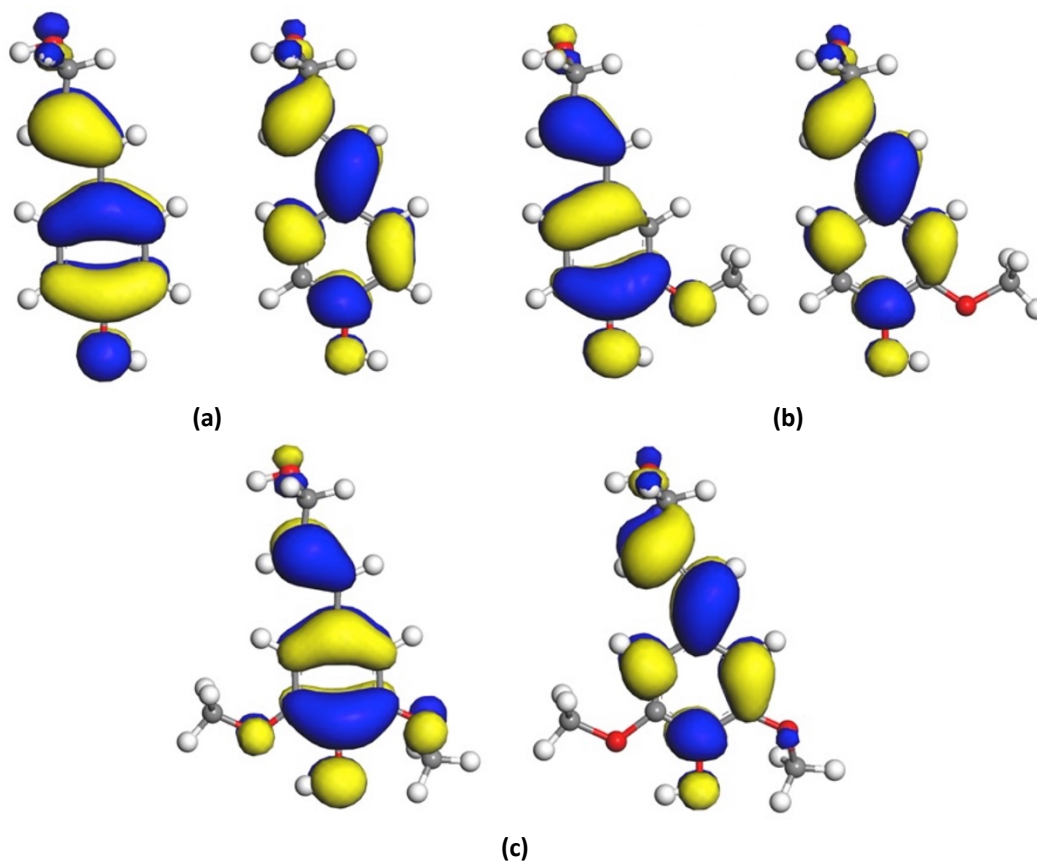


Figura 8. OM frontera de los monolignoles de lignina: (a) OM, H-L del alcohol p-cumarílico; (b) OM, H-L del alcohol coniferílico; (c) OM, H-L del alcohol sinapílico.

En la Figura 8a y 8b el OM HOMO y el OM LUMO se encuentran deslocalizado de manera simétrica en el núcleo aromático y sobre átomo de O del grupo -OH terminal de alcohol p-cumarílico y en el alcohol coniferílico, mientras que el OM HOMO y el OM LUMO se encuentran deslocalizados de manera simétrica en el núcleo aromático, en el O del grupo -OH y en los átomos de O de los grupos metoxi, Figura 8c. Un comportamiento diferente se observa en los OM HOMO y LUMO de los dímeros, como se muestra en la Figura 9. En el dímero 5-5, los OM HOMO y LUMO, se encuentran deslocalizados en toda la estructura del dímero; en el dímero 5-O-4 el OM HOMO se deslocaliza en toda la estructura, mientras que el OM LUMO sólo en los monómeros de este dímero, lo mismo sucede en los dímeros α -O-4, β - β , β -5 y β -O-4 (Threo), mientras que el dímero β -O-4 (Erythro) el OM HOMO se deslocaliza en toda la estructura y el OM LUMO solo en una unidad monomérica de este dímero.

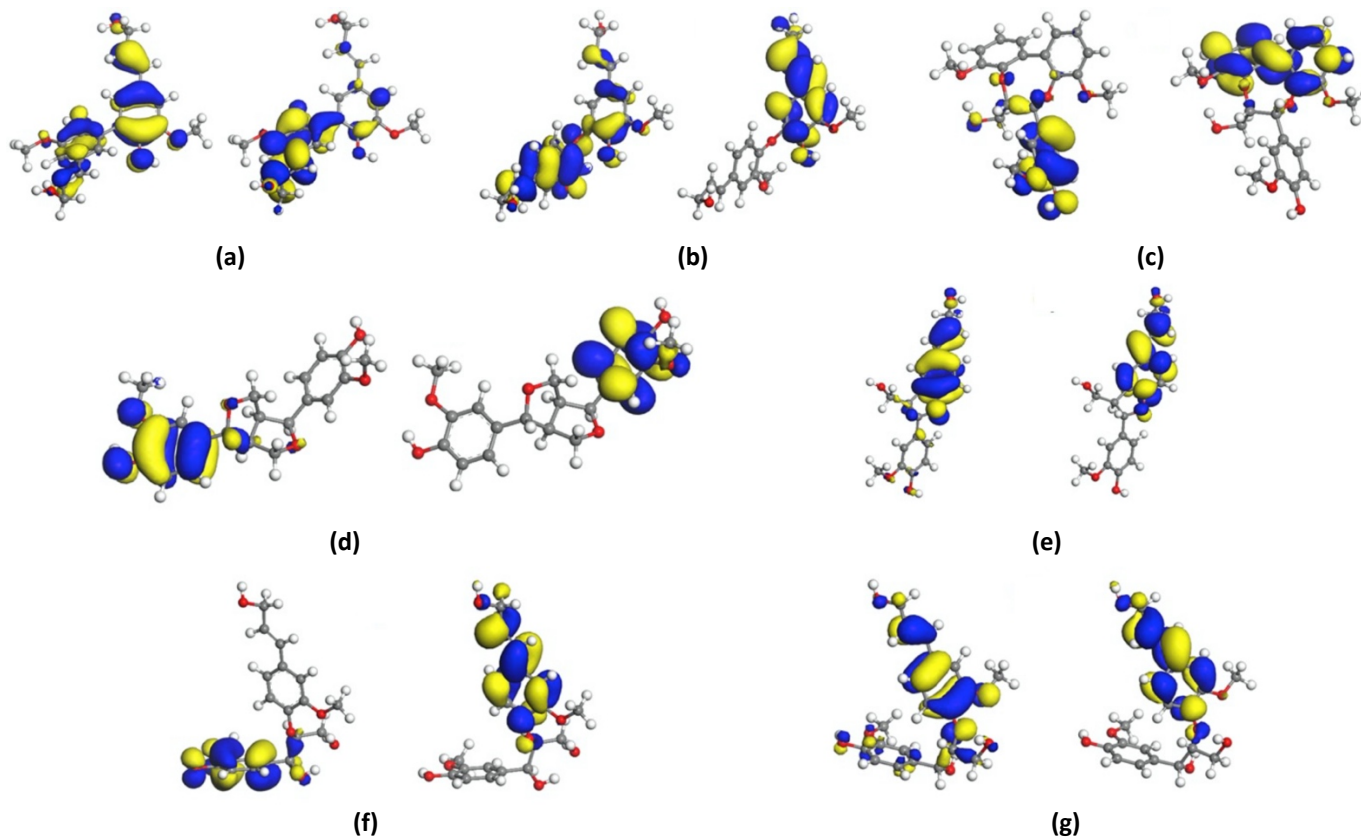


Figura 9. OM frontera de los dímeros correspondientes de lignina: (a) OM, H-L del dímero 5-5; (b) OM, H-L del dímero 5-O-4; (c) OM, H-L del dímero α -O-4; (d) OM, H-L del dímero β - β ; (e) OM, H-L dímero β -5; (f) OM, H-L del dímero β -O-4 (Threo); (g) OM, H-L del dímero β -O-4 (Erythro).

Barrera energética rotacional de los dímeros β -O-4 (Threo) y β -O-4 (Erythro) de lignina

La Figura 10 muestra la barrera energética rotacional del dímero β -O-4 (Threo) y la Figura 11 la barrera energética rotacional del dímero del dímero β -O-4 (Erythro). Para determinar la barrera de rotación en los dímeros β -O-4 (Threo) y β -O-4 (Erythro), hemos variado el ángulo diedro (D), entre el anillo aromático el grupo metoxi (CH₃-O), D=C5C13C14O15 cada 30° grados desde 0° hasta 180°, encontrando estructuras de mínima energía más estables que las reportadas hasta el momento.

Como se puede observar en las Figuras 10 y 11 las barreras de rotación muestran que para el dímero β -O-4 (Threo) hemos encontrado una estructura de mínima energía de -20 kcal/mol a un ángulo D=180° y para el dímero β -O-4 (Erythro) hemos encontrado otra estructura de mínima energía de -10 kcal/mol a un ángulo D=300°, que no se han reportado en la literatura.

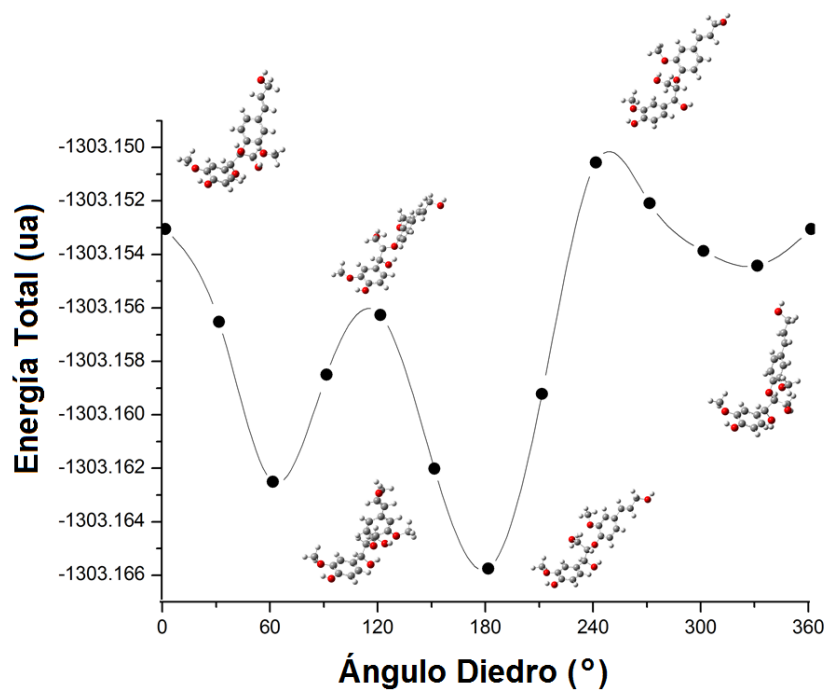


Figura 10. Barrera energética rotacional del dímero β -O-4 (Threo).

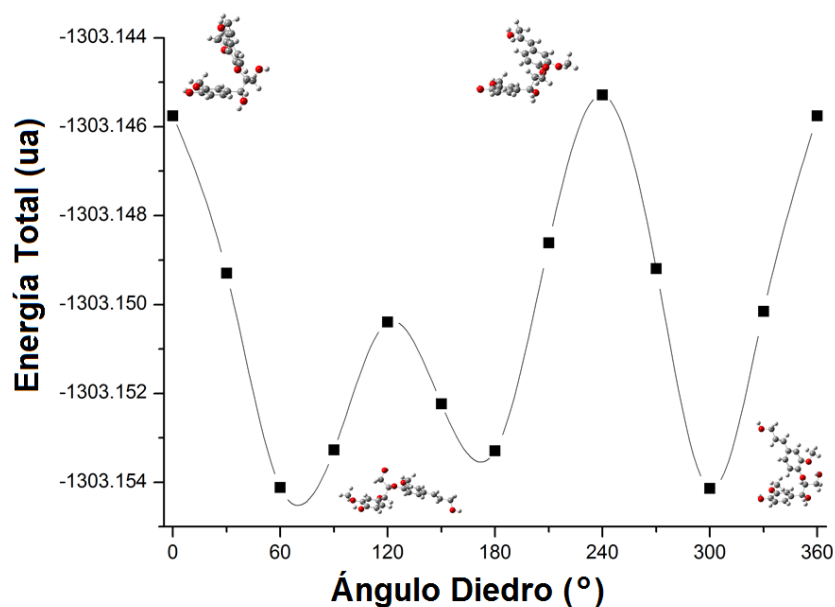


Figura 11. Barrera energética rotacional del dímero β -O-4 (Erythro).

Gap electrónico de los monómeros y dímeros de lignina

En la Tabla 2, muestra que el gap electrónico Δ_{H-L} de los monómeros se mantiene constante en todos los casos, así el alcohol cumarílico presenta un gap de 3.38 eV, mientras que el gap del alcohol sinapílico es de 3.20 eV y el del alcohol coniferílico es 3.21 eV. El gap electrónico de los dímeros β -5, β - β , α -O-4 aumenta a valores de 3.24 eV, 3.90 eV y 3.40 eV, mientras que el gap electrónico de los dímeros 5,5, 5-O-4 y β -O-4, disminuyen ligeramente a valores de 3.12 eV, 3.16 eV y 3.22 eV, respectivamente. Esto indica, que los dímeros 5,5, 5-O-4 y β -O-4, son los más reactivos, por lo que son buenos candidatos para interactuar con los LI. Por otra parte, se puede observar, que la presencia de solvente no afecta los valores energéticos calculados. Las diferencias más grandes las presentan los dímeros 5-5, β - β , 5-O-4 y β -

O-4, en los cuales el cambio a un medio más polar genera una disminución en la reactividad al aumentar el gap electrónico.

Tabla 2. Brecha energética Δ_{H-L} de los monómeros y dímeros de lignina.

Mono/Dímero	Gap electrónico Δ_{H-L} (eV)			Mono/Dímero	Gap electrónico Δ_{H-L} (eV)		
	Sin solvente	Acetonitrilo	Agua		Sin solvente	Acetonitrilo	Agua
A. p-Cumarílico	3.38	3.38	3.38	A. Coniferílico	3.19	3.21	3.21
A. Sinapílico	3.17	3.20	3.20	Dímero 5-5	3.06	3.12	3.12
Dímero β -5	3.24	3.24	3.24	Dímero 5-O-4	3.03	3.16	3.16
Dímero β - β	3.86	3.96	3.96	Dímero β -O-4	3.17	3.22	3.23
Dímero α -O-4	3.34	3.43	3.44				

Energía electrostática y parámetros termodinámicos de lignina

La Tabla 3 se muestra la energía electrostática obtenida a partir del cálculo de efecto solvente, donde el solvente aumenta de manera importante la energía de los monómeros, y de manera similar ocurre en los dímeros. Esto indica que la energía electrostática contribuye de manera importante en la energía de interacción de los monómeros y dímeros. La importancia de la contribución de la energía electrostática ya se había observado para otros sistemas en un trabajo reportado anteriormente por nuestro grupo, (Hernandez-Trujillo, 2007). A partir de la información obtenida de la optimización de geometría y energía electrostática hemos seleccionamos el dímero β -O-4 para realizar un análisis de frecuencias y obtener parámetros termodinámicos, la energía libre de Gibbs ΔG y la entalpía ΔH del sistema, debido a que presenta la tendencia a una menor energía electrostática en los tres tipos de cálculo, sin solvente y con solvente. El monómero elegido para el análisis termodinámico fue el alcohol coniferílico, puesto que de éste proviene el dímero β -O-4. Para el análisis hemos considerado la energía libre y entalpía a dos distintas temperaturas, 298.15K y 300K.

Tabla 3. Parámetros termodinámicos, ΔH y ΔG Gibbs de los monómeros y dímeros de lignina.

A. Coniferílico				
Solvente	298.15K		300K	
	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
Sin solvente	-133.372	-99.623	-133.468	-99.414
Acetonitrilo	-133.025	-99.159	-133.121	-98.949
Agua	-133.025	-99.059	-133.121	-98.847
Dímero β-O-4				
Sin solvente	-271.871	-217.702	-272.028	-217.357
Acetonitrilo	-271.970	-217.800	-272.166	-217.463
Agua	-271.729	-217.999	-271.926	-217.665

La Tabla 3, muestra que no hay un cambio importante de la ΔH y ΔG , para todos los sistemas. En el alcohol coniferílico se presenta una tendencia a disminuir muy ligeramente sus parámetros ΔH y ΔG mientras la polaridad del medio aumenta. Un caso distinto se aprecia en el ΔG para el dímero en las dos temperaturas, los cuales aumentan ligeramente al incrementar la polaridad del medio, posiblemente debido a una mayor cantidad de grupos -OH. De cualquier forma, al ser variaciones tan pequeñas se espera que los sistemas aislados de monómeros y dímeros de lignina sean muy estables.

Por otra parte, experimentalmente se ha considerado una reacción de hidrólisis ácida asistida con líquidos iónicos para la conversión de lignina, aplicando la ecuación (1):

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{grs. de lignina} - \text{grs. de lignina seca}}{\text{grs. de lignina}} * 100 \quad (1)$$

donde los gramos de lignina corresponden a los gramos de lignina Kraft agregados para realizar la reacción de hidrólisis y que cumplen con la relación 1:10 lignina:LI; los gramos de lignina seca corresponden a los gramos de lignina obtenidos después del secado del residuo sólido obtenido durante la reacción de despolimerización; este dato se obtuvo restando el peso del papel filtro con la lignina seca y el peso del papel filtro limpio y seco antes de filtrar la lignina de la mezcla de reacción; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Porcentajes de conversión de lignina obtenidos durante la despolimerización ácida asistida con líquidos iónicos a diferentes temperaturas.

Líquido Iónico	% de conversión	
	T= 80 °C	T= 110 °C
[EMIM ⁺][Cl ⁻]	30.02	31.52
[EMIM ⁺][BF ₄ ⁻]	11.84	16.57
[EMIM ⁺][CH ₃ COOH ⁻]	26.23	30.16
[BMIM ⁺][Cl ⁻]	41.2	42.43
[BMIM ⁺][BF ₄ ⁻]	35.81	37.95
[BMIM ⁺][CH ₃ COOH ⁻]	36.49	38.67
[HMIM ⁺][Cl ⁻]	47.81	49.24
[HMIM ⁺][BF ₄ ⁻]	36.10	37.90
[HMIM ⁺][CH ₃ COOH ⁻]	37.65	39.15

En los porcentajes de conversión de lignina para ambas temperaturas se observa un efecto del anión en la eficiencia del líquido iónico para despolimerizar la lignina Kraft, la tendencia que rigue la eficiencia del LI es: [Cl⁻] > [CH₃COOH⁻] > [BF₄⁻], el anión con menor facilidad para despolimerizar la lignina es el ion [BF₄⁻] lo cual es congruente con los resultados obtenidos por Cox *et al.* 2011, quienes, establecieron que el efecto de coordinación es capaz de desestabilizar y generar productos intermediarios que faciliten la disociación de los enlaces tipo éter y resultan en la liberación de guayacil, por lo que los LIs que contienen aniones menos coordinados, como el [BF₄⁻], forman cantidades significativamente más altas de vinil-éter (VE) en lugar de etil-éter (EE), reduciendo su capacidad para despolimerizar la lignina. Los aniones desempeñan un papel clave a la hora de formar interacciones de tipo puente de hidrógeno, por lo que es posible que los mayores porcentajes de eficiencia presentes en el ion [Cl⁻] se deban a que los LIs con dicho ion son capaces de romper y formar más fácilmente interacciones de esta naturaleza química. Para dar una posible explicación a este resultado experimental, nos apoyamos los resultados teóricos del análisis de población de cargas tipo NBO y el potencial electrostático.

Análisis de población con cargas NBO y potencial electrostático.

El análisis de población con cargas NBO y potencial electrostático de los LIs nos explican las características inherentes de su naturaleza química. La Figura 12 muestra los resultados del análisis de cargas NBO, donde se observa que el C2 y el H2a del anillo imidazolio presenta la mayor carga positiva en el sistema, mientras que en el potencial electrostático la nube electrónica de los iones participantes interactúan en la región del C2 del anillo imidazolio debido a atracciones electrostáticas entre ambas especies neutralizando de esta manera la carga del LI, sin embargo, pese a esta interacción, el sistema conserva zonas con una densidad de carga positiva en los hidrógenos H4 y H5 del anillo imidazol y una mayor densidad de carga negativa en la región del anión que no está participando en la interacción catión-anión, siendo esta información de vital importancia para los fines de este trabajo. Las cargas electrostáticas descritas, favorece la ruptura de la interacción entre de LI-LIs y con ello promueven la despolimerización del lignina Kraft.

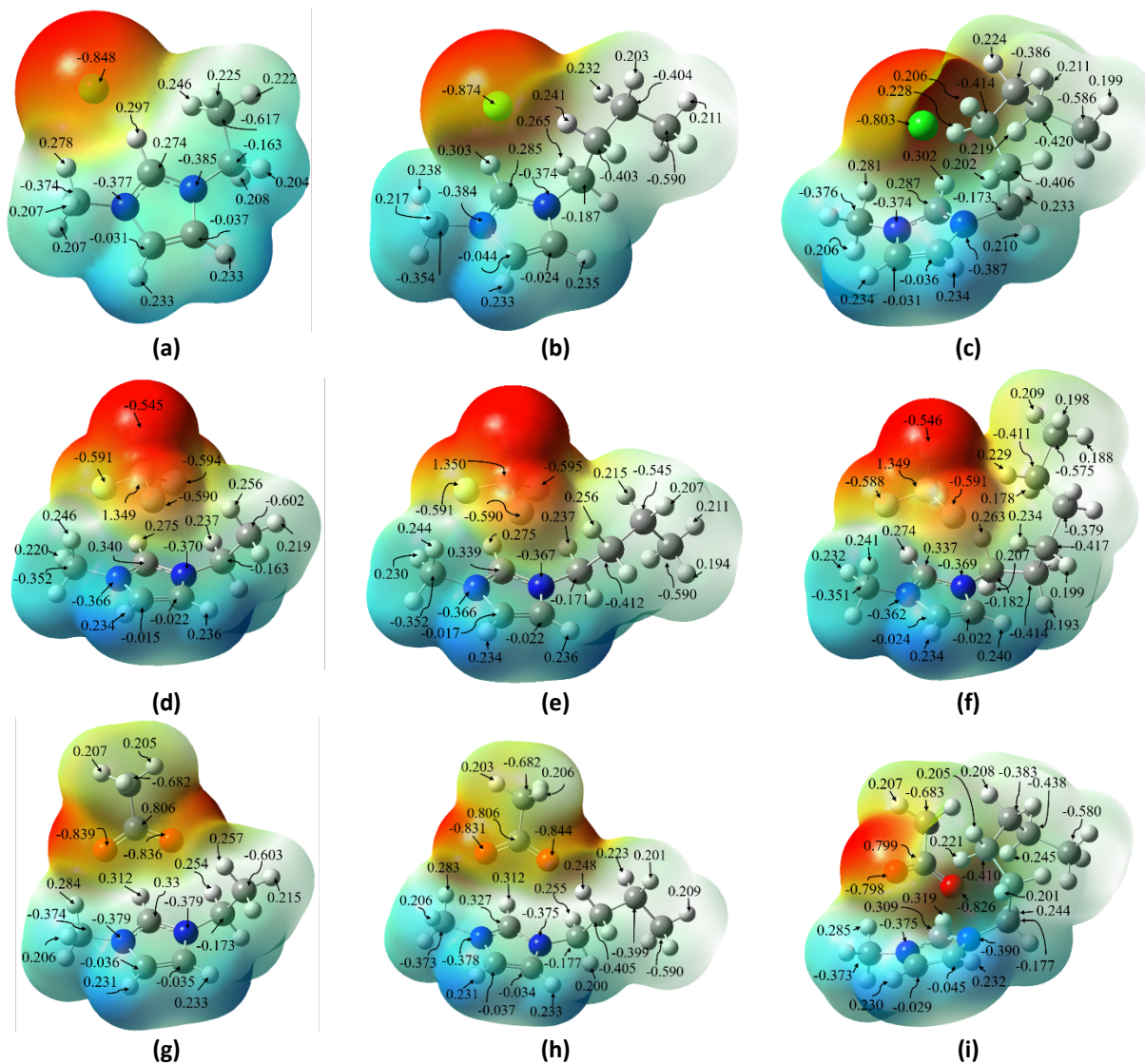


Figura 12. Potencial electrostático, con valor de isosuperficie de 0.0004 u.a., y análisis de cargas NBO de la estructura optimizada con el nivel MO6-2X/6-311++G** de los líquidos iónicos: (a) [EMIM+][Cl-], (b) [BMIM+][Cl-], (c) [HMIM+][Cl-], (d) [EMIM+][BF4-], (e) [BMIM+][BF4-], (f) [HMIM+][BF4-], (g) [EMIM+][CH3COOH-], (h) [BMIM+][CH3COOH-] y (i) [HMIM+][CH3COOH-].

Conclusiones

Los resultados obtenidos con modelación molecular aplicando teoría de funcionales de la densidad, para monómeros y dímeros de lignina, muestra que, los monómeros de lignina son reactivos, pero esta reactividad se incrementa en los dímeros correspondientes.

Además, se puede establecer que los dímeros β - β , α -O-4 β -O-4 son los más adecuados para interactuar consigo mismos y formar el biopolímero de lignina.

Los resultados de las barreras de rotación nos han permitido encontrar otros dímeros β -O-4 (Threo) y β -O-4 (Erythro) de lignina de mínima energía, diferentes a los reportados en la literatura.

Con los parámetros termodinámicos determinados teóricamente para el alcohol coniferílico y su correspondiente dímero β -O-4, se puede establecer que este sistema es muy estable y puede favorecer una interacción consigo mismo o con otros monómeros y dímeros, para entender el proceso de despolimerización de la lignina.

Las enorme distribución de cargas electrostáticas en los LIs estudiados, favorece la ruptura de la interacción entre de Lignina-LIs y con ello promueven la despolimerización del lignina Kraft, con lo cual se pueden obtener compuestos oxigenados de cadena alquílica más corta, así como compuesto aromáticos de un solo anillo aromático, como benceno, tolueno, xilenos (BTX).

Bibliografía

- ARCONEL, (2016). Balance Nacional de Energía Eléctrica.
- BIOVIA, Dassault Systèmes, Discovery Studio Modeling Environment, Release (2017), San Diego, USA.
- Chakar, F. S., and Ragauskas, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, in *Industrial Crops and Products*.
- Cox, B. J., Jia, S., Zhang, Z. C., and Ekerdt, J. G. (2011). Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids: Hammett acidity and anion effects. *Polym. Degrad. Stab.* 96(4), 426–431.
- Fort D., Remsing, R. C., Swatloski R. P., Moyna P., Moyna G., Rogers R. D. (2007). Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of Lignocellulosic materials with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chem.* 9, 63-72
- Gallezot, P. (2012). Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.* 41(4), 1538, 2012.
- Hernández-Trujillo, J., Martínez-Magadán, J. M., and García-Cruz, I. (2007). Molecular Characterization of *p*-Alkyl Phenol - *n*-Heptane Interactions and Their Implication as Asphaltene Dispersants. *Energy & Fuels*, 21(2), 1127–1132
- Hicks, J. C. (2011). Advances in C–O Bond Transformations in Lignin-Derived Compounds for Biofuels Production. *J. Phys.Chem. Lett.* 2(18), 2280-2287.
- Huber, G. W. (2008). Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries. Technical Report, OSTI Identifier: 1218335, USA.
- Karhunen, P., Rummakko, P., Sipil, J., Brunow, G., and Kilpelinen, I. (1995a). Dibenzodioxocins; a novel type of linkage in softwood lignins. *Tetrahedron Lett.* 36(1), 169–170
- Karhunen, P., Rummakko, P., Sipil, J., Brunow, G., and Kilpelinen, I. (1995b). The formation of dibenzodioxocin structures by oxidative coupling. A model reaction for lignin biosynthesis. *Tetrahedron Lett.* 36(25), 4501–4504
- Klamt, A. (1995). Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.* 99(7), 2224–2235.
- Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W., Zhang, T. (2015). Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chem.Rev.* 115, 11559-11624.
- Michaelides, E. E. S. (2012). *Green Energy and Technology: Alternative Energy Sources*. Department of Engineering. Springer. pp 455, USA
- Miodrag Belosevic, M. G. E. D. Z. S. J. R. B. (2014). Degradation of Alizarin Yellow R using UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Environ. Sci. Technol.* 33(2), 482–489.
- Montgomery, J. A., Frisch, M. J., Ochterski, J. W., and Petersson, G. A. (1999). A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* 110(6), 2822–282
- Parthasarathi, R., Romero, R. A., Redondo, A., and Gnanakaran, S. (2011). Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin. *J. Phys. Chem. Lett.* 2(20), 2660–2666
- Perdew, J., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77(18), 3865–3868.
- Tkatchenko, A., and Scheffler, M. (2009). Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.* 102(7), 073005.
- Sangha, A. K., Petridis, L., Smith, J. C.; Ziebell, A., Parks, J. M. (2012). Molecular simulation as a tool for studying lignin. *Env. Prog. Sust. Ener.* 31(1), 47-54.
- Villamar, J. M. (2015). LA biomasa en la transición energética de México.
- Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerijs, A. L., and Weckhuysen, B. M. (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* 110, 3552–3599.
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008a). Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 41(2), 157-167.
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008b). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241.-x
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2011). Applications and validations of the Minnesota density functionals. *Chemical Physics Letters*, 502(1-3), 1-13.